



anses

Valeurs limites d'exposition
en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure de cinq subs- tances de la directive (UE) n° 2022/431

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Novembre 2023

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 21 novembre 2023

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 5 substances listées en
annexe de la directive (UE) n° 2022/431 du Parlement européen et du Conseil
du 9 mars 2022 »**

*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.*

Afin de permettre la transposition de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) 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.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

Dans la mesure où, pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le RAC¹ et précédemment le SCOEL²), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

¹ RAC : Risk Assessment Committee

² SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par ces comités européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère chargé du travail 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) 2022/431 du Parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour quatorze agents chimiques. Lors du processus d'élaboration du texte européen, les amendements apportés par le Parlement et le Conseil ont modifié l'intitulé et le champ d'application initial de la directive aux substances cancérigènes et mutagènes pour l'étendre aux substances reprotoxiques.

Parmi ces 14 agents, 9 agents³ disposent déjà dans la réglementation française de valeurs contraignantes fixées par des décrets aux mêmes concentrations ou à des concentrations plus basses que celles de la directive. Les cinq autres agents disposent soit de VLEP indicatives (nitrobenzène et 1-méthyl-2-pyrrolidone), soit de VLEP non réglementaires établies par circulaires (acrylonitrile et composés du nickel), soit d'une VLEP réglementaire plus élevée que la VLEP établie par cette directive européenne (benzène).

Ainsi, dans le cadre du protocole d'accord relatif aux valeurs limites d'exposition professionnelle et valeurs limites biologiques (VLEP et VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique sur ces cinq substances au regard des VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2022/431 (Cf. Tableau 1). Compte tenu de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2022/431 n'a pas été réévaluée.

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise

Substance	N° CAS	VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431	
		VLEP-8h (mg.m ⁻³)	VLCT-15 min (mg.m ⁻³)
Benzène	71-43-2	0,66	-
Acrylonitrile	107-13-1	1	4
Composés du nickel	-	0,01 ^a 0,05 ^b	-
Nitrobenzène	98-95-3	1	-
1-Méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	40	80

^a Fraction alvéolaire, mesurée en tant que nickel.
^b Fraction inhalable, mesurée en tant que nickel.

³ Plomb inorganique et ses composés, N,N-diméthylacétamide, 2-méthoxyéthanol, acétate de 2-méthoxyéthyle, 2-éthoxyéthanol, acétate de 2 éthoxyéthyle, mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure), bisphénol A et monoxyde de carbone

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 relative à l'évaluation des méthodes de mesure au regard de VLEP établies dans le cadre de directives européennes relève du domaine de compétences du groupe de travail « Métrologie » (GT Métrologie).

L'expertise collective a été réalisée par le GT Métrologie entre le 09/09/2021 et le 09/05/2023, selon la méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur validée par les Comités d'experts spécialisés (CES) « Valeurs sanitaires de référence » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses, 2020).

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport d'expertise collective de mai 2023 intitulé « Evaluation des méthodes de mesure de cinq substances listées par la directive européenne (UE) 2022/431 ».

Ce rapport d'expertise collective a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance validés par le GT Métrologie. Le détail de la validation individuelle des rapports d'évaluation des méthodes de mesure par substance est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Dates de validation des rapports individuels par substance

Substance	N° CAS	Date de validation par le GT « Métrologie »
Benzène	71-43-2	14/03/2023
Acrylonitrile	107-13-1	03/02/2022
Composés du nickel	-	18/01/2023
Nitrobenzène	98-95-3	18/01/2023
1-Méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	18/01/2023

Le rapport d'expertise global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le GT Métrologie le 9 mai 2023.

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 <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

Description de la méthode scientifique

Un rapport d'évaluation des méthodes de mesure a été élaboré par substance et validé par le GT Métrologie.

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 performance indiquées notamment dans la norme NF EN 482 qui définit les exigences de performance des méthodes de mesure de concentration des agents chimiques dans l'air des lieux de travail et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologique (Anses, 2020). La liste des principales sources consultées est précisée dans ce rapport méthodologique.

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

- catégorie 1A : méthodes validées (l'ensemble des critères de performance sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : méthodes partiellement validées (les critères essentiels de performance sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités, ou bien la méthode nécessite des ajustements devant faire l'objet d'une validation) ;
- catégorie 3 : méthodes non recommandées car inadaptées (des critères essentiels de validation ne sont pas remplis)
- catégorie 3* : méthodes non recommandées car non évaluables (des critères essentiels de validation ne sont pas documentés).

NB : Pour la mesure d'aérosol ou de substance en phase mixte (c'est-à-dire présente dans l'air à la fois sous forme vapeur et sous forme particulaire), un premier classement est établi au regard des critères de performance portant sur la méthode de prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performance portant sur la méthode d'analyse. Le classement final de la méthode de mesure correspond au classement le plus défavorable des deux classements.

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 GT METROLOGIE

3.1. Résultats de l'expertise collective

Les résultats de l'évaluation des méthodes de mesure sont synthétisés ci-dessous pour chaque substance.

3.1.1. Evaluation des méthodes de mesure du benzène

Cinq méthodes de mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode A : Prélèvement actif sur tube de charbon actif - désorption CS₂ - analyse GC/MS ou FID,

- Méthode B : Prélèvement actif sur tube de charbon actif - désorption mélange de solvants - analyse par headspace GC/FID,
- Méthode C : Prélèvement passif sur badge de charbon actif - désorption CS₂ - analyse par GC/MS ou FID,
- Méthode D : Prélèvement actif sur tube désorbable thermiquement - désorption thermique - analyse par GC/MS ou FID,
- Méthode E : Prélèvement passif sur tube désorbable thermiquement - désorption thermique - analyse par GC/FID.

La méthode A est décrite par 14 protocoles préconisant deux types de tubes contenant deux plages de charbon actif : un tube dit "Niosh" (100/50 mg), et un tube de plus grande capacité, Dräger type B (300/600-700 mg). Cette méthode présente des données de validation complètes au travers des divers protocoles qui satisfont aux exigences. Pour couvrir 0,1 à 2 VLEP-8h avec le tube Niosh, il est nécessaire d'effectuer un prélèvement de 8 heures au débit de 100 mL.min⁻¹ et une désorption avec 1 mL de CS₂. Avec le tube Dräger il est nécessaire d'effectuer un prélèvement de 8 heures au débit de 20 L.h⁻¹ soit 333 mL.min⁻¹ et une désorption avec 2 mL de CS₂. La méthode A est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode B est décrite par un seul protocole. Elle diffère de la méthode A par l'analyse de l'espace de tête de l'extrait plutôt que de l'injection d'un aliquote. Aucune donnée de validation concernant le piégeage ou l'analyse du benzène n'est disponible, ce protocole étant générique aux COV. La méthode B est donc classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode C est décrite par 6 protocoles mettant en œuvre différents supports diffusifs. Les données de validation les plus complètes sont disponibles pour les supports SKC575-002 et 3M 3520 mis en œuvre notamment dans le protocole OSHA 1005 V2.1 et pour le badge GABIE dans les protocoles INRS MétroPol M-237 et M-240. Les limites de quantification sont inférieures au dixième de la VLEP-8h et la méthode permet de couvrir le domaine de 0,1 à 2 VLEP-8h avec ces supports sur une durée d'exposition de 8 heures. Cependant les données présentées ont été validées dans un domaine de concentration supérieur au domaine visé. Concernant les autres supports diffusifs, les limites de quantification obtenues avec les badges Dräger ORSA 5 et SKC 575-001 sont supérieures au dixième de la VLEP-8h et des données essentielles de validation sont manquantes pour le Radiello 130.

En conséquence, la méthode C, est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h du benzène sous réserve de mettre en œuvre les badges GABIE, 3M 3520 ou SKC 575-002, en catégorie 3* si le tube Radiello 130 est utilisé et en catégorie 3 si les badges Dräger ORSA 5 et SKC 575-001 sont utilisés.

La méthode D est couverte par 13 protocoles mettant en œuvre de nombreux adsorbants désorbables thermiquement. Les prélèvements actifs sur les adsorbants Tenax TA et Chromosorb 106 sont repris par plusieurs protocoles qui présentent notamment les données de validation les plus complètes. Des données de validation sur le Carbopack X sont également très complètes. Le domaine de validation obtenu sur ces supports ne correspond pas au domaine visé mais en adaptant le débit de prélèvement pour ne pas dépasser le volume

de prélèvement de sécurité, il est possible de couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h en effectuant un prélèvement de 8 heures au débit de 12,5 mL.min⁻¹ avec le tube Tenax TA, au débit de 25 mL.min⁻¹ avec le tube Chromosorb 106 et au débit de 10 mL.min⁻¹ avec un tube de Carboxpack X. Les données disponibles pour les autres adsorbants sont parcellaires ou le domaine d'utilisation n'est ni adapté ni adaptable pour couvrir le domaine de 0,1 à 2 VLEP-8h.

En conséquence, la méthode D est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h sous réserve d'utiliser un tube Tenax TA, Chromosorb 106 ou Carboxpack X, en catégorie 3* si le support diffusif est du Tenax GR, porapak N, XAD-4, Carboxpack B ou sphérocab et en catégorie 3 si le support est constitué d'une association Carboxpack B/Carboxpack X.

La méthode E est représentée par 6 protocoles. Plusieurs supports diffusifs sont préconisés selon les protocoles. Le protocole INSST MTA/MA-066 préconisant un tube Tenax TA renseigne l'ensemble des données de validation. L'adaptation de la durée de prélèvement recommandée, de 4 à 8 heures, permet de couvrir avec suffisamment de sensibilité le domaine 0,1 à 2 VLEP-8h. Toutefois deux valeurs différentes de débits de diffusion ont été déterminées pour ce support par le protocole INSST MTA/MA-066/A19 et la norme ISO 16017-2 et les incertitudes élargies sont un peu supérieures à 30%. Pour les autres supports diffusifs, des données de validation essentielles ne sont pas renseignées (LQ, incertitudes globales, etc.).

La méthode E est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire dans les conditions du protocole INSST MTA/MA-066 et en catégorie 3* dans les conditions des autres protocoles.

3.1.2. Evaluation des méthodes de mesure de l'acrylonitrile

Cinq méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) / désorption solvant / analyse par GC/FID ou NPD ou MS,
- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) / désorption solvant / analyse par GC/NPD,
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS,
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS,
- Méthode n°5 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID ou MS.

La méthode n°1 est décrite par 7 protocoles et présente les données essentielles de validation notamment au travers des protocoles OSHA ORG-37 et NIOSH 1604 qui se basent sur un prélèvement sur tube charbon actif de petite capacité (100/50 mg), dit TCAN (tube de charbon actif type NIOSH), et du protocole DGUV Information 213-501-03 qui utilise un tube charbon actif (TCA) de plus grande capacité (400/200 mg) pour le prélèvement. Pour couvrir le domaine de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures, il est nécessaire d'adapter le débit de prélèvement à 330 mL.min⁻¹ pour les TCAN ou à 125 mL.min⁻¹ pour les TCA.

Seules les conditions du protocole DVUG permettent, en adaptant le débit de prélèvement à $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes.

La méthode est donc classée en :

- catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h ;
- catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min pour le protocole DGUV, mais en catégorie 3 pour les protocoles NIOSH et OSHA ;
- catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme pour les protocoles OSHA et DGUV, mais en catégorie 3 pour le protocole NIOSH.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS_2 utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

La méthode n°3 est décrite par 4 protocoles et présente notamment au travers du protocole DGUV Information 213-501-04 des données de validation complètes, satisfaisant aux exigences. Les conditions décrites dans le protocole DGUV Information 213-501-04 permettent de couvrir les domaines de concentrations $0,1 - 2 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h) et $0,4 - 8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLCT-15min).

Ces éléments conduisent à classer cette méthode 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.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques à l'acrylonitrile, les méthodes n°2, n°4 et n°5 sont classées en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

3.1.3. Evaluation des méthodes de mesure des composés du nickel

Les principaux composés du nickel concernés par l'application de la directive sont listés dans le tableau 26 du rapport d'expertise. Quatre méthodes de mesure du nickel total dans l'air des lieux de travail ont été évaluées.

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique flamme/four graphite (AAS),
- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide et analyse par ICP-AES,
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide et analyse par ICP-MS,
- Méthode n°4 : Prélèvement sur filtre/membrane, analyse par spectrométrie de fluorescence X.

Une cinquième méthode dédiée à la mesure d'un des composés, le tétracarbonyle de nickel, consistant à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, une minéralisation acide puis une analyse par AAS, a également été recensée. Cette substance, reprotoxique de catégorie 1B, entre bien dans le champ de la directive 2002/431 mais, contrairement aux autres composés du nickel concernés par la directive, le tétracarbonyle de nickel est présent

dans l'air des lieux de travail sous forme de vapeur. Ainsi se pose la question de l'applicabilité à cette substance des VLEP pour les composés du nickel établies par cette directive du fait que ces valeurs ont été établies spécifiquement pour les fractions granulométriques inhalable et alvéolaire. Compte tenu de la question posée au GT « Métrologie » qui consiste à évaluer les méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP fixées par la directive européenne, la pertinence de la concentration à retenir sur le plan sanitaire pour le tétracarbonyle de nickel n'a pas été examinée. Néanmoins, afin d'apporter un éclairage sur les performances de la méthode de mesure disponible spécifiquement pour le tétracarbonyle de nickel, celle-ci a été évaluée au regard des deux valeurs numériques des VLEP-8h pour les fractions inhalable et alvéolaire établies par la directive européenne (respectivement 0,01 et 0,05 mg.m⁻³), sans retenir le caractère inhalable ou alvéolaire.

Dans le cadre de cette expertise, les volumes d'air pris en compte pour effectuer l'évaluation des méthodes de mesures des composés du nickel sous forme particulaire ont été déterminés à partir des débits minimums de dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable et alvéolaire. Ainsi, un prélèvement de 960 L d'air pour la fraction inhalable (soit 8 heures à un débit de 2 L.min⁻¹) et un prélèvement de 720 L d'air (soit 8 heures à un débit de 1,5 L.min⁻¹) ont été considérés. Selon le dispositif de prélèvement choisi pour la fraction conventionnelle considérée, les volumes prélevés seront donc plus importants favorisant ainsi la sensibilité pouvant être atteinte par la méthode retenue.

Concernant les méthodes n°1, 2 et 3, les dispositifs de prélèvement étant classés en catégorie 2 pour la fraction inhalable et pour la fraction alvéolaire, sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b), et les méthodes d'analyse étant classées en catégorie 1B, ces méthodes de mesure sont classées en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire des VLEP-8h pour la fraction inhalable et pour la fraction alvéolaire.

La méthode n°4 (analyse par spectrométrie de fluorescence X) a été classée en catégorie 3 notamment en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme aux fractions inhalable ou alvéolaire.

La méthode n° 5 spécifique à la mesure du tétracarbonyle de nickel présentant des données de validation conformes à la norme NF EN 482 obtenues dans des conditions d'humidité inférieure à 20% est classée en catégorie 1B pour le contrôle d'une VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³ ou de 0,05 mg.m⁻³.

3.1.4. Evaluation des méthodes de mesure du nitrobenzène

Quatre méthodes de mesure ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et analyse par GC/FID ou NPD,
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support diffusif - Désorption par solvant - Analyse par GC/FID ou MS,
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID,

- Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre - Désorption thermique - Analyse par GC/FID+MS.

Aucune des méthodes identifiées ne répond aux critères d'évaluation de la méthodologie du GT Métrologie pour être classée en catégorie 1A, 1B ou 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Le GT Métrologie a classé en catégorie 3 les méthodes n°1, 2 et 3 car elles ne permettent pas d'évaluer l'exposition au nitrobenzène sous forme de phase mixte. La méthode n°4 est classée en catégorie 3 car elle ne permet pas de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.

3.1.5. Evaluation des méthodes de mesure de la 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

Trois méthodes de mesure ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif par barbotage suivi d'une analyse par GC/FID ou GC/N-FID,
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support diffusif suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par GC,
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par GC.

Aucune des méthodes identifiées ne répond aux critères d'évaluation de la méthodologie du GT Métrologie pour être classée en catégorie 1A, 1B ou 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et de la VLEP-8h.

Le GT Métrologie a classé en catégorie 3 l'ensemble des méthodes recensées car elles ne permettent pas d'évaluer l'exposition à la 1-méthyl-2-pyrrolidone sous forme de phase mixte.

3.2. Conclusions du GT Métrologie

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 5 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2022/431 au regard des valeurs établies a conduit aux conclusions suivantes :

- parmi les cinq méthodes de mesure du benzène dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées, deux sont classées en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h ;
- parmi les cinq méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées, deux sont classées en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- parmi les quatre méthodes de mesures du nickel et ses composés sous forme particulaire dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées, trois méthodes de mesures sont classées en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire des VLEP-8h pour la fraction inhalable et la fraction alvéolaire. La méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel recensée et évaluée est classée en catégorie 1B pour le contrôle d'une VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³ ou de 0,05 mg.m⁻³. Toutefois, la question de l'applicabilité des VLEP-8h fixées dans la directive européenne pour cette substance se pose au regard de ses propriétés physico-chimiques ;

- les quatre méthodes de mesure recensées et évaluées pour le nitrobenzène et les trois méthodes de mesure recensées et évaluées pour la 1-méthyl-2-pyrrolidone sont classées en catégorie 3 car elles ne permettent pas d'évaluer l'exposition sous forme de phase mixte.

3.3. Recommandations

Le tableau synthétique ci-après présente, pour l'ensemble des substances, les méthodes de mesures recommandées par le GT Métrologie en fonction de leur classement.

Concernant le benzène, le groupe de travail attire l'attention sur le fait que, parmi les 2 méthodes partiellement validées recommandées, l'une des deux méthodes permet, en utilisant la désorption thermique, de s'affranchir de l'utilisation du CS₂ classé reprotoxique de catégorie 2 d'une part et contenant une quantité résiduelle de benzène pouvant induire un biais non négligeable même pour des indices de qualité de CS₂ "low in benzene" d'autre part.

Concernant les composés du nickel sous forme particulaire, les trois méthodes indicatives consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre/membrane, une digestion acide puis une analyse par AAS, ou par ICP-AES, ou par ICP-MS sont recommandées, sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b).

Dans la mesure où il n'existe pas de méthodes de mesure adaptées au suivi de la VLEP-8h pour le nitrobenzène, ni de méthode pour le suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour la 1-méthyl-2-pyrrolidone, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure permettant de prélever conjointement la fraction inhalable et les vapeurs pour chacune de ces substances.

Tableau 3 : Méthodes de mesure recommandées par le GT Métrologie

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Benzène	71-43-2	Prélèvement actif sur tube de charbon actif (100/50 ou 300/600-700) Désorption CS ₂ Analyse par GC/MS ou FID	INRS MétroPol M-40 (2019) INSST MTA/MA-030 (1992) NIOSH 1501 (2003) OSHA 1005V2.1 (2020) OSHA 5000 (2021) IRSST 369 (2012) HSE MDHS 96 (2000) HSE MDHS 104 method 3 (2016) NF ISO 16200-1 (2001) DGUV 213-504 Verfahren 4 (2019) BGIA 6265 method 1 (2013) MAK DFG method 1 (1995) NF X43-267 (2014) NF EN 14662-2 (2005)	1B	NA	NA	Tube de charbon actif 100/50 mg : 100 mL.min ⁻¹ (8 h) ou 200 mL.min ⁻¹ (4 h); désorption 1 mL CS ₂ Tube de charbon actif 300/700 mg : 333 mL.min ⁻¹ (8h); désorption 2 mL CS ₂ Attention : utilisation de CS ₂ , solvant reprotoxique de catégorie 2
		Prélèvement actif sur tube désorbable thermiquement Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	MAK DFG Solvent mixture 5 (2005) DGUV 213-504 Verfahren 3 (2019) BGIA 6265 method 2 (2019) NF EN ISO 16017-1 (2001) HSE MDHS 72 (1993) HSE MDHS104 method 1 (2016) NF EN 14662-1 (2005) NF ISO ISO 16000-6 (2021) EPA TO-1 (1984) EPA TO-2 (1999) EPA TO-17 (1999) INRS MétroPol M-338 (2016) NIOSH 2549 (1996)	1B	NA	NA	Tube Tenax TA : 13 mL.min ⁻¹ (8 h) Tube Chromosorb 106 : 25 mL.min ⁻¹ (8 h) Tube Carboxpack X 10 mL.min ⁻¹ (8 h)

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Acrylonitrile	107-13-1	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS	NIOSH 1604 (1994)	1B	3 (non recommandée)	3 (non recommandée)	Attention : utilisation de CS ₂ , solvant reprotoxique de catégorie 2
			OSHA ORG-37 (1982) IRSST 147-2 HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001)				
DGUV Information 213-501-03 (2021) BGI 505-1E (2004)	1B						
		Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	INRS MétroPol M-338 DGUV Information 213-501-04 (2021) HSE MDHS 72 (1993) NF EN ISO 16017-1 (2001)	1B	1B	1B	/
Composés du nickel	7440-02-0	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	DGUV Information 213-510-04 (2020) INSST MTA/MA 025/A16 (2016)	2	NA	NA	/
		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES	NIOSH 7302 (2014) NIOSH 7304 (2014) NIOSH 7306 (2015) OSHA ID-125G (2002) INSST MTA/MA 065/A16 (2016) MétroPol M 122 (INRS)	2	NA	NA	/
		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS	IRSST MA 362 (2011) IRSST MA-394 (2018) OSHA 1006 (2005)	2	NA	NA	/
Composés du nickel : Tétracarbonyle de nickel	13463-39-3	Prélèvement actif sur tube adsorbant, extraction acide et analyse par AAS	NIOSH 6007 (1994)	1B	NA	NA	La question de l'applicabilité des VLEP-8h établies par la directive européenne (UE) 2022/431 se pose

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Nitrobenzène	98-95-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					
1-Méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					
<p><i>En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes</i></p> <p><i>NA : non applicable</i></p>							

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 GT Métrologie.

L'Agence souligne tout d'abord l'avancée que constitue l'extension du champ d'application de la directive 2004/37/CE relative à la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes aux agents toxiques pour la reproduction conduisant à appliquer les mesures de prévention plus contraignantes déjà applicables en France.

Suite aux résultats de l'expertise, le benzène et l'acrylonitrile disposent de méthodes de mesure classées en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire des VLEP fixées par la directive. A contrario, parmi les substances évaluées dans le cadre de cette expertise, l'Agence relève qu'il n'existe pas de méthodes de mesure du nitrobenzène et de la 1-méthyl-2-pyrrolidone adaptées au suivi des VLEP-8h et VLCT-15min fixées par la directive (UE) 2022/431. L'Agence souligne l'importance de développer et valider une méthode de mesure pour ces deux substances et recommande, plus largement, pour toute substance présente dans l'air à la fois sous forme vapeur et sous forme particulaire, de développer et valider des méthodes prenant en compte les deux phases.

De manière plus spécifique, pour les composés du nickel, les VLEP-8h ont été fixées en faisant référence aux fractions inhalable et alvéolaire, ce qui est applicable pour les substances présentes dans l'air sous forme particulaire. S'agissant de la quasi-totalité des composés, les méthodes disponibles sont au mieux classées en catégorie 2. L'un d'entre eux, le tétracarbonyle de nickel, s'avère être un composé présent sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression, qui conduit donc à des expositions par inhalation de vapeur (et non de particules). De ce fait, l'Anses interroge l'applicabilité et la pertinence des VLEP-8h fixées dans la directive. Dans la mesure où l'expertise a montré qu'il existe une méthode de mesure à même d'atteindre la catégorie 1B pour un niveau de concentration (sous forme vapeur) de $0,01 \text{ mg.m}^{-3}$, l'Anses propose néanmoins de considérer cette valeur comme une étape pertinente pour contribuer à la réduction des risques sanitaires liés à l'exposition professionnelle au tétracarbonyle de nickel.

Enfin, l'Agence tient à rappeler que, pour les agents classés cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques de catégorie 1A et 1B, la substitution de ces agents par des substances ou des procédés moins nocifs constitue une démarche prioritaire dans la prévention du risque chimique avant de réduire le niveau d'exposition des travailleurs aussi bas que techniquement possible.

Pr Benoit Vallet

MOTS-CLÉS

Directive (UE) 2022/431, benzène, acrylonitrile, composés du nickel, nitrobenzène, 1-méthyl-2-pyrrolidone, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

Directive (EU) 2022/431, benzene, acrylonitrile, nickel compounds, nitrobenzene, 1-methyl-2-pyrrolidone, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment

CITATION SUGGÉRÉE

Anses. (2023). Avis relatif à « l'évaluation des méthodes de mesure de cinq substances de la directive (UE) 2022/431 ». (saisine 2021-MPEX-0119). Maisons-Alfort : Anses, 15 p.

**Évaluation des méthodes de mesure de cinq
substances de la directive (UE) 2022/431**

Saisine n°2021-MPEX-0119 – Directive (UE) 2022/431

**RAPPORT
d'expertise collective**

Groupe de travail « Métrologie »

Mai 2023

Citation suggérée

Anses. (2023). Évaluation des méthodes de mesure de cinq substances de la directive (UE) 2022/431. (saisine 2021-MPEX-0119). Maisons-Alfort : Anses, 225 p.

Mots clés

Directive (UE) 2022/431, benzène, acrylonitrile, composés du nickel, nitrobenzène, 1-méthyl-2-pyrrolidone, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

Directive (EU) 2022/431, benzene, acrylonitrile, nickel compounds, nitrobenzene, 1-methyl-2-pyrrolidone, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, 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

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le GT suivant :

- GT Métrologie – 9 mai 2023

Président

M. Benoît OURY – Retraité de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) (Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique organique) – Compétences : métrologie, hygiène industrielle, chimie organique

Vice-président

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

Membres

Mme Catherine HEDOUIN-LANGLET – Responsable du laboratoire de Toxicologie Industrielle (CRAMIF) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, hygiène industrielle, prélèvements et analyse de l'air

M. Horacio HERRERA – Retraité de l'Institut universitaire romand de santé au travail – Compétences : hygiène industrielle, surveillance des ambiances de travail (métrologie, chimie analytique)

Mme Virginie MATERA – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique inorganique de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, mise au point de méthodes de prélèvements et d'analyse, chimie inorganique

M. Fabien MERCIER – Ingénieur de recherche (Laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé (LERES). Compétences : chimie analytique, mise au point de méthodes de mesure, micropolluants organiques, matrices environnementales (eaux, air, poussières...) et biologiques (urine, sang, cheveu...)

Mme Caroline RIO – Responsable Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) – Compétences : qualité de l'air ambiant et de l'air intérieur, chimie physique, aérosol organique, métrologie.

Mme Dominique SAURAT – Pharmacien militaire (Ministère des armées, service de santé des armées) – Compétences : chimie analytique, prélèvements et analyse de l'air

Mme Sophie SOBANSKA – Chargée de recherche (Centre national de la recherche scientifique (CNRS) – Compétences : biogéochimie, particules, physico chimie, pollution de l'air

M. Guénaél THIAULT – Chef de section (Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) – Compétences : qualité de l'air intérieur et de l'air des lieux de travail, métrologie, chimie

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Emmanuelle DURAND – Coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Mme Diane LE BAYON – Coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Mme Amandine PAILLAT – Adjointe à la cheffe de l'unité UERA – Anses

Contribution scientifique

Mme Diane LE BAYON – Coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Mme Amandine PAILLAT – Adjointe à la cheffe de l'unité UERA – Anses

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADDOKI – Anses

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Sigles et abréviations	8
Liste des tableaux	11
Liste des figures	15
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	16
1.1 Contexte	16
1.2 Objet de la saisine	17
1.2.1 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	18
1.3 Prévention des risques de conflits d'intérêts	20
1.1 Bibliographie.....	20
2 Benzène	21
2.1 Informations générales	21
2.1.1 Identification de la substance.....	21
2.1.2 Propriétés physico-chimiques	21
2.2 Réglementation.....	22
2.3 Utilisations professionnelles.....	23
2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	23
2.4.1 VLEP françaises	23
2.4.2 VLEP établies par la directive (UE) 2022/431	24
2.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	24
2.5.1 Recensement des méthodes de mesure.....	24
2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h	30
2.6 Conclusions et recommandations	59
2.7 Bibliographie.....	62
3 Acrylonitrile	66
3.1 Informations générales	66
3.1.1 Identification de la substance.....	66
3.1.2 Propriétés physico-chimiques	66
3.2 Réglementation.....	67
3.3 Utilisations professionnelles.....	68
3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	68
3.4.1 VLEP françaises	68
3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431.....	69
3.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	69

3.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	69
3.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison aux valeurs limites 70	
3.6	Conclusions et recommandations	82
3.7	Bibliographie	84
4	Composés du nickel.....	87
4.1	Informations générales	87
4.1.1	Identification de la substance.....	87
4.1.2	Propriétés physico-chimiques	89
4.2	Réglementation.....	90
4.3	Utilisations professionnelles.....	92
4.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle	92
4.4.1	VLEP françaises	92
4.4.2	VLEP établies par la directive (UE) 2022/431	93
4.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	94
4.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	94
4.5.2	Évaluation détaillée des méthodes de mesures du nickel et de ses composés particuliers dans l'air des lieux de travail.....	96
4.5.3	Evaluation détaillée de la méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel.....	120
4.6	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur 123	
4.7	Conclusions et recommandations	125
4.8	Bibliographie	128
5	Nitrobenzène.....	130
5.1	Informations générales	130
5.1.1	Identification de la substance.....	130
5.1.2	Propriétés physico-chimiques	130
5.2	Réglementation.....	131
5.3	Utilisation et professionnelles.....	132
5.4	Valeurs de références.....	132
5.4.1	VLEP françaises	132
5.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431.....	132
5.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	133
5.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	133
5.5.2	Évaluation détaillée des méthodes de mesure du nitrobenzène dans l'air des lieux de travail	134
5.6	Conclusions et recommandations	138

5.7	Bibliographie	138
6	1-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP)	140
6.1	Informations générales	140
6.1.1	Identification de la substance	140
6.1.2	Propriétés physico-chimiques	141
6.2	Réglementation.....	141
6.3	Utilisations professionnelles.....	142
6.4	Valeurs de références.....	142
6.4.1	VLEP françaises	142
6.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431.....	143
6.5	Méthodes de mesure de la NMP dans l'air des lieux de travail	143
6.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	143
6.5.2	Évaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h et VLCT-15min de la NMP.....	144
6.6	Conclusions et recommandations	146
6.7	Bibliographie.....	147
7	Conclusions et recommandations du groupe de travail.....	149
	Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du benzène dans l'air des lieux de travail.....	154
	Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail.....	171
	Annexe 3 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure des composés du nickel dans l'air des lieux de travail	190
	Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du nitrobenzène dans l'air des lieux de travail	202
	Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la 1-méthyl-2-pyrrolidone dans l'air des lieux de travail.....	214

Sigles et abréviations

AAS : Atomic Absorption Spectroscopy (Spectrophotométrie d'Absorption Atomique)

AET : Atomisation ElectroThermique

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

CAS : Chemical Abstracts Service

CE : Commission européenne

CES : Comité d'Experts Spécialisé

CFC : cassette fermée (Closed Face Cassette)

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 : Composés Organiques Volatils

CS₂ : Disulfure de carbone

CV : Coefficient de Variation

DFG : Deutsche Forschungsgemeinschaft (Fondation allemande pour la recherche)

DGT : Direction générale du travail

DGUV : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung

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 : Flame Ionization Detector (Détecteur à ionisation de flamme)

FT : Fiche toxicologique

FQ : Fibre de Quartz

GC : Gas Chromatography (Chromatographie phase gazeuse)

GF-AAS : Spectrométrie d'absorption atomique par four graphite

GSP : Gesamtstaub-Probenahmesystem

GT : Groupe de travail

HCSP : Haut conseil de la santé publique

HR : humidité relative

HSE : Health and safety executive

ICP : Inductively Coupled Plasma

IFA : Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

INSST : Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo

IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

ISO : International Standard Organization

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LCSQA : Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances

MEC : Membrane en Ester de Cellulose

MS : Mass Spectrometry

NAA : Neutron activation analysis

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

Np : Non précisé

NPD : Détecteur azote-phosphore

NR : Non renseigné

OEL : Occupational Exposure Limit

OES : Optical Emission Spectrometry

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

ppm : partie par million

PIXE : Particle-Induced X-ray Emission (spectroscopie d'émission rayons X induite par particules chargées)

PSES : Poussières sans effets spécifiques

PST : Plan santé au travail

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

RAC : Risk Assessment Committee

REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of CHEMicals (enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques)

SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

SFX : Spectrométrie de Fluorescence X

SSV : Volume d'échantillonnage de sécurité (safe sampling volume)

TCA : Tube de charbon actif

TCAN : Tube de charbon actif type NIOSH

UE : Union Européenne

VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur

VLB : Valeur limite biologique

VLCT : Valeur limite court terme

VLEP : Valeur limite d'exposition professionnelle

XRF : X-ray fluorescence

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise	18
Tableau 2 : Identification du benzène	21
Tableau 3 : propriétés physico-chimiques du benzène	21
Tableau 4 : Classification du benzène	22
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du benzène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/air ambiant.....	24
Tableau 6 : Classement des méthodes de mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail (en gras, les protocoles présentant les données validation les plus complètes)	27
Tableau 7 : Caractéristiques et conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles utilisant le tube charbon actif type NIOSH 100/50 mg.....	30
Tableau 8 : Caractéristiques et conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles utilisant le tube charbon actif Dräger type B 300/600-700 mg.....	31
Tableau 9 : Caractéristiques des supports diffusifs.....	39
Tableau 10 : Débits d'échantillonnage du benzène des différents supports évalués.....	40
Tableau 11 : Durées d'exposition et volumes recommandés pour le prélèvement du benzène par les différents supports évalués	40
Tableau 12 : Caractéristiques et conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles utilisant les différents types d'adsorbants	48
Tableau 13 : Débits d'échantillonnage du benzène des différents tubes évalués.....	56
Tableau 14 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail.....	62
Tableau 15 : Identification de l'acrylonitrile	66
Tableau 16 : Propriétés physico-chimiques de l'acrylonitrile	66
Tableau 17 : Classification de l'acrylonitrile selon dossier d'enregistrement Reach	67
Tableau 18 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/air ambiant	69
Tableau 19 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'acrylonitrile au regard des valeurs limites.....	70
Tableau 20 : Classement global des méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail.....	71
Tableau 21 : Recommandations des conditions de prélèvement	73
Tableau 22 : Conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h de l'acrylonitrile.....	75
Tableau 23 : Conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLCT-15min de l'acrylonitrile	76
Tableau 24 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail	84
Tableau 25 : Identification du nickel métal.....	87

Tableau 26 : Identification des principaux composés du nickel concernés par la directive 2022/431 (selon INERIS (2015), INRS (2021) et ECHA, pubchem).....	88
Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques du nickel métal.....	89
Tableau 28 : Propriétés physico-chimiques du tétracarbonyle de nickel	89
Tableau 29 : (Classification) Etiquetage selon le règlement CLP et tonnages annuels enregistrés dans le cadre du règlement Reach de certains composés du nickel	90
Tableau 30 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du nickel et ses composés sous forme particulaire dans l'air des lieux de travail (les protocoles en gras présentent les données de validation les plus complètes).....	94
Tableau 31 : Méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel dans l'air des lieux de travail (les protocoles en gras présentent les données de validation les plus complètes)	95
Tableau 32 : Classement des méthodes de mesure du nickel et de ses composés particuliers pour le prélèvement de la fraction inhalable et alvéolaire dans l'air des lieux de travail	97
Tableau 33 : Exemples de modes de minéralisation (non exhaustifs) proposés pour les méthodes ICP-AES et ICP-MS	102
Tableau 34 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 (AAS) déterminés pour les fractions inhalable et alvéolaire (en gras : valeurs comprises entre 0,1 et 2 VLEP-8h).....	106
Tableau 35 : Limites de quantification (en µg/support) des protocoles pour la méthode 1 – AAS (en gras valeurs inférieures à 0,1*VLEP-8h).....	107
Tableau 36 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 2 (ICP-AES) déterminés pour les fractions inhalable et alvéolaire (en gras : valeurs couvrant le domaine 0,1 et 2 VLEP-8h)	111
Tableau 37 : Limites de détection et de quantification déterminées pour des prélèvements de la fraction inhalable (960L) et alvéolaire (720L) avec la méthode 1 – ICP-AES	112
Tableau 38 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 – ICP-AES	113
Tableau 39 : Limites de détection relatives aux méthodes pour la détermination du nickel dans l'air ambiant.....	125
Tableau 40 : Méthodes recommandées pour la mesure du nickel et ses composés hors tétracarbonyle de nickel dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h en fraction inhalable et alvéolaire (classements identiques).....	127
Tableau 41 : Méthode recommandée pour la mesure du tétracarbonyle de nickel dans l'air des lieux de travail	127
Tableau 42 : Identification du nitrobenzène	130
Tableau 43 : Propriétés physico-chimiques du nitrobenzène	130
Tableau 44 : Classification du nitrobenzène	131
Tableau 45 : Méthodes et protocoles de mesure de la concentration en nitrobenzène dans l'air des lieux de travail.....	133
Tableau 46 : Classement des méthodes de mesure de l'exposition au nitrobenzène dans l'air des lieux de travail.....	134
Tableau 47 : Identification de la NMP	140
Tableau 48 : Propriétés physico-chimiques de la NMP	141

Tableau 49 : Classification de la NMP	142
Tableau 50 : Méthodes et protocoles de mesure de la concentration en NMP dans l'air des lieux de travail	143
Tableau 51 : Classement des méthodes pour la comparaison à la VLEP-8h et la VLCT-15min	144
Tableau 52 : Méthodes de mesure recommandées par le GT Métrologie.....	151
Tableau 53 : Paramètres descriptifs de la méthode A - Benzène	154
Tableau 54 : Données de validation de la méthode A - Benzène.....	156
Tableau 55: Paramètres descriptifs de la méthode C - Benzène	161
Tableau 56 : Données de validation de la méthode C - Benzène	162
Tableau 57 : Paramètres descriptifs de la méthode D - Benzène	164
Tableau 58 : Données de validation de la méthode D - Benzène	165
Tableau 59 : Paramètres descriptifs de la méthode E - Benzène	168
Tableau 60 : Données de validation de la méthode E - Benzène.....	169
Tableau 61 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – Acrylonitrile.....	171
Tableau 62 : Données de validation de la méthode 1 - Acrylonitrile.....	173
Tableau 63 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - Acrylonitrile.....	177
Tableau 64 : Données de validation de la méthode 2 - Acrylonitrile.....	178
Tableau 65 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 – Acrylonitrile.....	180
Tableau 66 : Données de validation de la méthode 3 - Acrylonitrile.....	181
Tableau 67 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 – Acrylonitrile.....	184
Tableau 68 : Données de validation de la méthode 4 – Acrylonitrile	185
Tableau 69 : Paramètres descriptifs de la méthode 5 – Acrylonitrile.....	187
Tableau 70 : Données de validation de la méthode 5 – Acrylonitrile	188
Tableau 71 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – Composés du nickel	190
Tableau 72 : Données de validation de la méthode 1 – Composés du nickel	191
Tableau 73 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 – Composés du nickel	193
Tableau 74 : Données de validation de la méthode 2 – Composés du nickel	194
Tableau 75 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 – Composés du nickel	199
Tableau 76 : Données de validation de la méthode 3 – Composés du nickel	200
Tableau 77 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - Nitrobenzène.....	202
Tableau 78 : Données de validation de la méthode 1 - Nitrobenzène	203
Tableau 79 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - Nitrobenzène.....	206
Tableau 80 : Données de validation de la méthode 2 - Nitrobenzène	206
Tableau 81 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - Nitrobenzène.....	208
Tableau 82 : Données de validation de la méthode 3 - Nitrobenzène	209
Tableau 83 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 - Nitrobenzène.....	211
Tableau 84 : Données de validation de la méthode 4 - Nitrobenzène	212

Tableau 85 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – 1-méthyl-2-pyrrolidone.....	214
Tableau 86 : Données de validation de la méthode 1 – 1-méthyl-2-pyrrolidone	215
Tableau 87 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 – 1-méthyl-2-pyrrolidone.....	217
Tableau 88 : Données de validation de la méthode 2 – 1-méthyl-2-pyrrolidone	218
Tableau 89 : Paramètres descriptifs méthode 3 – 1-méthyl-2-pyrrolidone	220
Tableau 90 : Données de validation méthode 3 – 1-méthyl-2-pyrrolidone	222

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2020).....	19
Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode A pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	28
Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification, pour une désorption avec 2 mL de CS ₂ , des différents protocoles de la méthode C pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	28
Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes phases adsorbantes de la méthode D pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	29
Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode E pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	29
Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'acrylonitrile comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	72
Figure 7 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'acrylonitrile comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.....	72
Figure 8 : Domaine de validité et limite de quantification (exprimés en µg.m ⁻³) des méthodes relatives au prélèvement du nickel total comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 8h à un débit de 2 L.min ⁻¹ , en fraction inhalable	99
Figure 9 : Domaine de validité et limite de quantification (exprimés en µg.m ⁻³) des méthodes relatives au prélèvement du nickel total comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 8h à un débit de 1,5 L.min ⁻¹ , en fraction alvéolaire	100
Figure 10 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA.....	124
Figure 11 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 4 de mesure du nitrobenzène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	135

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

1.1 Contexte

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du 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 élaborées par le CES « Valeurs sanitaires de référence » peuvent ensuite être utilisées par les pouvoirs publics en vue de fixer des valeurs réglementaires :

- les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ;
- les valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI).

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 conditions de faisabilité technico-économique.

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 cancérigènes, 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 processus 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 sollicite usuellement le Haut conseil de la santé publique (HCSP) en vue 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 tient compte, dans ses propositions, 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 se met en place progressivement notamment dans les établissements accueillant des enfants. 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 avec les valeurs recommandées par l'Anses et les directives européennes.

1.2 Objet de la saisine

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le SCOEL¹ ou le RAC²), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par ces comités européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère français chargé du travail 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) 2022/431 du Parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour quatorze agents chimiques.

Parmi ces 14 agents, 9 agents³ disposent déjà dans la réglementation française de valeurs contraignantes françaises fixées par des décrets aux mêmes concentrations ou à des concentrations plus basses. Les cinq autres agents disposent soit de VLEP indicatives (nitrobenzène et 1-méthyl-2-pyrrolidone), soit de VLEP non réglementaires établies par circulaires (acrylonitrile et composés du nickel), soit d'une VLEP réglementaire plus élevée que la VLEP établie par la directive européenne (benzène).

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

³ Plomb inorganique et ses composés, N,N-Diméthylacétamide, 2-méthoxyéthanol, acétate de 2-méthoxyéthyle, 2-éthoxyéthanol, acétate de 2-éthoxyéthyle, mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure), bisphénol A et monoxyde de carbone

Ainsi, dans le cadre du protocole d'accord relatif aux valeurs limites d'exposition professionnelle et valeurs limites biologiques (VLEP et VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique uniquement sur ces cinq substances au regard des VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2022/431 (Cf. Tableau 1). Compte tenu de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2022/431 n'a pas été examinée.

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise

Substance	N° CAS	VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431	
		VLEP-8h (mg.m ⁻³)	VLCT-15 min (mg.m ⁻³)
Benzène	71-43-2	0,66	-
Acrylonitrile	107-13-1	1	4
Composés du nickel	-	0,01 ^a 0,05 ^b	-
Nitrobenzène	98-95-3	1	-
1-Méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	40	80

^a Fraction alvéolaire, mesurée en tant que nickel.
^b Fraction inhalable, mesurée en tant que nickel.

1.2.1 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'expertise relative à l'évaluation des méthodes de mesure au regard de VLEP établies dans le cadre de directives européennes relève du domaine de compétences du groupe de travail « Métrologie » (GT Métrologie).

Le présent rapport a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance selon la méthodologie élaborée par le GT et validée par les Comités d'experts spécialisé (CES) « Valeurs sanitaires de références » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses, 2020). Ainsi, 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 qui définit les exigences de performance des méthodes de mesure de concentration des agents chimiques dans l'air des lieux de travail et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2020) selon le principe général rappelé sur la figure suivante.

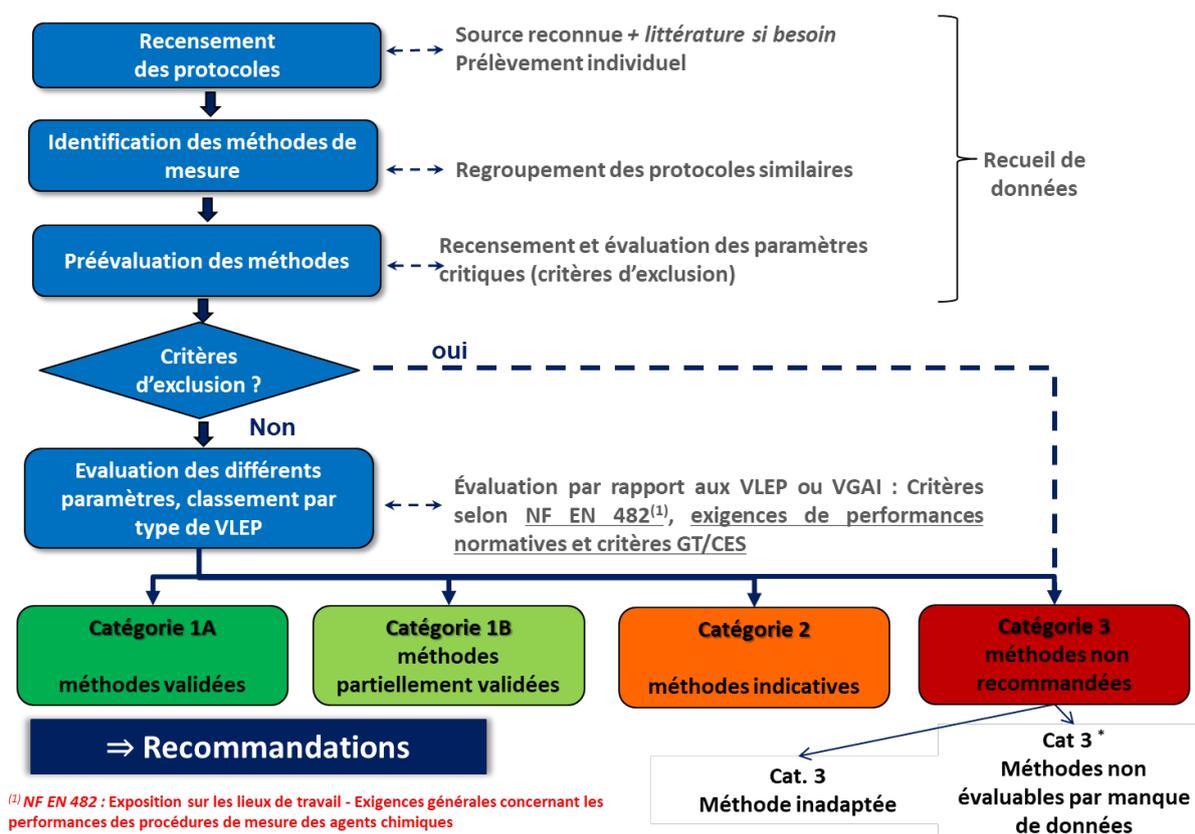


Figure 1 : Principe général (Anses, 2020)

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2020).

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

- catégorie 1A : méthodes validées (l'ensemble des critères de performance sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : méthodes partiellement validées (les critères essentiels de performance sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités, ou bien la méthode nécessite des ajustements devant faire l'objet d'une validation) ;
- catégorie 3 : méthodes non recommandées car inadaptées (des critères essentiels de validation ne sont pas remplis)
- catégorie 3* : méthodes non recommandées car non évaluables (des critères essentiels de validation ne sont pas documentés).

NB : Pour la mesure d'aérosol ou de substance en phase mixte (c'est-à-dire substance présente dans l'air à la fois sous forme vapeur et sous forme particulaire), un premier classement est établi au regard des critères de performance portant sur les méthodes de prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performance portant sur les méthodes d'analyse. Le classement final de la méthode de mesure correspond au classement le plus défavorable des deux classements.

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.

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

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

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) ».

1.3 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 <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

1.1 Bibliographie

AFNOR. 2003. *NF X 50-110 Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise*. AFNOR (indice de classement X 50-110).

Anses (2020) - *Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Maisons-Alfort : Anses*. 58p.

Directive (UE) 2022/431 du parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail.

2 Benzène

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

Tableau 2 : Identification du benzène

Nom (IUPAC)	Benzène
Synonymes	Benzol, Cyclohexatriène Terminologie anglaise : Benzene
N° CAS	71-43-2
N°CE (EINECS ou ELINCS)	200-753-7
Formule brute	C ₆ H ₆
Formule développée	
Famille chimique	Hydrocarbure aromatique

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 3 : propriétés physico-chimiques du benzène

Forme physique à T°C ambiante	Liquide
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	78,11
Point d'ébullition (°C)	80,1
Point de fusion (°C)	5,5
Densité vapeur (air=1)	2,7
Densité relative (eau=1)	0,879
Tension de vapeur (kPa)	9,4 à 20 °C 12,6 à 25 °C 15,5 à 30 °C 36,5 à 50 °C
Solubilité (g.L ⁻¹)	Dans l'eau : 1,79 Miscible avec l'alcool, le chloroforme, l'éther, le disulfure de carbone, l'acétone, les huiles, le tétrachlorure de carbone et l'acide acétique glacial.
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 3,25 mg.m ⁻³
<i>Sources : INRS (2019), National Center for Biotechnology Information (2023), Echa (2023)</i>	

2.2 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 être mortelle en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, peut induire des anomalies génétiques, peut provoquer le cancer, présente un risque avéré d'effets pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée, provoque une irritation grave des yeux et provoque une irritation de la peau. Il s'agit également d'un liquide très inflammable, de même que ses vapeurs.

En outre, selon la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH cette substance est nocive pour la vie aquatique avec des effets à long terme.

Tableau 4 : Classification du benzène

CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Liquides inflammables, catégorie 2	H225 - Liquide et vapeurs très inflammables	Danger	
	Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
	Lésion oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
	Danger par aspiration, catégorie 1	H304 - Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires		
	Mutagénicité sur les cellules germinales, catégorie 2	H340 - Peut induire des anomalies génétiques		
	Cancérogénicité, catégories 1A, 1B	H350 - Peut provoquer le cancer		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 1	H372** - Risque avéré 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 dossiers d'enregistrement au titre du règlement REACH pour un tonnage supérieur à 100 000 tonnes par an.

Certaines utilisations font l'objet de restrictions en vertu de l'annexe XVII du règlement REACH. Ainsi le benzène :

1. Ne doit pas être utilisé dans les jouets ou les parties de jouets où la concentration de benzène à l'état libre est supérieure à 5 mg/kg (0,0005 %) du poids du jouet ou de la partie du jouet.
2. Les jouets et les parties de jouets qui ne sont pas conformes au paragraphe 1 ne sont pas mis sur le marché.

3. Ne peut être mis sur le marché ou utilisés
 - en tant que substance,
 - comme constituant d'autres substances,
 - ou dans des mélanges, à des concentrations égales ou supérieures à 0,1 % en poids.
4. Toutefois, le paragraphe 3 ne s'applique pas
 - a) aux carburants qui relèvent de la directive 98/70/CE ;
 - b) aux substances et mélanges destinés à être utilisés dans des procédés industriels ne permettant pas l'émission de benzène dans des quantités supérieures à celles prévues par la législation en vigueur.

Directive Seveso III :

Cette substance est listée à l'annexe I de la directive Seveso III (Directive 2012/18/EU) mentionnant les substances pour lesquelles des exigences en matière de prévention et de déclaration des accidents industriels ont été établies, pour les rubriques relatives aux substances inflammables (P5a, P5b et P5c).

(source : Echa, 2023b).

2.3 Utilisations professionnelles

Le benzène est utilisé dans :

- l'industrie pétrochimique (les raffineries ont des installations automatisées mais peuvent induire des interventions manuelles sur réacteurs, tuyauteries, vannes...);
- l'industrie chimique comme intermédiaire de synthèse (ex : synthèse du phénol, du styrène, de l'aniline, du nitrobenzène, du cyclohexane) et pour des produits de base pour la fabrication de matières plastiques, colorants, textiles, colles, détergents... ;
- l'industrie de la parfumerie en tant que solvant d'extraction ;
- l'industrie électronique, comme dégraissant de composants ;
- les laboratoires de chimie en synthèse (recherche).

Le benzène est présent dans les carburants (en particulier l'essence sans plomb qui peut en renfermer jusqu'à 1 % en volume).

(source : FT 49, INRS)

2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

2.4.1 VLEP françaises

Le décret n°2001-97 du 1^{er} février 2001, a fixé pour le benzène la VLEP réglementaire contraignante suivante :

- VLEP-8h = 3,25 mg.m⁻³ (1ppm)

Cette valeur est également assortie d'une mention « Peau » indiquant la possibilité d'absorption importante par voie cutanée.

2.4.2 VLEP établies par la directive (UE) 2022/431

La directive (UE) 2022/431 du Parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante pour le benzène :

- VLEP-8h = 0,66 mg.m⁻³ (0,2 ppm).

Deux VLEP transitoires sont également fixées :

- VLEP-8h = 3,25 mg.m⁻³ jusqu'au 5 avril 2024
- VLEP-8h = 1,65 mg.m⁻³ du 5 avril 2024 au 5 avril 2026

Ces valeurs sont également assorties d'une mention « Peau ».

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

2.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles recensés pour la mesure de la concentration en benzène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur ou ambiant.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du benzène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/air ambiant

Méthodes				Référence		
N°	Description	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Air des lieux de travail	Air intérieur
A	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/MS ou FID ou autre	Tube de charbon actif (100/50)	CS ₂	GC/MS ou FID	INSST MTA/MA-030 (1992) IRSST 369 (2012) HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001) NIOSH 1501 (2003) NF X43-267 (2014) HSE MDHS 104 method 3 (2016) INRS MétroPol M-40 (2019) OSHA 1005 V2.1 (2020) OSHA 5000 (2021)	NF EN 14662-2 (2005)
		Tube de charbon actif (300/600 ou 700)			MAK DFG method 1 (1995) DGUV 213-504 – Verfahren 4 (2019) ^a BGIA 6265 method 1 (2013)	
B	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par Headspace GC/FID	Tube de charbon actif (700/300)	diméthylformamide ou diméthylacétamide ou alcool benzylique ou diméthylphthalate	Headspace GC/FID	MAK DFG solvent mixtures method 4 (1997)	/

Méthodes				Référence		
N°	Description	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Air des lieux de travail	Air intérieur
C	Prélèvement passif sur support diffusif Désorption solvant Analyse par GC/MS ou FID ou autre	Badges charbon actif : gabie, SKC 575-002 SKC 757-001 3M 3520 OVM Tube d'ager Orsa-5 Radiello 130	CS ₂	GS/MS ou FID ou autre	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000) INRS MétroPol M-243 (2015) INRS MétroPol M-237 (2016) OSHA 1005 (2020)	NF EN 14662-5 (2005)
D	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	Tenax TA Tenax GC XAD 4 Porapak N SpheroCarb Charbon actif Chromosorb 106 Carbograph TD-1 CarboPack B / CarboPack X Carbotrap Carbograph 5TD Carboxen Laine de quartz Bille de verre	Thermique	GC/MS ou FID	HSE MDHS 72 (1993) NF EN ISO 16017-1 (2001) HSE MDHS 104 method 1 (2016) MAK DFG Solvent mixture 5 (1997) DGUV 213-504 – Verfahren 3 (2019) BGIA 6265 method 2 (2019) INRS MétroPol M-338 (2016) NIOSH 2549 (1996)	NF EN 14662-1 (2005) NF ISO 16000-6 (2021) EPA TO-1 (1984) EPA TO-2 (1999) EPA TO-17 (1999)
E	Prélèvement passif sur support diffusif Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	Tenax TA Tenax GR Chromosorb 106 Porapak-Q	Thermique	GC/MS ou FID	NF EN ISO 16017-2 (2003) MAK DFG method 5 (2005) INSST MTA/MA-066 (2019) HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 method 2 (2016)	NF EN 14662-4 (2005)
F	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse GC-MS					EPA TO 14A (1999) EPA TO 15 (1999)
H	Analyseur automatique	Analyseur de type Chromatotec, Environnement SA, Synspech, AMA, Perkin Elmer,...				NF EN 14 662-3 US EPA TO-3

Méthodes				Référence		
N°	Description	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Air des lieux de travail	Air intérieur
I	Mesure directe par sac Tedlar et GC portable				NIOSH 3007 * (1994)	US EPA TO-16
	Moniteur portable de détection à cellule IR				NIOSH 3008 (2003)	
	Moniteur portable de détection à photoionisation, PID					
	Tubes colorimétriques à lecture directe					

Le tableau suivant récapitule le classement des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail au regard de la valeur limite établie par la Directive européenne.

Dans le cadre de cette expertise seules les méthodes documentées par des protocoles relatifs à l'air des lieux de travail et permettant d'effectuer une mesure individuelle ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 2.5.2. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 1. Les méthodes de mesure documentées par des protocoles relatifs à l'air intérieur ou air ambiant font actuellement l'objet d'une évaluation détaillée au regard des VGAI établies par l'Anses.

Tableau 6 : Classement des méthodes de mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail (en gras, les protocoles présentant les données validation les plus complètes)

Méthodes		Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire VLEP-8h
A	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/MS ou FID ou autre	INRS MétroPol M-40 INSST MTA/MA-030 NIOSH 1501 OSHA 1005 V2.1 OSHA 5000 IRSST 369 HSE MDHS 96 HSE MDHS 104 method 3 NF ISO 16200-1 DGUV 213-504 Verfahren 4 BGIA 6265 method 1 MAK DFG method 1 NF X43-267 NF EN 14662-2	1B
B	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par Headspace GC/FID	MAK DFG solvent mixtures method 4	3*
C	Prélèvement passif sur support diffusif Désorption solvant Analyse par GC/MS ou FID	INRS MétroPol M-237 INRS MétroPol M-243 OSHA 1005 V2.1 HSE MDHS 88 ISO 16200-2 NF EN 14662-5	2 (badges GABIE, 3 M 3520 et SKC 575-002)
D	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	MAK DFG Solvent mixture 5 DGUV 213-504 Verfahren 3 BGIA 6265 method 2 NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 method 1 NF EN 14662-1 NF ISO 16000-6 EPA TO-1, EPA TO-2 EPA TO-17 INRS MétroPol M-338 NIOSH 2549	1B (Tenax TA, Chromosorb 106 ou Carbopack X) 3* (Tenax GC, Porapak N, XAD-4, Carbopack B, Sphercarb) 3 (Carbopack B/Carbopack X,)
E	Prélèvement passif sur support diffusif Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	MAK DFG method 5 INSST MTA/MA-066 NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80 HSE MDHS 104 method 2 NF EN 14662-4	2 (Tenax TA) 3* (Tenax GR, Chromosorb 106, Porapak Q)

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h (0,66 mg.m⁻³), les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

- 0,1 à 2 VLEP-8h : 0,066 à 1,32 mg.m⁻³.

Compte tenu de sa pression de vapeur, le benzène est présent dans l'atmosphère sous la forme gazeuse.

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées et validées ainsi que leur limite de quantification (LQ) au regard de la VLEP-8h. La méthode B n'est pas représentée car aucune donnée de validation essentielle n'est disponible.

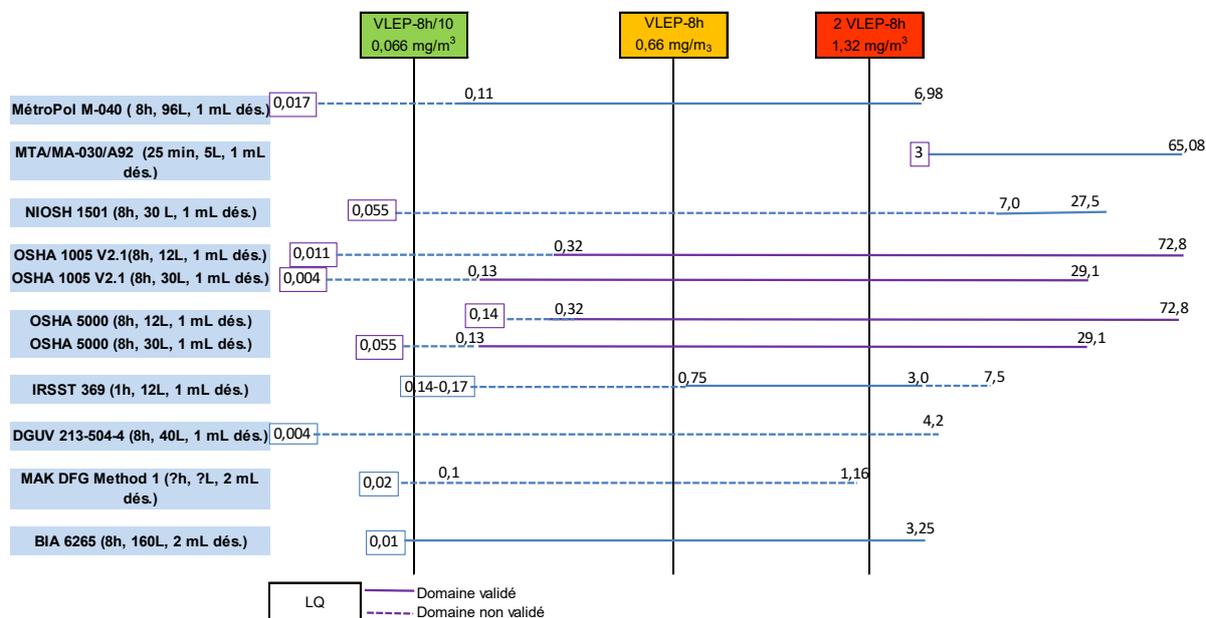


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode A pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

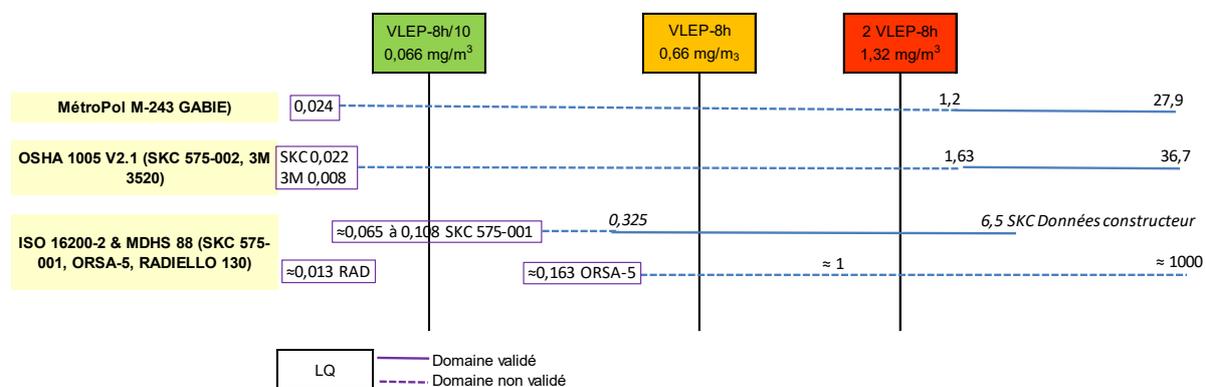


Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification, pour une désorption avec 2 mL de CS₂, des différents protocoles de la méthode C pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

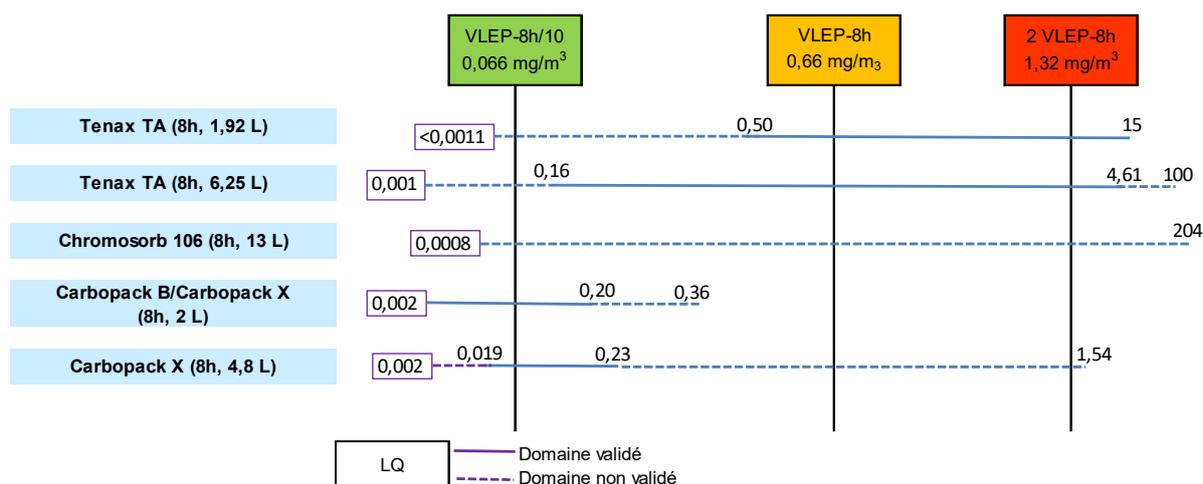


Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes phases adsorbantes de la méthode D pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

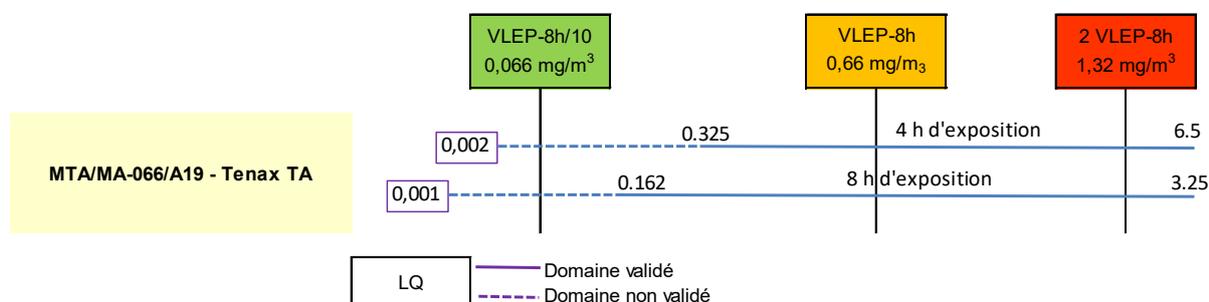


Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode E pour la mesure du benzène, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

Remarque sur l'utilisation du disulfure de carbone (CS₂)

Pour les méthodes recourant à une désorption solvant à l'aide de disulfure de carbone (CS₂), l'attention des utilisateurs est attirée sur l'importance d'utiliser un CS₂ à très faible teneur en benzène. L'indice de qualité "low in benzene" ne protège pas et indique seulement que la teneur en benzène est généralement inférieure à 50 ppm en phase liquide. Le benzène contenu dans quelques millilitres de CS₂ de cette qualité peut représenter plusieurs dizaines de pourcents du benzène analysé dans un prélèvement de 8h d'une atmosphère polluée à hauteur de la VLEP-8h. Ce biais est d'autant plus important pour les méthodes où un faible volume d'air est piégé et/ou la désorption menée avec plusieurs millilitres de CS₂.

Pour limiter ce biais, il est primordial d'utiliser une qualité de CS₂ renfermant moins d'une ppm de benzène et de réaliser des analyses de blancs solvant en amont de la désorption, avec un volume minimal de solvant, des supports prélevés.

L'attention des utilisateurs est également attirée sur le fait que le CS₂ utilisé pour la désorption dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h

2.5.2.1 Méthode A : Prélèvement actif sur tube adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID, MS ou autre

La méthode A est décrite par treize protocoles mettant en œuvre un prélèvement par pompage de l'air au travers d'un tube de charbon actif.

L'analyse est réalisée avec une désorption solvant au CS₂ suivie d'une séparation chromatographique en phase gazeuse et une détection FID ou par spectrométrie de masse ou autre.

Les protocoles INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 V2.1 & 5000, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104 et la norme NF ISO 16200-1 préconisent un prélèvement sur un tube de charbon actif, type NIOSH (100/50 mg). Trois protocoles allemands, DGUV 213-504 Verfahren 4, MAK DFG Method 1 et BIA 6265 Method 1 utilisent un tube de charbon actif de plus grande capacité, Dräger type B (300/600-700 mg). La norme NF X43-267 ne préconise pas un type particulier de tube, ni la quantité de charbon qu'il doit contenir.

Les données de validation des protocoles OSHA 1005 et 5000 apparaissent comme les plus complètes. Les normes NF X43-267 et NF ISO 16200-1, ainsi que les protocoles HSE MDHS 96 & 104, rassemblent des procédures, des exigences, et ne comportent pas ou peu de données de validation.

Conditions de prélèvement :

Les tableaux suivants synthétisent les recommandations en termes de débit, volume et durée de prélèvement, volume de solvant pour la désorption, pour les protocoles utilisant les deux types de tube.

Tableau 7 : Caractéristiques et conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles utilisant le tube charbon actif type NIOSH 100/50 mg

Protocoles	INRS MétroPol M-40	INSST MTA/MA-030	NIOSH 1501	OSHA 1005 V2.1	OSHA 5000	IRSST 369	HSE MDHS 96	HSE MDHS 104	NF ISO 16200-1
Débit (mL.min ⁻¹)	200	200	10 à 200	50	50	200	NR	20 à 200	< 200
Volume de prélèvement recommandé (L)	96	5	5 à 30 max	12	12	12	NR	10	10 max
Durée recommandée (min)	480 max	25	480	240	240	60	NR	50 à 500	50 max
Volume de CS ₂ recommandé pour la désorption (mL)	4	1	1	1	1	1	NR	1	1

Tableau 8 : Caractéristiques et conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles utilisant le tube charbon actif Dräger type B 300/600-700 mg

Protocoles	DGUV 213-504 Verfahren 4	MAK DFG Method 1	BIA 6265 method 1
Débit (mL.min ⁻¹)	333	400	333
Volume de prélèvement recommandé (L)	40	192	40 mais 160 possibles
Durée recommandée (min)	120	480	120 prolongeable à 480
Volume de CS ₂ recommandé pour la désorption (mL)	2	10	5

Parmi les protocoles utilisant le tube NIOSH, 5 protocoles recommandent une durée de prélèvement supérieure ou égale à 240 min soit 4 heures pour le contrôle de la VLEP-8h. Le protocole espagnol de l'INSST et canadien de l'IRSST visent un prélèvement de plus courte durée ne dépassant pas 25 ou 60 minutes.

Parmi les protocoles utilisant le tube Dräger type B, une durée de prélèvement de 8 heures peut être atteinte avec les protocoles MAK DFG Method 1 et BIA 6265 method 1.

Domaine de validation pour un prélèvement de 8 h :

Les protocoles HSE MDHS 96 & 104 et les normes NF X43-267 et NF ISO 16200-1 ne comportent pas d'informations permettant de définir un domaine de validation propre au benzène. Le protocole HSE MDHS 104 donne un domaine commun à l'ensemble des COV, de 0,1 à 100 ppm, et la norme NF ISO 16200-1, environ 1 à 1000 mg.m⁻³ sans précision du composé concerné.

Pour les autres protocoles les domaines de validation sont les suivants :

Protocoles utilisant le tube NIOSH CA 100/50 mg :

- INRS MétroPol M-040 : 10 à 670 µg par tube, soit pour 8 h de prélèvement (96 L) : 0,11 à 6,98 mg.m⁻³ (domaine établi par dopage par transfert gazeux au débit de 0,2 L.min⁻¹) Ce qui correspond à 0,17 à 10,6 * VLEP-8h.
- INSST MTA/MA-030 : 3 à 65,08 mg.m⁻³ de benzène dans une atmosphère contenant du toluène, de l'éthylbenzène, du p-xylène et du triméthylbenzène pour une concentration totale de 3,035 g.m⁻³, ce qui correspond à 4,5 à 98,5*VLEP-8h. Le domaine est de 3 à 164,6 mg.m⁻³ dans une atmosphère ne comprenant que du benzène et 82 % HR.
- NIOSH 1501 : 42 à 165 mg.m⁻³ pour 5 L d'air prélevés soit 7 à 27,5 mg.m⁻³ pour 30 L, ce qui correspond à 10,6 à 41,7*VLEP-8h.
- OSHA 1005 : 0,01 à 6,6 mg.m⁻³ pour 12 L, ce qui correspond à 0,02 à 10*VLEP-8h, domaine établi par génération d'atmosphères à 80 % HR, 22 °C, et prélèvement de 240 min à 0,05 L.min⁻¹.
- OSHA 5000 : Reprise du domaine établi pour le protocole OSHA 1005.
- IRSST 369 : Validation entre 0,75 et 3 mg.m⁻³ au volume recommandé pour le prélèvement de 12 L, soit 1,1 à 4,5*VLEP-8h.

Protocoles utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg

- DGUV 213-504- Verfahren 4 : gamme de mesures couvrant 0,004 à 4,2 mg.m⁻³ pour 40 L prélevés, soit 0,006 à 6,4*VLEP-8h. Les données de validation sont obtenues par dopage seringue directement sur le tube.
- MAK DFG Method 1 : de 0,495 à 5,82 mg.m⁻³, soit 0,75 à 8,7*VLEP-8h., sans précision de la durée de l'exposition et du volume prélevé. La validation a été réalisée lors d'un circuit d'inter-comparaison organisé par le VITO (B)⁴.
- BIA 6265 Method 1 : 0,1 à 15 mg.m⁻³, à priori sur 40 L prélevés sur 2 heures. Le protocole indique que le prélèvement peut être prolongé pour couvrir 8 heures sans évoquer un changement de débit. Dans ce cadre, le domaine couvre 0,025 à 3,75 mg.m⁻³ pour 160 L prélevés, soit 0,04 à 5,7*VLEP-8h.

Limite de quantification :

Les informations suivantes sont disponibles.

La norme NF X43-267 ne fournit pas d'indication sur la LQ pour le benzène.

Protocoles utilisant le tube NIOSH 100/50 mg :

- HSE MDHS 96 : ne renseigne pas la LQ.
- HSE MDHS 104 : 0,1 ppm pour un prélèvement de 120 à 480 L, sans précision sur le composé organique volatil visé.
- NF ISO 16200-1 : la limite inférieure d'applicabilité est de 1 mg.m⁻³ pour 10 L prélevés, sans précision du composé concerné.
- INRS MétroPol M-40 : la LQ est de 1,6 µg de benzène sur le tube soit 0,017 mg.m⁻³ pour 96 L prélevés.
- INSST MTA/MA-30 : la limite inférieure du domaine recommandé est de 3 mg.m⁻³ pour 5 L prélevés soit 15 µg sur le tube.
- NIOSH 1501 : la limite de détection (LD) est de 0,5 µg sur le tube soit une LQ de 0,5 x 3,3 = 1,65 µg pour 30 L prélevés, soit 0,055 mg.m⁻³.
- OSHA 1005 : la LD est de 38 ng sur le tube, la LQ de 127 ng soit pour 12 L prélevés, 0,011 mg.m⁻³ et 0,004 mg.m⁻³ pour 30 L prélevés.
- OSHA 5000 : la LD est de 0,499 µg sur le tube, la LQ de 0,499 x 3,3 = 1,65 µg soit pour 12 L prélevés 0,14 mg.m⁻³ et 0,055 mg.m⁻³ pour 30 L prélevés.
- IRSST 369 : la LD est de 0,5 µg sur le tube, la LQ de 0,5 x 3,3 = 1,65 µg soit pour 12 L prélevés 0,14 mg.m⁻³.

Protocoles utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg

- DGUV 213-504- Verfahren 4 : la LQ est de 0,16 µg de benzène sur le tube soit 0,004 mg.m⁻³ pour 40 L prélevés et une désorption dans 2 mL de CS₂.
- MAK DFG Method 1 : la LD, pour une désorption dans 10 mL de CS₂, est de 0,03 mg.m⁻³ soit une LQ de 0,03 x 3,3 = 0,1 mg.m⁻³ pour 192 L prélevés.
- BIA 6265 Method 1 : pour une désorption dans 5 mL de CS₂, la LQ est de 0,1 mg.m⁻³ pour 40 L prélevés, 0,025 mg.m⁻³ pour 160 L.

⁴ VLAAMSE INSTELLING VOOR TECHNOLOGISCH ONDERZOEK – MOL - BELGIQUE

Les limites de quantification fournies par les protocoles INRS MétroPol M-40, NIOSH 1501, OSHA 1005 et 5000, DGUV 213-504 Verfahren 4 et BIA 6265 Method 1 (160 L) permettent d'atteindre le dixième de la VLEP-8h envisagée, soit $0,066 \text{ mg.m}^{-3}$.

Capacité / volume de claquage :

Le protocole HSE MDHS 96 ainsi que les normes NF X43-267 et NF ISO 16200-1 ne fournissent pas de données sur le volume de claquage ou la capacité du support. Le protocole HSE MDHS 104 précise simplement de vérifier que la capacité du tube n'a pas été dépassée en analysant la seconde plage pour s'assurer de l'absence du polluant visé.

Les informations suivantes sont disponibles :

- Protocoles utilisant le tube NIOSH CA 100/50 mg :
 - INRS MétroPol M-40 : Aucun claquage n'est constaté à $670 \mu\text{g}$ sur le tube soit 7 mg.m^{-3} pour 96 L prélevés. Les essais de claquage ont été effectués par transfert gazeux au débit de $0,2 \text{ L.min}^{-1}$, pour 96 litres (8h).
 - INSST MTA/MA-30 : La capacité a été déterminée avec des atmosphères contrôlées renfermant 82 % HR. Plusieurs cas de figure ont été considérés :
 - Le plus favorable, seul le benzène est généré sous 82 % HR et à la concentration de $164,58 \text{ mg.m}^{-3}$. Dans ces conditions le claquage survient après 41 L prélevés au débit de $0,2 \text{ L.min}^{-1}$ (soit 200 min de prélèvement), ce qui représente une capacité de 6,75 mg.
 - Le moins favorable, le benzène est généré, sous 82 % HR, à la concentration de $65,08 \text{ mg.m}^{-3}$ en association avec du toluène, de l'éthylbenzène, du p-xylène et du 1,2,4-triméthylbenzène. La concentration totale en COV est de $3,035 \text{ g.m}^{-3}$. Dans ces conditions, le claquage survient après 7 L prélevés au débit de $0,25 \text{ L.min}^{-1}$, soit 28 min.
 - NIOSH 1501 : Le volume de claquage pour une atmosphère renfermant 149 mg.m^{-3} est supérieur à 45 L prélevés à un débit inférieur à $0,2 \text{ L.min}^{-1}$, soit une capacité minimale supérieure à 6,70 mg.
 - OSHA 1005 : La capacité est vérifiée par le prélèvement à $0,05 \text{ L.min}^{-1}$ d'une atmosphère à 22 °C et 80 % HR renfermant $72,8 \text{ mg.m}^{-3}$ de benzène. Aucun claquage n'est constaté pour 30 L prélevés. La capacité minimale est supérieure à 2,18 mg.
 - OSHA 5000 : Reprise des données de l'OSHA 1005.
 - IRSST 369 : Aucun claquage n'est observé pour un prélèvement de 12 L, au débit de $0,2 \text{ L.min}^{-1}$, pour une atmosphère à $7,5 \text{ mg.m}^{-3}$. La capacité minimale est supérieure à 0,09 mg.
- Protocoles utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg :
 - DGUV 213-504 : Aucun claquage n'est observé pour un prélèvement de 40 L, au débit de $0,33 \text{ L.min}^{-1}$, pour une atmosphère à $4,2 \text{ mg.m}^{-3}$. La capacité minimale est supérieure à 0,105 mg.
 - MAK DFG Method 1 : Aucun claquage n'est observé lors des essais inter-laboratoires menés par le VITO à 1,79 ppm, soit $5,82 \text{ mg.m}^{-3}$. Le protocole ne mentionne pas d'indication sur la durée de l'essai et le volume prélevé.
 - BIA 6265 : Aucun claquage n'est observé pour un prélèvement de 40 L, au débit de $0,33 \text{ L.min}^{-1}$, pour une atmosphère à 15 mg.m^{-3} . La capacité est supérieure à 0,375 mg.

Les protocoles INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-30 et OSHA 1005 et 5000 sont cohérents pour indiquer une capacité du tube type NIOSH 100/50 mg comprise entre 6,5 et 7 mg lorsque le benzène est le seul polluant. La génération réalisée dans le cadre de la validation du protocole INSST MTA/MA-30, en présence d'une concentration en hydrocarbures aromatiques de l'ordre de 3 g.m^{-3} et de 82 % HR, montre pour le benzène une capacité maximale de 0,456 mg.

Avec le tube Dräger type B 300/600-700 mg, la capacité minimale mesurée est de 0,375 mg. La première plage renfermant 3 fois plus de charbon que le tube NIOSH, il est probable que la capacité minimale est au moins égale à celle de ce dernier.

Efficacité de désorption et taux de récupération :

Le protocole HSE MDHS 96 ainsi que les normes NF X43-267 et NF ISO 16200-1 ne fournissent pas de données sur l'efficacité de désorption et le taux de récupération. Le protocole HSE MDHS 104 précise que le taux de récupération pour les composés organiques volatils est considéré comme égal à 100 % dès lors que la capacité du tube n'a pas été dépassée.

Les informations suivantes sont disponibles pour les autres protocoles :

- Protocoles utilisant le tube NIOSH CA 100/50 mg
 - INRS MétroPol M-40 : Le taux de récupération est calculé après dopage liquide puis passage de 48 L d'air. 6 essais par niveau, les masses déposées correspondent à 4 concentrations, 0,2, 0,26, 1,8 et 7 mg.m^{-3} . Le taux moyen pour chaque concentration est situé entre 94,2 et 100,3 %.
 - INSST MTA/MA-30 : Le taux de récupération est calculé après dopage liquide avant une conservation une nuit à $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Le taux moyen pour deux concentrations, 18,1 et $281,7 \text{ } \mu\text{g}$ déposés est respectivement de 100,7 et 97,6 %.
 - NIOSH 1501 : Le taux de récupération est contrôlé par dopage liquide pour des concentrations égales à 5 fois la LQ et 0,1 fois la valeur limite de $3,25 \text{ mg.m}^{-3}$. Le protocole indique que le taux est acceptable, sans précision.
 - OSHA 1005 : Le taux de récupération moyen calculé après dopage liquide à 7 niveaux entre 0,13 et $79,1 \text{ } \mu\text{g}$, soit 0,01 à $6,6 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 12 L d'air prélevé, est de 97,0 %.
 - OSHA 5000 : le protocole présente les mêmes données que le protocole OSHA 1005.
 - IRSST 369 : Le taux de récupération est de 99,3 %. Ce taux est calculé à partir de l'analyse de 30 tubes dopés avec 5 à 7 solutions de concentrations différentes étagées entre 0,75 à 3 mg.m^{-3} .
- Protocoles utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg :
 - DGUV 213-504 : Le taux de récupération est calculé après dopage liquide d'une solution étalon diluée pour 4 niveaux de concentration étagés entre 0,004 et 2 mg.m^{-3} pour 40 L prélevés. Les taux sont compris entre 98 et 105 %.
 - MAK DFG Method 1 : Le taux de récupération est de 98 % pour des tubes dopés avec des masses de 20 et $100 \text{ } \mu\text{g}$, représentant des prélèvements de 192 L aux concentrations de 0,1 et $0,52 \text{ mg.m}^{-3}$.
 - BIA 6265 : Le taux de récupération est de 88 % pour des concentrations comprises entre 0,1 et 15 mg.m^{-3} pour 40 L prélevés, sans précision sur les conditions de l'essai.

Quel que soit le type de tube utilisé, la désorption du benzène sur le charbon actif par le CS₂ est quantitative. Le taux de récupération est toujours supérieur à 94 %.

Linéarité du détecteur :

Le protocole INRS MétroPol M-40 vérifie la linéarité de la réponse du benzène dans le CS₂ avec la détection par spectrométrie de masse de la LQ à 1000 µg sur le tube. Le protocole MAK DFG Method 1 vérifie la linéarité de la réponse FID entre 10 et 10000 µg.L⁻¹. Tous les autres protocoles, hormis ceux généraux aux COV et les normes de procédures, indiquent une réponse linéaire du détecteur sur le domaine étudié.

Conservation :

Les protocoles IRSST 369, MAK DFG Method 1, HSE MDHS 96 et les normes de procédures de NF X43-267 et NF ISO 16200-1, ne renseignent pas sur les conditions et la conservation des échantillons avant analyse.

Les informations suivantes sont disponibles pour les autres protocoles :

- Protocoles utilisant le tube NIOSH CA 100/50 mg
- INRS MétroPol M-40 : Les taux moyens de récupération après stockage 8 jours à température ambiante, 3 essais à 14,5 µg par tube – 0,151 mg.m⁻³ pour 96 L – et 3 essais à 670 µg par tube – 6,98 mg.m⁻³ pour 96 L – sont respectivement de 95,4 % et 90,5 %. Les taux pour des tubes chargés aux mêmes concentrations et conservés 8 jours à la température ambiante suivie de 22 jours à 4 °C, sont respectivement de 94,0 et 99,3 %.
- INSST MTA/MA-30 : Pour des concentrations comprises entre 65,6 et 68,5 mg.m⁻³, 5 L prélevés, le taux de récupération est de 102,9 % pour une conservation 7 jours à température ambiante. En milieu réfrigéré ce taux est de 98,6 % pour 7 jours, 99,9 % pour 14 jours et 101,3 % pour 21 jours.
- NIOSH 1501 : La conservation est mentionnée comme « acceptable » après 30 jours à 5 °C.
- OSHA 1005 : La conservation a été étudiée avec une génération d'atmosphère à 80 % HR, 22 °C, à la concentration de 3,25 mg.m⁻³. Trente-trois tubes ont été prélevés, 3 analysés à t₀, 15 conservés à 22 °C et analysés par trois à t+5j, t+8j, t+12j, t+15 j et t+19j ; les 15 autres tubes conservés à 4 °C et analysés selon les mêmes modalités. Les taux de récupération à température ambiante varient entre 96,8 et 100,4 % ; à 4 °C, entre 97,7 et 100,4 %.
- OSHA 5000 : le protocole reprend les valeurs de l'OSHA 1005.
- Protocoles utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg
- DGUV 213-504 Verfahren 4 : Le protocole indique que les tubes peuvent être conservés 7 jours à température ambiante. Aucune donnée chiffrée n'appuie cette affirmation.

La conservation du benzène sur le charbon actif semble ne pas poser de problème que ce soit à la température ambiante ou en enceinte réfrigérée. La plus faible concentration suivie est de 0,152 mg.m⁻³ et la plus forte 7,28 mg.m⁻³ pour 92 L prélevés et 8 heures de prélèvement. Les taux de récupération respectent les exigences.

Conditions environnementales :

L'influence des conditions environnementales est seulement rapportée dans les protocoles INSST MTA/MA-30, NIOSH 1501, OSHA 1005 et BIA 6265 Method 1.

- Protocoles utilisant le tube NIOSH CA 100/50 mg :
- INSST MTA/MA-30 : L'influence sur la capacité de piégeage du tube de l'humidité et de la présence de copolluants, de la même famille chimique que le benzène, a été étudiée. L'humidité réduit de 30 % la capacité de piégeage dans les atmosphères très chargées. Pour une atmosphère renfermant 65,08 mg.m⁻³ de benzène et 3,035 g.m⁻³ d'autres composés aromatiques, le volume de claquage est de 10,6 L à 10 % HR et 7,0 L à 82 % HR. L'influence de la copollution est majeure, la capacité est de 41 L pour une atmosphère à 82 % HR renfermant uniquement 164,6 mg.m⁻³ de benzène, 7,0 L pour une atmosphère toujours à 82 % HR, renfermant 65,08 mg.m⁻³ de benzène associé avec 2970 mg.m⁻³ d'autres aromatiques.
- NIOSH 1501 : Il est indiqué que le volume de prélèvement doit être réduit en présence d'humidité et d'autres copolluants.
- OSHA 1005 : L'influence de l'humidité et de la présence de copolluants a été étudiée. Une atmosphère polluée par une concentration en benzène de 31,9 mg.m⁻³ et une concentration d'essence de 890 mg.m⁻³ sous 80 % HR et à 22 °C a été prélevée sur 3 tubes, 240 minutes au débit de 50 mL.min⁻¹. Les concentrations retrouvées sur les tubes représentent 99,8 %, 100,1 % et 98,9 % de la valeur théorique, aucune trace de benzène n'est détectée dans la seconde plage du tube alors que 5,25 % de la concentration en essence y est retrouvée.
- Protocole utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg :
- BIA 6265 Method 1 : Il est indiqué que l'humidité, à 80 % HR, n'a pas d'influence sur la qualité du prélèvement.

Spécificité et interférences :

Les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. Leur influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates. Pour s'en affranchir, il est également possible d'utiliser une autre colonne chromatographique de polarité différente ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.

Incertitudes de mesure :

La norme NF X43-267 et les protocoles INRS MétroPol M-40 et HSE MDHS 96 ne fournissent pas de données d'incertitude. Les protocoles INSST MTA/MA-30 et DGUV 213-504 Verfahren 4 fournissent qu'un coefficient de variation analytique, respectivement inférieur à 3 % et compris entre 1 et 4,3 %.

Les informations suivantes sont disponibles :

- Protocoles utilisant le tube NIOSH CA 100/50 mg
- NIOSH 1501 : le protocole indique une valeur de biais de -0,4 ; une incertitude élargie de 0,059 et une précision de ± 11,4%.
- OSHA 1005 : l'incertitude élargie pour un prélèvement d'une atmosphère à 3,84 mg.m⁻³, conservé 19 jours à température ambiante, est de ± 9,94 % incluant 5 % de variabilité de la pompe.
- OSHA 5000 : le protocole reprend les données de l'OSHA 1005.

- IRSST 369 : les données d'incertitudes sont les suivantes, pour 30 prélèvements réalisés à 5 à 7 niveaux entre 0,75 et 3 mg.m⁻³, reproductibilité analytique 1 %, répétabilité 2,0 %, précision 97,3 %, incertitude analytique 3,6 % et incertitude globale incluant 5 % de variabilité de la pompe, 12 %.
- Protocoles utilisant le tube Dräger type B 300/600-700 mg :
- MAK DFG Method 1 : Le protocole mentionne des valeurs d'incertitudes analytiques : déviation standard de 5,6% et variation moyenne de 12,5 %. Des valeurs de précisions (*accuracy*) sont données suite à la participation à des circuits d'inter-comparaison du VITO : 97,1 à 101,2 % pour des concentrations de 0,5 à 5,4 mg.m⁻³.
- BIA 6265 Method 1 : Le protocole précise que l'incertitude élargie selon la norme EN 482 est de 18,1 et 17,7 % pour respectivement 0,1 et 13 mg.m⁻³.

Les incertitudes élargies calculées avec le protocole IRSST 369 et BIA 6265 Method 1 sont de 18,1 et 12 % et répondent aux exigences de l'EN 482. Elles ne sont pas validées au dixième de la VLEP-8h de 0,66 mg.m⁻³ mais s'en approchent, 0,1 et 0,17 mg.m⁻³. Elles couvrent le domaine de validation de la VLEP-8h transitoire de 0,165 mg.m⁻³.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu des limites de quantification et de la capacité du support, le tube NIOSH, 100/50 mg de charbon actif, permet de couvrir le domaine 0,066 à 132 mg.m⁻³, 0,1 à 2 VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h au débit de 0,1 à 0,2 L.min⁻¹ soit 48 à 96 L, sans crainte de dépasser la capacité. Le protocole INSST MTA/MA-30 présente le cas le plus défavorable, une atmosphère à 82 % HR renfermant 65,08 mg.m⁻³ de benzène et 3,035 g.m⁻³ d'un mélange de toluène, éthylbenzène, p-xylène et triméthylbenzène. Dans cette atmosphère la capacité du tube est de 456 µg de benzène ce qui représente pour un prélèvement de 96 L une concentration de 4,75 mg.m⁻³, plus de sept fois supérieure la VLEP-8h pour une désorption réalisée avec 1 mL de CS₂ haute pureté sans benzène.

Le tube Dräger type B, 300/600-700 mg de charbon actif, permet de prélever, du fait d'une plus grande capacité, 160 à 192 L, mais nécessite un volume de solvant plus important pour la désorption. Le protocole DGUV 213-504 Verfahren 4, avec un volume de désorption de 2 mL, couvre le domaine recherché. En réduisant, pour les protocoles MAK DFG Method 1 et BIA 6265 Method 1 le volume de désorption, initialement de 10 et 5 mL, à 2 mL, ces deux protocoles peuvent couvrir également le domaine.

Les données de validation pour le benzène, prélevé sur le charbon actif, ne sont pas toujours complètement disponibles dans chaque protocole. Mais les performances d'un même support de prélèvement, analysé de façon semblable dans différents protocoles, peuvent être rassemblées, aucune raison apparente justifiant un comportement différent.

En conclusion, la méthode A permet de couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, avec un prélèvement sur tube de charbon actif 100/50 mg sur la base des protocoles INRS MétroPol M-30, OSHA 1005 & 5000, NIOSH 1501, IRSST 369. Le prélèvement doit être mené avec un débit minimum de 0,1 L.min⁻¹ sur 8 heures ou 0,2 L.min⁻¹ sur 4 heures, débits dans la gamme recommandée par les protocoles pour ce support. La désorption du tube doit être réalisée avec 1 mL de CS₂ haute pureté exempt de benzène.

Comme alternative, le prélèvement peut être réalisé sur un support de plus grande capacité en charbon actif TCA 300/600-700 comme décrit par les protocoles DGUV-213-504, MAK DFG Method 1 et BIA 6265. Les données de validation permettent de couvrir 0,1 à 2 VLEP-8h en considérant un débit de $333 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) sur 8 heures et une désorption dans 2 mL de CS_2 .

En rassemblant les informations des divers protocoles, les différents critères de validation sont bien renseignés et satisfont aux exigences. Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 1B au regard du contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h de $0,66 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

L'attention des utilisateurs est sur le fait que le CS_2 utilisé comme solvant pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.

2.5.2.2 Méthode B : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par headspace/GC/FID

Cette méthode est portée par le protocole MAK DFG Solvent mixture 4 (1997). Le prélèvement actif est réalisé par le prélèvement de l'air au travers d'un tube renfermant deux plages de charbon actif 700/300 mg (SKC 226-36) au débit de $0,5$ à $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pour l'analyse, le charbon est désorbé avec 10 mL d'un mélange de diméthylformamide, diméthylacétamide, alcool benzylique ou phtalique acide de diméthyle ester, avant l'analyse headspace/GC/FID. La température de maintien en headspace est de $90 \text{ }^\circ\text{C}$, la durée de 45 min, l'aiguille est portée à $130 \text{ }^\circ\text{C}$ et le volume injecté de 1 mL ou équivalent à une ouverture de vanne de 3 secondes. La séparation est réalisée en chromatographie gazeuse et la détection par FID. L'étalonnage est externe, réalisé à partir de solutions dopées.

Le volume de prélèvement recommandé est de 120 L pour une durée recommandée de 1 à 4 heures. Le protocole a été validé entre 0,1 et 2 fois la valeur limite MAK (1995) de 10 solvants autres que le benzène.

L'étude de ce protocole n'a pas été approfondie, aucune donnée de validation pour le benzène n'étant fournie.

Par l'absence de données essentielles propres au prélèvement et à l'analyse du benzène, la méthode B portée par le protocole MAK DFG Solvent mixture 4 est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique de la VLEP-8h.

2.5.2.3 Méthode C : Prélèvement passif sur support diffusif / désorption solvant / analyse par GC/FID, MS ou autre

Cette méthode est basée sur un prélèvement passif à l'aide d'un support diffusif. Elle est décrite par 6 protocoles préconisant 5 différents supports renfermant du charbon actif, à diffusion axiale ou radiale. La méthode d'analyse est commune aux 6 protocoles, désorption solvant CS_2 , séparation par chromatographie gazeuse avec détection par FID, spectrométrie de masse, voire PID.

Les protocoles INRS MétroPol M-237 et M-243 utilisent le badge GABIE et diffèrent par le mode de détection analytique, FID pour M-237, masse pour M-243. Le protocole OSHA 1005 V2.1 préconise deux badges, le SKC 575-002 et le 3M 3520 avec un mode de détection analytique par FID.

Le protocole HSE MDHS 88 préconise 4 supports, l'ORSA-5, le 3M 3520, le SKC 575-001 et le RADIELLO 130. La norme ISO 16200-2 reprend ces 4 supports ainsi que le badge ASSAY Technology ChemDisk 541. Ce dernier n'a pas été évalué, remplacé par les badges ASSAY Techn. 525AT et 566AT dont les paramètres et les performances diffèrent notablement, il n'est plus commercialisé. Ces deux protocoles autorisent tous les types de détections analytiques.

Le dernier protocole, générique, la norme NF EN 14662-5 décrit la méthode normalisée pour le mesurage de la concentration de benzène dans l'air ambiant. Il préconise le badge ORSA-5 et tube RADIELLO 130 et autorise toutes les détections analytiques. Cette norme s'applique pour des concentrations comprises entre 0,5 et 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, inférieures au dixième de la VLEP-8h envisagée.

L'évaluation de la méthode est réalisée à partir des 6 protocoles et des données relatives aux différents supports.

Le tableau suivant décrit les principales caractéristiques des supports cités.

Tableau 9 : Caractéristiques des supports diffusifs

Badge	GABIE	SKC 575-001	SKC 575- 002	3M 3520	DRÄGER ORSA-5	RADIELLO 130
Diffusion	Axiale					Radiale
Support rétif	Charbon actif	Charbon actif	ANASORB 747 *	Membrane de charbon actif	Charbon actif	Charbon actif
Masse	200 mg	350 mg	500 mg	170 mg	400 mg	530 mg
Protocoles	INRS MétroPol M-237 & 243	HSE MDHS 88	OSHA 1005 V2.1	OSHA 1005 V2.1 HSE MDHS 88	HSE MDHS 88 NF EN 14662-5	HSE MDHS 88 NF EN 14662-5
<i>* : charbon actif organique présentant des pores réguliers et à très faible taux de cendres</i>						

Débits d'échantillonnage des supports diffusifs :

Les débits d'échantillonnage des supports sont présentés dans le tableau suivant. Leurs niveaux de validation sont ceux décrits dans la norme ISO 16200-2 et basés sur la norme EN 838⁵. Trois niveaux sont définis, à savoir :

- Niveau A : évaluation du débit pour le constituant à doser incluant l'étude, conformément aux exigences et méthodes d'essais définis dans la norme EN 838, de l'influence de la durée d'exposition, de la température, de l'humidité, de la rétrodiffusion, du stockage, de l'efficacité de la désorption, de la vitesse de l'air, avec une incertitude globale n'excédant pas 30 % ;
- Niveau B : évaluation partielle du débit selon l'EN 838, ou débit calculé selon un analogue dans une série homologue soumis aux essais définis dans la norme EN 838, ou par comparaison avec une méthode indépendante validée tel le prélèvement actif sur un tube ou passif sur un dispositif différent ;

⁵ La norme NF EN 838 a été annulée et remplacée en mai 2022 par la norme NF EN 23320

- Niveau C : le débit est théorique et calculé à partir d'estimations des coefficients de diffusion et des constantes géométriques dépendantes du dispositif. Ce débit doit être employé avec prudence et confirmé expérimentalement avant une utilisation de mesurage.

Tableau 10 : Débits d'échantillonnage du benzène des différents supports évalués

Badge	Débit à 25 °C, 1 atm (mL.min ⁻¹)	Niveau de validation	Protocole
GABIE	43,9	A	INRS MétroPol M-237 & 243
SKC 575-001	16,0	A	HSE MDHS 88, ISO 16200-2
SKC 575-002	17,0	A	OSHA 1005
3M 3520	34,6 35,5	NR B	OSHA 1005 HSE MDHS 88, ISO 16200-2
DRÄGER ORSA-5	6,44	A	HSE MDHS 88, ISO 16200-2
RADIELLO 130	80,0	A	HSE MDHS 88, ISO 16200-2

NR : non renseigné

Durées d'exposition :

Les protocoles recommandent les durées d'exposition suivantes :

Tableau 11 : Durées d'exposition et volumes recommandés pour le prélèvement du benzène par les différents supports évalués

Badge	Durée d'exposition recommandée (min)	Volume de prélèvement recommandé (L)	Volume de CS ₂ recommandé pour la désorption (mL)	Protocole
GABIE	480, testée jusque 547	Testé jusqu'à 24	2 à 5	INRS MétroPol M-237 & 243
SKC 575-001	480	7,7	2	HSE MDHS 88, ISO 16200-2
SKC 575-002	10 & 240, testée jusqu'à 600	4,08 testé jusqu'à 10,2	2	OSHA 1005
3M 3520	10 & 240, testée jusqu'à 600 480	8,3 testé jusqu'à 20,7 17	2	OSHA 1005 HSE MDHS 88, ISO 16200-2
DRÄGER ORSA-5	480	3,09	2 à 10	HSE MDHS 88, ISO 16200-2
RADIELLO 130	480	38,4	2	HSE MDHS 88, ISO 16200-2

Données de validation du débit de diffusion :

Les protocoles INRS MétroPol M-237 & M-243 ne fournissent pas les données de validation expérimentale du débit de diffusion. Celles-ci sont disponibles dans la note documentaire ND

2076 publiée en 1998 (*Cahier de notes documentaires –Hygiène et Sécurité du travail – N° 171, 2^e trimestre 1998*). Cette note présente un circuit d'inter-comparaison de prélèvements et d'analyses de benzène sur des tubes charbon actif, des badges GABIE et 3M 3500. Elle contient également des données sur la validation du débit de diffusion du benzène avec le badge GABIE. La validation a été réalisée selon le protocole de l'EN 838, en atmosphère contrôlée à 20 °C, 50 % HR, une vitesse d'air variant entre 0,2 et 0,6 m.s⁻¹ et une concentration comprise entre 1,6 et 16 mg.m⁻³ pour des durées d'exposition d'une à six heures.

L'ISO 16200-2 indique que les débits de diffusion du benzène pour les badges ORSA-5, SKC 575-001 et tube RADIELLO 130 ont été totalement validés au regard des exigences de l'EN 838. Le dossier de validation du badge 575-001 pour le benzène, par SKC et selon les exigences du NIOSH, est publié et accessible, il présente les données essentielles de cette validation (SKC, 1990). Le badge 3M 3520 n'est validé que partiellement, le débit de diffusion a été extrapolé à partir du débit, totalement validé, d'un composé de la même famille chimique. Aucune donnée n'est disponible quant au niveau de validation du badge SKC 575-002 au regard des prescriptions de l'EN 838. Le constructeur sur son site indique que l'ensemble des données sont regroupées dans la validation du protocole OSHA 1005.

Stabilité du débit :

La variation du débit du badge GABIE n'est pas influencée par la durée de l'exposition, la concentration du polluant entre 1,6 et 16 mg.m⁻³, la vitesse d'air entre 0,2 et 0,6 m.s⁻¹, la présence de copolluants d'une essence à une concentration totale de l'ordre de 150 ppm.

Pour les badges ORSA-5, SKC 575-001 et tube RADIELLO 130, l'étude de l'effet de la durée d'exposition selon le paragraphe 8.3.3.2 de l'EN 838 a été réalisée, puisqu'ils répondent totalement aux exigences de la norme.

Le dossier de validation du badge 575-001 indique une stabilité du débit contrôlée sur une durée de 12 heures à une concentration de 6,5 mg.m⁻³ et une vitesse d'air de 0,2 m.s⁻¹.

Les données de validation de l'OSHA 1005, pour une exposition à des concentrations de 7,5 et 75 mg.m⁻³, indiquent respectivement une baisse du débit de 10,0 % et 9,2 % entre la 15^{ième} et la 480^{ième} minute de prélèvement pour le badge SKC 575-002 et de 9,5 % et 3,0 % pour le 3M 3520.

Rétrodiffusion :

La rétrodiffusion mesurée sur le badge GABIE, après 30 minutes d'exposition à une atmosphère de 16 mg.m⁻³ de benzène suivie d'une exposition de 450 minutes à une atmosphère non polluée, est inférieure à 2 % des analytes piégés.

Le protocole OSHA 1005 a étudié la rétrodiffusion des badges SKC 575-002 et 3M 3520 en déterminant le taux de récupération après exposition de 2 sets de badges à 80 % HR et 22,2 °C, chargé en benzène pendant une heure. Un des sets et ensuite été exposé pendant 3 heures à cette même atmosphère mais non polluée. La charge sur le badge est de 75,3 µg de benzène et dans ces conditions la rétrodiffusion est inférieure au pourcent.

Le dossier de validation du badge 575-001 par SKC indique, pour une exposition de 4 heures de 20 badges à 6,5 mg.m⁻³ dans une atmosphère à 80 % HR suivie d'une exposition pour 10 d'entre eux dans une atmosphère sans benzène, un écart entre les deux lots de moins de 10%.

Ces données confirment que le phénomène de rétrodiffusion n'est généralement pas significatif avec un support de rétention de type charbon actif.

Domaine de validation :

Les domaines de validation sont disponibles ou peuvent être déduits pour les protocoles OSHA 1005 (SKC 575-002 et 3M 3520), INRS MétroPol-237 & 243 (GABIE). Le protocole HSE MDHS 88 et la norme ISO 16200-2 n'indiquent qu'un domaine d'application générique aux COV.

- GABIE : Le domaine de validation peut être établi à partir des éléments figurant dans la ND 2076. Le débit de diffusion est validé entre 1,6 et 16 mg.m⁻³ pour des durées d'exposition étagées entre 1 et 6 heures, soit 1,2 à 12 mg.m⁻³ rapportés à 8 heures. Le circuit d'inter-comparaison entre GABIE, 3M 3500 et prélèvement actif sur tubes charbon actif est réalisé avec des générations de 6,4 et 31,9 mg.m⁻³ pendant 7 heures, équivalents à 5,6 à 27,9 mg.m⁻³ rapportés à 8 heures. ORSA-5, SKC 575-001 & RADIELLO 130 : Le domaine de validation indiqué dans la norme ISO 16200-2 et le protocole HSE MDHS 88 est un domaine d'application générique aux COV sans précision pour le benzène, approximativement 1 à 1000 mg.m⁻³ pour 8 heures d'exposition. Le dossier de validation du badge SKC, selon les exigences de NIOSH, indique que la validation a été réalisée entre 0,1 et 2 ppm, soit 0,325 et 6,5 mg.m⁻³ sur 8 heures d'exposition.
- SKC 575-002 & 3M 3520 : Dans le protocole OSHA 1005 la plus faible génération de benzène est réalisée à la concentration de 3,25 mg.m⁻³ et la plus forte à 73,4 mg.m⁻³, ces générations étant réalisées à 22 °C, 80 % d'humidité relative et 4 heures d'exposition, ce qui correspond à un domaine de 1,63 à 37,4 mg.m⁻³ pour une exposition de 8 heures.

Limite de quantification :

- GABIE : Avec une désorption dans 2 mL de CS₂ et une détection analytique par spectrométrie de masse, la LQ est de 0,5 µg soit 23,7 µg.m⁻³ pour 8 heures d'exposition. Le protocole ne précise pas la LQ obtenue en détection FID.
- SKC 575-002 : L'OSHA 1005 indique une LD, pour une désorption avec 2 mL de CS₂ et une détection par FID, de 41 ng avec une LQ de 180 ng soit 22,1 µg.m⁻³ pour 8 heures d'exposition.
- 3M 3520 : L'OSHA 1005 donne une LD, pour une désorption avec 2 mL de CS₂ et une détection analytique par FID, de 49 ng et une LQ de 136 ng soit 8,2 µg.m⁻³ pour 8 heures d'exposition.
- ORSA-5, SKC 575-001 & RADIELLO 130 : La norme ISO 16200-2 et le protocole HSE MDHS 88 ne renseignent pas la LQ. Ces badges ont en commun le support adsorbant, le charbon actif, le solvant de désorption, le CS₂ et la technique d'analyse avec possibilité de détection par spectrométrie de masse ou FID. En se basant sur la LD, obtenue avec les badges GABIE, SKC 575-002 et 3M 3520, respectivement 0,5, 0,18 et 0,14 µg de benzène sur le support, il est possible de définir un ordre de grandeur pour leur LQ. En se plaçant dans le cas le plus défavorable, c'est-à-dire en prenant la limite la moins favorable de 0,5 µg obtenue sur le support contenant la quantité de charbon actif la plus importante, sans tenir compte de la différence de volume de charbon actif renfermé dans chaque dispositif, en considérant le même volume du solvant de désorption utilisé (2 mL), la LQ estimée pour 8 h d'exposition est de 0,163

mg.m⁻³ pour l'ORSA-5, 0,065 mg.m⁻³ pour le SKC 575-001 et 0,013 mg.m⁻³ pour le RADIELLO 130.

Le dossier de validation par SKC du badge 575-001 donne une LD de 2 µg sur le support avec une déviation standard de 10%, ce qui représente une LD pour une exposition de 8 heures à 0,26 mg.m⁻³, valeur peu cohérente avec le domaine de validation avancé, 0,325 à 6,5 mg.m⁻³. En utilisant la plus faible concentration mesurée pour cette validation, 2,09 ppm sur 7 min 40 soit 0,832 µg de benzène piégés ; cette masse, rapportée à un prélèvement de 8 heures, représente une concentration de 0,108 mg.m⁻³, valeur plus cohérente avec le domaine de validation avancé précédemment.

Capacité de piégeage :

La capacité de piégeage de chaque badge peut être approchée par le calcul de la masse de benzène collectée à la concentration maximale testée lors de la validation.

- GABIE : Le débit est validé à la concentration de 16 mg.m⁻³ pendant 6 heures ce qui représente 0,25 mg sur le support. La concentration la plus forte générée pour le circuit d'inter-comparaison décrit dans la ND 2076 est de 32 mg.m⁻³ pour 420 minutes soit 0,59 mg par support.
- ORSA-5, SKC 575-001 & RADIELLO 130 : La norme ISO 16200-2 et le protocole HSE MDHS 88 ne donnent pas d'information sur la capacité des supports. La seule information disponible reste la validation totale des supports par rapport aux exigences de la norme NFEN 838 de 1996. Selon la norme NF EN 838 révisée en 2010, la concentration la plus forte devait être générée pour le test de conservation et correspondre à 2 fois la VLEP-8h sur 6 heures. Sur la base de la VLEP de 3,25 mg.m⁻³ en vigueur en 2010, la capacité minimale calculée dans ces conditions est de 20 µg de benzène sur le support pour l'ORSA-5, 50 µg pour le SKC 575-001 et 250 µg pour le RADIELLO 130.
- SKC 575-002 & 3M 3520 : Pour le protocole OSHA 1005, les deux badges sont exposés plus de 10 heures à une concentration de 73,4 mg.m⁻³. Leur capacité est respectivement supérieure à 748 et 1524 µg de benzène sur le support.

Efficacité de désorption et taux de récupération :

SKC 575-002 et 3M 3520 : Le protocole OSHA 1005 a déterminé l'efficacité de désorption par dopage liquide de 4 badges sur six niveaux de concentration compris entre la LQ et 24,6 mg par support pour le badge SKC 575-002 et 54,5 pour 3M 3520, ce qui correspond à 3 mg.m⁻³ pour une exposition de 8 heures, désorption avec 2 mL de CS₂. Quelle que soit la concentration déposée, l'efficacité est supérieure à 93 % pour le badge SKC et 97 % pour le badge 3M.

Les données d'efficacité de désorption du charbon actif contenu dans les autres badges par le CS₂ ne sont pas renseignées par les autres protocoles. Le badge GABIE est désorbé avec 2 à 5 mL de CS₂, l'ORSA-5 avec 2 à 10 mL, le SKC 575-001 et le RADIELLO 130 avec 2 mL.

Linéarité du détecteur :

Le protocole INRS MétroPol M-243 a vérifié la linéarité de la réponse de la détection par spectrométrie de masse entre 0,5 et 254 µg par support. Le protocole OSHA 1005 a vérifié la linéarité de la réponse FID entre la LQ et une concentration de 1,05 µg par mL.

L'information n'est pas disponible dans les autres protocoles.

Conservation :

Les protocoles INRS MétroPol préconisent pour le badge GABIE, obturé et à l'abri de sources de solvants, une conservation à 5 °C. A 21 jours, les pertes sont négligeables.

L'OSHA 1005 précise pour le badge SKC 575-002 chargé à 3,25 mg.m⁻³ à 22 °C sous 80 % HR une perte maximale de 4,2 % à température ambiante au bout de 19 jours (n=3) et de 2,5 % à 4 °C (n=3). Les mêmes essais menés avec le badge 3M 3520 donnent respectivement des pertes de 4,5 et 2,7 %.

La norme ISO 16200-2 et le protocole HSE MDHS 88 préconisent pour les COV un stockage de l'échantillon dans un environnement réfrigéré.

Le dossier de validation par SKC du badge 575-001 précise qu'après un stockage de badges exposés, 15 jours à 25 °C ou 15 jours à 5 °C, aucune perte significative n'a été mesurée.

Conditions environnementales :

L'influence des conditions environnementales a été étudiée pour les badges GABIE, SKC 575-002 et 3M 3520. La ND 2076 indique que le badge GABIE n'est pas ou peu sensible à la température, au taux d'humidité, à la vitesse d'air comprise entre 0,1 et 0,6 m.s⁻¹ et à la présence de copolluants pour une concentration en essence de l'ordre de 150 ppm. La variation maximum mesurée est inférieure à 2 %. Le protocole OSHA 1005 a conduit des essais à 10 et 80 % HR et 22,2 °C, en présence d'une essence, sans observer une influence de ces conditions sur les badges SKC 575-002 et 3M 3520, moins de 1 % de variation. Le calcul du débit d'échantillonnage prend en compte la pression atmosphérique et la température mais ne documente pas les influences d'une faible vitesse d'air et de l'orientation du préleveur.

Le protocole HSE MDHS 88 et la norme ISO 16200-2 indiquent pour les badges SKC 575-001, 3M 3520, ORSA-5 et RADIELLO 130 que le débit d'échantillonnage ne varie pas significativement pour des vitesses d'air supérieures à 0,1 m.s⁻¹. Ils notent une influence de la température sur le débit d'échantillonnage de 2,5 % par °C et indiquent qu'une forte humidité peut influencer l'efficacité du préleveur lorsqu'il renferme du charbon actif.

Pour la validation par SKC du badge 575-001, les expositions ont été réalisées entre 10 et 40 °C, à 80 % HR et 25 °C. Aucun effet n'a été relevé sur l'efficacité de piégeage du benzène.

Spécificité et interférences :

Les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. Leur influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates. Pour s'en affranchir, il est également possible d'utiliser une autre colonne chromatographique de différente polarité ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.

Incertitudes de mesure :

La ND 2076 indique pour le badge GABIE une incertitude globale relative de 6,8%. Le protocole OSHA 1005 a déterminé l'incertitude globale élargie (*precision of overall procedure*), à 3,9 mg.m⁻³ avec et sans correction de température et de pression et à 19 jours de conservation. Pour le badge SKC 575-002, cette incertitude est de 17,2 % avec corrections de température et de pression, 23,6 % sans corrections. Pour le badge 3M 3520, les valeurs sont respectivement de 12,6 et 20,6 %.

Le protocole HSE MDHS 88 et la norme ISO 16200-2 ne comportent pas d'indications quant à l'incertitude élargie des badges ORSA-5, SKC 575-001 et tube RADIELLO 130 pour le prélèvement et le dosage du benzène.

Le dossier de validation par SKC du badge 575-001 indique un biais par rapport à l'exigence normative de ± 25 % de la vraie valeur comprise entre 0,325 et 6,50 mg.m⁻³ à 80 % HR et pour 95 % d'indice de confiance.

Domaine de mesure accessible pour 8 h d'exposition :

Aucun badge n'est validé sur un domaine couvrant 0,1 à 2 VLEP-8h, les domaines de validation sont toujours supérieurs à celui recherché. Les limites de quantification pour 8 h d'exposition des badges GABIE, SKC 575-001 et 002 ainsi que RADIELLO 130, permettent d'atteindre 1/10^{ème} de la VLEP-8h. La capacité de rétention de ces badges est supérieure à 2*VLEP-8h.

Du fait de protocoles et de normes génériques et communs à l'ensemble des COV, des données sont manquantes pour les badges ORSA-5, SKC 575-001 et RADIELLO 130. Pour le badge ORSA-5, le faible débit de diffusion du benzène ne permet pas d'atteindre le 1/10^{ème} de la VLEP-8h.

Malgré le fait que les données de validation aient été établies pour des concentrations élevées, la LQ atteinte avec les badges GABIE, SKC 575-002 et 3M 3520, confortée par des efficacités de désorption satisfaisantes, est suffisamment basse pour mesurer des concentrations proches mais inférieures à 0,1 VLEP-8h.

La qualité du CS₂ utilisé pour la désorption devient un élément prépondérant pour l'évaluation. Ainsi, pour un support exposé 8 heures dans une atmosphère renfermant une concentration en benzène à la VLEP-8h et désorbé avec 2 mL d'un CS₂ pollué par seulement 1 ppm de benzène, la concentration calculée présentera un biais étagé entre 10 et 125 % selon le badge exposé. Ce biais sera d'autant plus important que le débit de diffusion du dispositif concerné sera faible, 10 % pour le badge RADIELLO 130, 125 % pour l'ORSA-5.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode C utilisée avec les badges GABIE, SKC 575-002 ou 3M 3520, désorbés dans 2 mL de solvant, en catégorie 2 au regard du contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Le faible débit de diffusion du badge Dräger ORSA-5 induisant une LQ insuffisante et l'impossibilité d'accéder aux données essentielles de validation conduisent à un classement en catégorie 3 de la méthode C utilisée avec le badge Dräger ORSA-5.

L'incertitude sur la possibilité du badge SKC 575-001 de pouvoir quantifier 1/10 de la VLEP-8h et l'absence de données sur l'efficacité de la désorption conduisent aussi à un classement en catégorie 3 de la méthode C utilisée avec le badge SKC 575-001.

Les données manquantes telles l'efficacité de la désorption et l'incertitude élargie conduisent aussi à un classement en catégorie 3* de la méthode C utilisée avec le badge RADIELLO 130.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS₂ est classé reprotoxique de catégorie 2.

2.5.2.4 Méthode D : Prélèvement actif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/ FID ou MS

La méthode D est décrite par treize protocoles. Cette méthode est basée sur un prélèvement actif au travers de tubes désorbables thermiquement. Les tubes peuvent renfermer différents adsorbants granulaires à base de polymères, polymères graphités en surface et tamis moléculaires. Ces tubes nécessitent avant prélèvement un traitement thermique à haute température et sous hélium pour éliminer toutes traces de polluants.

Le tube est désorbé thermiquement sous hélium à une température comprise, selon l'adsorbant, entre 150 et 400 °C pour décrocher les polluants du support. La séparation est conduite sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse, polaire ou apolaire, et la détection réalisée avec un FID ou un spectromètre de masse.

La géométrie du tube désorbable thermiquement est commune à l'ensemble des protocoles, tube en acier (89 mm, DE 6,3 mm, DI 5 mm) ou verre (89 mm, DE 6,3 mm, DI 4 mm).

Les divers adsorbants utilisés sont listés ci-dessous avec les protocoles s'y référant :

- Tenax TA : DFG Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1, NF EN ISO 16000-6, NF EN ISO 14662-1, HSE MDHS 72 & 104, EPA TO-1 & TO-17.
- Tenax GC : EPA TO-1.
- Chromosorb 106: DFG Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1, NF EN 14662-1, HSE MDHS 72 & 104, EPA TO-17.
- Porapak N : NF EN ISO 16017-1, NF EN 14662-1, HSE MDHS 72.
- Carbopack B : NF EN ISO 16017-1, NF EN 14662-1, EPA TO-17.
- Carbopack X : NF ISO 16000-6, NF EN ISO 14662-1, HSE MDHS 104.
- Carbotrap : NF EN ISO 16017-1.
- XAD-4 : DFG Solvent mixture 5.
- Carbograph TD1 : NF EN ISO 16017-1, NF EN 14662-1.
- Carbograph 5TD : NF ISO 16000-6.
- Spherocarb : NF EN ISO 16017-1, EPA TO-2.
- Carboxen : NF ISO 16000-6.
- Charbon actif : NF EN ISO 16017-1, HSE MDHS 72.
- Laine de quartz : NF ISO 16000-6.
- Billes de verre : NF ISO 16000-6.

Des associations d'adsorbants disposés en lits successifs sont aussi proposées :

- Carbopack B / Carbopack X : DGUV 213-504 Verfahren 3, BIA 6265, EPA TO-17.
- Tenax GR/Carbopack B, Carbopack B/Carboxen 1000, Carbopack B/Carbosieve SIII, Carbopack C/Carbopack B/Carbosieve SIII : EPA TO-17
- Carbopack Y/Carbopack B/Carboxen 1003 sous l'appellation Carbotrap 349 : NIOSH 2549, INRS MétroPol M-338.

Seuls les protocoles DGUV 213-504 Verfahren 3, BIA 6265 Method 2 et la norme NF EN 14662-1 concernent exclusivement le benzène. Les autres protocoles traitent des composés organiques volatils.

Du fait de l'absence de données de validation ou de données génériques à l'ensemble des composés organiques volatils, l'étude du piégeage du benzène n'a pas été menée plus avant pour le Carbograph 5TD, le Carboxen, le Carbotrap, le charbon actif, la laine de quartz, les billes de verre et les associations d'adsorbants notifiées dans le protocole EPA TO-17.

Les protocoles NIOSH 2549 et INRS MétroPol M-338, utilisant le tube multi-lits Carbotrap 349 ont été écartés, ces deux protocoles sont dédiés à la caractérisation des substances présentes dans une atmosphère sans recherche d'une quantification précise.

Les données de validation des protocoles MAK Solvent mixture 5, DGUV 213-504 Verfahren 3, BIA 6265 Method 2 et NF ISO 16017-1 apparaissent comme les plus complètes.

Les rapports du LCSQA « Surveillance du benzène par échantillonnage actif » de 2006 à 2010 ont également permis de compléter les données concernant l'utilisation du Carbopack X.

Conditions de prélèvement :

Le tableau suivant synthétise les recommandations en termes de masse, de granulométrie, de débit, de volume et de durée de prélèvement pour les 9 adsorbants utilisés et renseignés.

Tableau 12 : Caractéristiques et conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles utilisant les différents types d'adsorbants

Adsorbant	Tenax TA	Tenax GC	Chromo-sorb 106	Porapak N	Carbo-pack B	Carbo-pack X	Carbo-pack B/X	Sphero-carb	XAD 4
Masse (mg)	220-230 ⁽¹⁾	Non précisé	200-300 ⁽¹⁻³⁾	500 ⁽³⁾	200 ⁽³⁾	450-500 ⁽⁷⁾	200/270 ⁽²⁾	300 ⁽³⁻⁴⁾ 400 ⁽⁵⁾	450 ⁽¹⁾
Granulométrie (mesh)	60/80 ⁽¹⁾	60/80 ⁽⁴⁾	20/80 ⁽¹⁾	NR	40/60 ⁽³⁾	40/60 ⁽⁷⁾	40/60 ⁽²⁾	60/80 ⁽⁵⁾	40/80 ⁽¹⁾
Débit recommandé (mL.min ⁻¹)	1 à 4 ⁽¹⁾ , 5 à 500 ⁽³⁾ , <200, optimum 50 ^(8,11)	10 à 100 mL.min ⁻¹ (4)	1 à 4 ⁽¹⁾ , 5 à 500 ⁽³⁾ , <200, optimum 50 ^(8,11)	5 à 500 ⁽³⁾ , <200, optimum 50 ⁽⁸⁾	10 à 500 ⁽⁶⁾	5 à 500 ⁽³⁾ , 10 ou 20 ⁽⁷⁾ , <200, optimum 50 ⁽⁸⁻¹¹⁾ , 50 à 100 ⁽⁹⁾	33,3 ⁽²⁾ , 10 à 200 ⁽⁶⁾	5 à 500 ⁽³⁾ , 10 à 500 ⁽⁵⁾	1 à 4 ⁽¹⁾ , 5 à 500 ⁽³⁾ , <200, optimum 50 ^(8,11)
Volume recommandé ou volume de sécurité Bz (L)	6,25 max ⁽¹⁻³⁻⁴⁾	2,5 ⁽⁴⁾	26,5 max ⁽¹⁻³⁾ 28 ⁽⁴⁾	26 ⁽³⁻¹⁰⁾	0,5 à 5 ⁽⁶⁾	1 à 5 ⁽¹¹⁾ , 74 à 156 selon conditions ⁽⁷⁾ . 1 à 10 ⁽⁹⁾	2 ⁽²⁾	100 ⁽⁵⁾	15,8 max ⁽¹⁾
Durée recommandée min	< 1562 ⁽¹⁾	250 (à 10 mL.min ⁻¹) ⁽⁴⁾	< 6625 ⁽¹⁾	4h (à 10 mL.min ⁻¹) ⁽⁸⁾	NR	200 max ⁽⁹⁾ , 7 j. (à 10 mL.min ⁻¹) ⁽⁷⁾	60 max ⁽²⁾	Entre 200 min et 7 j. ⁽⁵⁾	< 3950 ⁽¹⁾
T de désorption °C	250 ⁽¹⁾ 120 ⁽⁴⁾	250 ⁽⁴⁾	160 ⁽⁴⁾	180 ⁽⁴⁾	350 max ⁽³⁾	400 ⁽⁷⁾	280 ⁽²⁾	370 ⁽⁴⁾ , 350-400 ⁽⁵⁾	150 ⁽¹⁾

1 : MAK DFG Solvent mixture 5

2 : DGUV 213-504- & BIA 6265

3 : NF EN ISO 16017-1

4 : EPA TO-1

5 : EPA TO-2

6 : EPA TO-17

7 : LCSQA "surveillance du benzène par échantillonnage actif" de 2007 à 2010

8 : HSE MDHS 72

9 : HSE MDHS 104

10 : NF EN 14662-1

11 : NF ISO 16000-6

Domaine de validation :

- Tenax TA : Le domaine de validation couvre 2 à 15 mg.m⁻³ pour un débit de 1 à 4 mL.min⁻¹. Les quantités piégées sur le tube sont de 0,96 à 7,2 µg pour 0,48 L prélevés et 3,84 à 28,8 µg pour 1,92 L. En reprenant la plus faible masse prélevée et la plus forte pour un prélèvement à 4 mL.min⁻¹ sur 8h, le domaine couvre 0,5 à 15

mg.m⁻³ (MAK DFG Solvent mixture 5). Carbopack B/Carbopack X : La validation a été effectuée entre 8 et 380 ng sur le tube soit 0,004 à 0,190 mg.m⁻³ pour 2 L d'air prélevé (DGUV 213-504-3), et de 4 à 400 ng sur le tube, soit pour pour 2 L prélevé de 0,002 à 0,200 mg.m⁻³ (BIA 6265).

Carbopack X : le domaine 0,9 à 11 µg.m⁻³ a été déterminé lors d'essais terrain, réalisé avec un prélèvement de 100,8 L à 10 mL.min⁻¹ sur 7 jours (LCSQA). Pour un prélèvement ramené à 4,8 L (soit 8h à 10 mL.min⁻¹), ce domaine de validation couvre 0,019 à 0,231 mg.m⁻³.

- Chromosorb 106, XAD 4 : Il est indiqué dans le protocole MAK DFG Solvent mixture 5 que le Chromosorb 106 et la résine XAD 4 ont des propriétés de piégeage équivalentes. Ils peuvent être utilisés en remplacement du Tenax TA dès lors que le volume de prélèvement de sécurité vis-à-vis de la substance à doser est défini.

Pour les autres adsorbants, les domaines de validation ne sont pas clairement définis par des bornes de concentration. Les protocoles ne définissent généralement qu'un domaine d'application générique à l'ensemble des COV visés.

Limite de quantification :

- Le protocole HSE MDHS 104 précise que le niveau de blanc doit être inférieur à 2 ng (sans précision du COV ni de l'adsorbant) ce qui conduirait à une LQ de 0,26 µg.m⁻³ pour 26 L.
- Tenax TA : la LQ est de 2 mg.m⁻³ pour 0,48 L prélevés, soit 0,96 µg piégés. Pour 1,92 L, cela correspond à 0,50 mg.m⁻³ (MAK DFG Solvent mixture 5). Basée sur une LD de la valeur de blanc inférieure à 2 ng déterminée par le HSE, la LQ est inférieure à 6,7 ng/tube soit 1,12 µg.m⁻³ pour 6,0 L prélevés (120 min à 50 mL.min⁻¹) (HSE MDHS 104).
- Chromosorb 106 : La LQ estimée par rapport à l'étendue de 50 blancs couvrant 5,63 à 10,38 ng par tube, correspond à 0,22 à 0,4 µg.m⁻³ pour 26 L d'air prélevés (NF EN ISO 16017-1).
- Porapak N : Une LQ générique aux COV de 0,2 mg.m⁻³ pour 2,5 L prélevés est donnée par le HSE (HSE MDHS 72).
- Carbopack B : La LQ est de 0,5 µg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevés soit 5 ng sur le tube (NF EN 14662-1).
- Carbopack B/Carbopack X : La LQ est de 4 µg.m⁻³ pour 2 L d'air prélevés soit 8 ng sur le tube (DGUV 213-504-3), inférieure à 4 ng piégés sur le tube pour 2 L prélevés soit 0,002 mg.m⁻³.
- Carbopack X : LQ est estimée à partir de la LD des blancs. Les niveaux de blancs mesurés sont compris entre 2,4 (LCSQA 2007) et 2,9 ng (LCSQA 2008), l'exigence est d'être inférieure à 3 ng et que la LQ soit inférieure à 10 ng (LCSQA 2008). Sur la base de 10 ng, pour un prélèvement de 8h à 10 mL.min⁻¹, la LQ est estimée inférieure à 2,08 µg.m⁻³.

Pour les résines Tenax GC, XAD 4 et Spherocarb, la LQ du benzène n'est pas renseignée.

Capacité / volume de claquage :

La capacité à fixer le benzène est renseignée pour certains adsorbants et un volume de prélèvement de sécurité (SSV) est notifié, égal à 50 % du volume de claquage mesuré lors

d'un prélèvement d'une atmosphère renfermant une concentration proche de $100 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la norme NF EN ISO 16017-1.

- Tenax TA : Le SSV est de 6,25 L pour 200 mg d'adsorbant à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à une capacité d'environ $625 \text{ }\mu\text{g}$ sur le tube (MAK DFG Solvent mixture, NF EN ISO 16017-1, NF ISO 16000-1, NF EN 14662-1, HSE MDHS 72 & 104). Le SSV est de 2,5 L à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ (EPA TO-1).
- Chromosorb 106 : Le SSV est de 26,5 L pour 300 mg à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à une capacité d'environ $2650 \text{ }\mu\text{g}$ sur le tube (MAK DFG Solvent mixture 5, HSE MDHS 72 & 104). Un SSV de 28 L est rapporté dans les normes NF EN ISO 16017-1 et NF EN 14662-1.
- Porapak N : Le SSV est de 26 L pour 500 mg à $20 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à une capacité d'environ $2600 \text{ }\mu\text{g}$ sur le tube (NF EN ISO 16017-1, HSE MDHS 72).
- Carbopack B/Carbopack X : La capacité est supérieure à $712,8 \text{ ng}$ sur le tube (déterminée lors de prélèvement de 2 h à $33,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ dans une atmosphère à $180 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 80 % HR). Cette capacité permet de prélever 2 L dans une atmosphère à $0,356 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (DGUV 213-504-3 et BIA 6265).
- Carbopack X : Le SSV est de 73,9 L pour 400 mg, déterminé dans une atmosphère à $0,1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ de benzène, 80 % HR, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, en présence de copolluants COV et avec un débit de prélèvement de $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ sur une durée maximale de 62 h soit $74,4 \text{ L}$ prélevés, ce qui correspond à $7,4 \text{ }\mu\text{g}$ de benzène piégés sur le tube. Pour 500 mg d'adsorbant, le SSV est de 122 L pour une exposition aux mêmes conditions mais sur 204 h soit une capacité de $17,4 \text{ }\mu\text{g}$ sur le tube. A noter que dans le rapport du LCSQA le SSV correspond à 70 % du volume de claquage effectif (LCSQA).
- Spherocarb : le SSV est de 500 m^3 pour 300 mg à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (NF EN 14662-1, HSE MDHS 72).
- XAD 4 : le SSV est de 15,8 L pour 450 mg à $30 \text{ }^\circ\text{C}$ (MAK DFG Solvent mixture 5).

Pour les adsorbants, Tenax GC et Carbopack B, leur capacité vis-à-vis du benzène n'est pas renseignée.

Efficacité de désorption et taux de récupération :

- Tenax TA : L'efficacité de la désorption thermique est considérée supérieure à 99 % pour des dopages gazeux (100 ou 200 mL) aux concentrations de 2 et $15 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (MAK DFG Solvent mixture 5). Les réglages des paramètres de la désorption thermique doivent garantir une efficacité supérieure à 95 % (HSE MDHS 72, NF EN ISO 16017-1).
- Chromosorb 106 : l'efficacité de désorption est de 82,7 à 105,9 % déterminée pour des dopages liquides sur le tube de 80 et 200 ng de benzène (HSE MDHS 104, NF EN 14662-1). Les réglages des paramètres de la désorption thermique doivent garantir une efficacité supérieure à 95 % (HSE MDHS 72, NF EN ISO 16017-1).
- Spherocarb : l'efficacité de désorption est de $140 \pm 37 \text{ } \%$ (dopage gazeux équivalent à $0,015 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$) (EPA TO-2).
- Carbopack B/Carbopack X : l'efficacité de désorption est de 98,7 % pour un dopage avec 13 ng sur tube et de 101 % pour un dopage avec 250 ng (DGUV 213-504-3).
- Carbopack X : l'efficacité de désorption mesurée sur des tubes dopés à 500 ng de benzène par transfert gazeux est de 92,4 à 95,6 % et de $100,0 \pm 2,4 \text{ } \%$ pour des tubes dopés à 512 ng par le National Measurement institute (LCSQA 2011).

- Porapak N, Carboxpack B : Les réglages des paramètres de la désorption thermique doivent garantir une efficacité supérieure à 95 % (HSE MDHS 72, NF EN ISO 16017-1).

Pour les adsorbants XAD-4 et Tenax GC, l'efficacité de la désorption ou le taux de récupération ne sont pas renseignés.

Linéarité du détecteur :

La linéarité de la réponse de la détection par FID est vérifiée mais avec 5 autres COV que le benzène pour la MAK DFG Solvent mixture 5. La calibration est réalisée par dopage gazeux ou liquide de l'étalon à plusieurs niveaux de concentration entre 0,1 et 2 fois la valeur limite considérée à la parution du protocole.

Les protocoles DGUV 213-504-3 et BIA 6265 prônent une détection par spectrométrie de masse, mode SIM, ion 78 m/z pour la quantification et l'ion 51 pour la qualification. L'étalon interne est le toluène-d8. La linéarité est vérifiée entre 3,2 et 380 ng sur le tube.

Les normes NF EN ISO 16017-1 et NF ISO 16000-6 préconisent la détection FID et/ou spectrométrie de masse avec un dopage par transfert gazeux ou liquide avec l'étalon en solution dans le méthanol. La linéarité est une exigence à vérifier lors de l'étalonnage.

La norme NF EN 14662-1 est une norme d'exigences, la linéarité doit être vérifiée pour tous modes de détection avec une calibration réalisée par dopage du tube, dopage gazeux ou liquide dans un injecteur de chromatographe en phase gazeuse.

Les protocoles HSE MDHS 72 et 104 ne renseignent pas sur la linéarité de la réponse par détection FID. L'étalonnage est réalisé avec un dopage par transfert gazeux ou liquide avec l'étalon en solution dans le méthanol.

Les protocoles EPA TO-1 et TO-2 utilisent la détection par spectrométrie de masse. La calibration peut être réalisée par dopage gazeux du tube ou par injection directe de l'étalon dans l'analyseur. La procédure est décrite pour construire une régression linéaire permettant une quantification précise.

Le rapport du LCSQA indique pour le Carboxpack X une linéarité vérifiée entre 55 et 4633 ng sur le tube, $R^2 > 0,999$, et une dérive entre deux étalonnages de 2,38 %.

Conservation :

- Tenax TA : les échantillons sont stables à température ambiante : les protocoles rapportent des durées de 12 jours (MAK DFG Solvent mixture 5) ou 5 mois (NF EN ISO 16017-1 & NF ISO 16000-6). Le taux de récupération est de 98,7 % et 98,6 % après stockage respectivement de 5 et 11 mois à la température ambiante de tubes contenant 10 ng de benzène (HSE MDHS 104). L'EPA TO-1 recommande un stockage à -20 °C.
- Tenax GC, Porapak N, Carboxpack B : Les échantillons sont stables plus de deux mois à température ambiante, sans données chiffrées (NF EN 14662-1).
- Chromosorb 106 : les échantillons sont stables à température ambiante : les protocoles rapportent des durées de 12 (MAK DFG Solvent mixture 5) ou 5 mois (NF EN ISO 16017-1 & NF ISO 16000-6).
- XAD 4 : les échantillons sont stables 12 jours à température ambiante (MAK DFG Solvent mixture 5).

- Carbopack B/Carbopack X : les échantillons sont stables 28 jours à température ambiante (DGUV 213-504-3).
- Carbopack X : La conservation des tubes avant prélèvement est de 90 jours à température ambiante ou à 4 °C. Le taux de récupération est de 99,7 à 102,3 % après stockage pendant 15 à 90 jours à température ambiante de tubes contenant 500 mg de benzène et 100,2 à 103,4 % après stockage pendant 15 à 90 jours à 4 °C (LCSQA).

Pour le Spherocarb, les conditions et la qualité de la conservation ne sont pas renseignées dans les différents protocoles.

Conditions environnementales :

- Tenax TA, Chromosorb 106 & XAD 4 : L'influence de l'humidité, de la température et du débit a été étudiée dans plusieurs protocoles. Le volume de prélèvement de sécurité est divisé par un facteur 2 pour une élévation de la température de 10 °C au-dessus de 20 °C (HSE MDHS 72) et pour une humidité supérieure à 90 % (EPA TO-17), 95 % (NF EN ISO 16017-1). Il n'y a pas d'influence de l'humidité entre 5 et 80 % (MAK DFG Solvent mixture 5). Ce volume est aussi influencé par les très faibles ou très forts débits, inférieurs à 10 ou supérieurs à 200 mL.min⁻¹ (EPA TO-17), 5 et 500 mL.min⁻¹ (NF EN ISO 16017-1, NF ISO 16000-6).
- Porapak N : Le volume de prélèvement de sécurité est divisé par un facteur 2 pour une élévation de la température de 10 °C au-dessus de 20 °C (HSE MDHS 72 & 104).
- Carbopack B : Il n'y a pas d'effet de l'humidité pour des taux d'humidité relative inférieurs 90 % (EPA TO-17).
- Carbopack B/Carbopack X : Le test de claquage réalisé à 80 % HR n'a pas montré d'influence de l'humidité (DGUV 213-504-3).
- Carbopack X : Les tests de claquage ont été conduits dans des environnements défavorables : forte concentration de benzène 100 µg.m⁻³, copolluants, forte humidité 80 % HR et 30 °C. Le volume de prélèvement de sécurité prend en compte ces influences (LCSQA).
- Spherocarb : Le volume de prélèvement de sécurité diminue d'un facteur 10 si le pourcentage d'humidité relative est supérieur à 95 %, d'un facteur 2 si la concentration est suspectée élevée (EPA TO-17, NF EN ISO 16017-1, NF ISO 16000-6).

Il n'y a pas de données sur l'influence des conditions environnementales sur l'efficacité de piégeage du Tenax GC.

Spécificité et interférences :

Les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. Leur influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates indiquées dans les protocoles. Pour s'en affranchir, il est également possible d'utiliser une autre colonne chromatographique de différente polarité ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.

Incertitudes de mesure :

- Le protocole MAK DFG Solvent mixture 5 donne pour le Tenax TA une valeur d'écart type pour la précision de la méthode de 2,4 et 5,8 % pour le benzène aux concentrations respectives de 2 et 15 mg.m⁻³ pour 0,24 à 0,48 L d'air prélevés.
- La norme NF EN ISO 16017-1 donne pour le Tenax TA, le Tenax GC, le Chromosorb 106, après dopage avec une atmosphère d'hexane à 1 mg.m⁻³ à 50 % HR et 20 °C, une incertitude globale selon l'EN 482 de 8,9 % (moyenne de 5 déterminations). Le

protocole HSE MDHS 104 reprend ces valeurs. Pour le Carbo-pack B cette incertitude est de 16,8 %, moyenne de 3 déterminations.

- Le protocole HSE MDHS 72 porte sur le Tenax TA, le Chromosorb 106, le Porapak N et le Sphero-carb et indique une incertitude combinée, prélèvement et analyse, de 7 % et 13 %. Le dopage est réalisé par piquage d'une solution contenant 10 COV dont le benzène, dans une gamme de concentration pour chaque composant allant de 0,5 à 500 µg sur le tube. Le calcul assume une erreur de 5 % sur le débit de la pompe.
- La norme NF EN 14662-1 présente pour le Carbo-pack B les incertitudes relatives inter-laboratoire sur les résultats d'un circuit d'inter-comparaison avec prélèvement de 10 L d'une atmosphère composée de benzène dans de l'air ambiant. Ces incertitudes sont de 21,2 % pour une concentration d'environ 6 µg.m⁻³ et 6,3 % pour une concentration d'environ 16 µg.m⁻³.
- Le protocole DGUV 213-504-3 donne pour l'association Carbo-pack B/Carbo-pack X une incertitude élargie selon l'EN 482 de 24,0 à 25,2 % pour 260, 26 et 13 ng sur le tube. Le protocole BIA 6265 donne une incertitude élargie, pour cette même association, comprise entre 24,3 et 24,6 % pour 130, 13 et 7 ng sur le tube.
- Les rapports du LCSQA renseignent pour le Carbo-pack X sur l'incertitude élargie pour un prélèvement de longue durée, 7 jours de prélèvement au débit de 10 mL.min⁻¹ d'une atmosphère contenant 5 µg.m⁻³ de benzène. L'incertitude est de 10,7 % avec un facteur d'élargissement de 2.

Domaine de mesure accessible :

A partir des données bien renseignées pour certains adsorbants sur le volume de prélèvement de sécurité, il est possible d'adapter le débit pour des prélèvements de 4 ou 8 heures, dès lors que la LQ dans ces nouvelles configurations permet d'atteindre le dixième de la valeur limite ciblée.

- Tenax TA : En adaptant le prélèvement sur 8 h à 13 mL.min⁻¹ ou 4 h à 26 mL.min⁻¹ de façon à prélever le SSV recommandé de 6,25 L, en se basant sur la LQ du protocole HSE MDHS 104, inférieure à 6,7 ng par tube et sur une capacité de piégeage supérieure à 625 µg, le domaine de mesure accessible s'étend de 0,001 à 100 mg.m⁻³. Le domaine de validation, pour une masse piégée sur le tube de 0,96 à 28,8 µg, s'étend de 0,15 à 4,60 mg.m⁻³.
- Chromosorb 106 : Le SSV est de 26,5 L, le domaine de validation n'est pas précisé mais les propriétés adsorbantes de la phase sont indiquées équivalentes au Tenax TA dans le protocole MAK DGF Solvent mixture 5. La LQ est inférieure à 10,38 ng par tube et la capacité de piégeage supérieure à 2650 µg. Un prélèvement de 8 h à 25 mL.min⁻¹ génère un volume de prélèvement de 13 L qui couvre le domaine recherché, 0,0008 à 204 mg.m⁻³ et permet s'affranchir des conditions environnementales susceptibles d'abaisser la capacité du tube.
- Carbo-pack B/Carbo-pack X : Le domaine accessible est seulement défini pour 2 L prélevés, par la LQ de 4 µg.m⁻³ et la capacité de piégeage suffisante pour mesurer une concentration de 0,200 mg.m⁻³, mais sans précision de la capacité réelle de l'association de ces deux adsorbants au-delà de cette valeur.
- Carbo-pack X : Le SSV est de 122 L pour une atmosphère à 0,1 mg.m⁻³ soit 12,2 µg sur le tube. Le domaine est validé sur des périodes de prélèvement très supérieures à 8 h, 0,9 à 11 µg.m⁻³ pour 100,8 L prélevés sur 7 jours, la LQ est inférieure à 3 ng par tube. Un prélèvement de 8 h, au même débit de 10 mL.min⁻¹, donne un volume de 4,8 L avec une LQ de 2,08 µg.m⁻³ pour une capacité de piégeage de 7,4 µg soit 1,54 mg.m⁻³ avec un domaine de validation recalculé couvrant 0,019 à 0,231 mg.m⁻³, 0,03 à 0,35 VLEP-8h.

Pour les autres adsorbants étudiés, Tenax GC, Porapak N, Carbopack B, résine XAD 4 et tamis Spherocarb, la LQ du benzène ou la capacité de piégeage n'étant pas renseignée, le domaine accessible n'a pas été défini.

Les données de validation pour le benzène, prélevé par prélèvement actif sur les différents adsorbants désorbables thermiquement, ne sont pas toujours complètement disponibles dans chaque protocole. Mais les performances d'un même support adsorbant, désorbé et analysé de façon comparable dans les différents protocoles, peuvent être rassemblées.

Pour les tubes renfermant du Tenax TA (220 mg) ou du Chromosorb 106 (200-300 mg), malgré des protocoles et des normes souvent génériques aux COV, des données sur le prélèvement et l'analyse du benzène sont disponibles et les exigences sont couvertes. Les données de validation permettent de couvrir le domaine visé, 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, avec un prélèvement de 1,92 L sur 8 heures. En adaptant le débit de prélèvement sans dépasser le volume de prélèvement de sécurité, il est possible d'améliorer la sensibilité de l'analyse avec un prélèvement de 8 heures au débit de 13 mL.min⁻¹ avec le tube Tenax TA, au débit de 25 mL.min⁻¹ avec le tube Chromosorb 106.

Ces éléments conduisent à classer, cette méthode utilisée avec des tubes Tenax TA ou Chromosorb 106 en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h de 0,66 mg.m⁻³.

Pour les tubes renfermant du Carbopack X (450 mg), les données rassemblées à partir des protocoles « Air des lieux de travail » sont parcellaires et des données de validation sont non renseignées telles la capacité, l'efficacité de désorption, la conservation, l'influence des conditions environnementales, la LQ et l'incertitude globale. Cependant, ces données sont disponibles dans les rapports du LCSQA sur l'utilisation de cet adsorbant, mais dans un contexte de qualité de l'air extérieur avec des prélèvements de longues durées (7 jours). En considérant un prélèvement de 8 heures au même débit de 10 mL.min⁻¹, il est possible de couvrir le domaine visé, 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. Les incertitudes de mesure associées étant déterminées pour une seule valeur de concentration, inférieure à la gamme recherchée, la méthode utilisée avec des tubes Carbopack X est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Les données disponibles pour les autres adsorbants sont parcellaires ou le domaine d'utilisation n'est pas adapté ni adaptable pour couvrir le domaine de 0,1 à 2 VLEP-8h :

- Tenax GC : Les données essentielles de validation ne sont pas renseignées (capacité, efficacité de désorption, influence des conditions environnementales, LQ) et conduisent à classer la méthode recourant à cet adsorbant en catégorie 3*.
- Porapak N : Il n'y a pas de données sur l'efficacité de désorption, l'influence des conditions environnementales et la conservation, et la LQ et les incertitudes sont relatives à un ensemble de COV. Ces données manquantes conduisent la méthode recourant à cet adsorbant en catégorie 3*.
- Résine XAD 4 ; Malgré la précision dans la norme NF EN ISO 16017-1 indiquant pour la résine XAD 4 un comportement similaire au Chromosorb 106, des données sont manquantes telles que l'efficacité de la désorption, l'incertitude globale et la LQ. La méthode recourant à cet adsorbant est classée en catégorie 3*.
- Carbopack B : Le domaine d'utilisation recommandé (0,0015 à 0,15 mg.m⁻³ pour 8 heures de prélèvement) est très inférieur au domaine visé et le volume de prélèvement de sécurité du benzène n'est pas renseigné. Les autres données, hormis la LQ et la

qualité de la conservation, sont génériques aux COV. La méthode recourant à cet adsorbant est classée en catégorie 3*.

- Carbopack B/Carbopack X : Le domaine de concentrations validé et accessible est défini pour 2 L prélevés et s'étend de 0,002 à 0,2 mg.m⁻³. Le faible volume prélevé sur une durée d'une heure laisse présager une capacité réduite de l'association d'adsorbants vis-à-vis du benzène ne permettant pas de mesurer 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de 0,66 mg.m⁻³. La méthode recourant à cette association d'adsorbants est classée en catégorie 3.
- Spherocarb : Du fait d'un manque de données de validation propres au support telles que la LQ, l'incertitude globale et de données renseignées génériques aux COV, la méthode recourant à cet adsorbant est classée en catégorie 3*.

2.5.2.5 Méthode E : Prélèvement passif sur support diffusif, désorption thermique, analyse par GC/ FID ou MS

Cette méthode est basée sur un prélèvement passif par diffusion au travers d'un tube renfermant un adsorbant désorbable thermiquement. Un bouchon de diffusion est placé en tête du tube pour faciliter l'établissement d'un flux de diffusion stable. Après exposition, la désorption du tube est réalisée selon la même procédure analytique que celle utilisée pour la méthode D.

Les données de la norme NF EN 14662-4 n'ont pas été retenues pour cette évaluation, les débits de diffusion des différents adsorbants répertoriés en Annexe A de la norme n'étant indiqués que pour des durées d'expositions supérieures à 14 jours.

Les divers adsorbants utilisés sont listés ci-dessous avec les protocoles s'y référant :

- Tenax TA : MAK DFG Solvent mixture 5, INSST MTA/MA-066/A19, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.
- Tenax GR : NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.
- Chromosorb 106: MAK DFG Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.
- Porapak-Q : NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.

L'évaluation de la méthode est réalisée sur la base de ces 5 protocoles.

Débits d'échantillonnage des différents tubes :

Les débits d'échantillonnage sont présentés dans le tableau suivant, le protocole MAK DFG Solvent mixture 5 ne donne pas de valeur de débit de diffusion pour le benzène. Les deux débits de validation pour le Tenax TA ont été déterminés avec des niveaux de validation A.

Tableau 13 : Débits d'échantillonnage du benzène des différents tubes évalués

Tube	Débit de diffusion moyen sur 8 h mL.min ⁻¹	Niveau de validation	Protocole
Tenax TA	0,499 ^a 0,41	NR* A	INSST MTA/MA-066/A19 NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104
Tenax GR	0,57	B	NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104
Chromosorb 106	0,54	B	NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104
Porapak Q	0,42	A	NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104

^a: Avec tamis sur bouchon de diffusion en nickel.
* Les données de validation correspondent à un niveau de validation A

Durées d'exposition :

- MAK DFG Solvent mixture 5 : 4 à 8 h,
- INSST MTA/MA-066/A19 : 4 h, 30 minutes à 6 heures possibles,
- NF EN ISO 16017 : 8 h,
- HSE MDHS 80 : 30 min à 8 h,
- HSE MDHS 104 method 2 : 15 min à 8 h.

Données de validation du débit d'échantillonnage :

- INSST MTA/MA-066/A19 : La validation du débit sur le tube Tenax TA a été réalisée expérimentalement. Le débit est validé pour des concentrations générées entre 2,98 et 3,2 mg.m⁻³ avec 50 % HR et 20 °C, 6 tubes exposés par génération. Le débit moyen mesuré pour 4 h d'exposition est de 0,499 mL.min⁻¹ ± 5,08 %. L'influence de la vitesse d'air entre 0,2 et 2 m.s⁻¹ a été vérifiée ainsi que celle de la durée d'exposition, 0,532 ± 5,08 % à 30 min, 0,482 ± 3,05 % à 6 h dans une atmosphère proche de 3 mg.m⁻³ de benzène. Ont aussi été mesurés, l'influence de la concentration en benzène pour 4 concentrations étagées entre 0,25 et 6,27 mg.m⁻³, de la température à 15 et 30 °C et de l'humidité à 20 et 80 % HR.
- NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Reprise des débits du protocole INSST MTA/MA-066/A19 pour les tubes Tenax TA, Tenax GR, Chromosorb 106 et Porapak Q. Les débits sur les tubes Tenax TA et Porapak Q sont validés pour le benzène au regard des exigences de l'EN 838. Pour les tubes Tenax GR et Chromosorb 106, la validation est partielle, niveau B.

Stabilité du débit :

- INSST MTA/MA-066/A19 : La stabilité du débit est vérifiée en fonction de la durée d'exposition, de la concentration, de la vitesse de l'air, de la température et de l'humidité.
- NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Le niveau de validation des débits sur les différents adsorbants, A ou B, garantit leur stabilité sur 8 heures.

Rétrodiffusion :

- INSST MTA/MA-066/A19 : Le protocole assume que le biais maximal dû à la rétrodiffusion est de 10 %.
- NF EN ISO 16017-2 : La problématique de la rétrodiffusion est signalée mais non étudiée.
- HSE MDHS 80 : aucun effet significatif n'est observé après 16 h d'exposition alternée air pollué COV/air zéro COV.

Domaine de validation :

- INSST MTA/MA-066/A19 : Le domaine de validation est de 0,325 à 6,50 mg.m⁻³ pour 4 h d'exposition soit 39 à 778 ng sur le tube Tenax TA.
- NF EN ISO 16017-2 : le protocole mentionne un domaine générique pour les COV de 0,002 à 100 mg.m⁻³ pour 8 h d'exposition.
- HSE MDHS 80 & 104 method 2 : le protocole mentionne un domaine générique pour les COV de 1 à 1000 mg.m⁻³ pour 8 h d'exposition.

Limite de quantification :

- INSST MTA/MA-066/A19 : la LQ est de 0,009 µg de benzène sur le tube Tenax TA soit 0,003 mg.m⁻³ pour 4 h d'exposition.
- NF EN ISO 16017-2 : La LQ est calculée à partir de la moyenne des blancs tubes (Blanc moyen + (10 x maximum de l'écart type) : pour le chromosorb 106, la LQ est de 38 ng soit 0,147 mg.m⁻³ pour 8 h d'exposition.
- HSE MDHS 80 & 104 method 2 : La seule donnée rapportée est une LD reposant sur un seuil acceptable du blanc fixée inférieure à 10 ng.

Capacité de piégeage :

- INSST MTA/MA-066/A19 : le protocole est validé jusqu'à 778 ng de benzène sur le tube Tenax TA.

Pour les autres protocoles, la capacité de piégeage n'est pas renseignée.

Efficacité de désorption et taux de récupération :

- INSST MTA/MA-066/A19 : Le taux de récupération est pris en compte dans la calibration.
- NF EN ISO 16017-2 & HSE MDHS 104 method 2 : Les taux de récupération obtenus par dopage de tubes Chromosorb 106 sont les suivants : 82,7 % pour 80 ng sur le tube, 93,1 % à 104,8 % pour 200 ng déposés.
- HSE MDHS 80 : le protocole mentionne l'exigence d'une efficacité d'au moins 95 %.

Linéarité du détecteur :

- INSST MTA/MA-066/A19 : La linéarité est vérifiée entre 29,4 et 1059 ng de benzène sur le tube Tenax TA ($R^2 > 0,999$).

Pour les autres protocoles, cet item n'est pas renseigné.

Conservation :

- INSST MTA/MA-066/A19 : Après stockage à température ambiante sur une durée maximum de 14 jours, le taux de récupération pour 6 tubes exposés 6 h à $0,3 \text{ mg.m}^{-3}$ est de $103,3 \pm 1,8 \%$ et de $103,6 \pm 4,2 \%$ pour une exposition à $6,37 \text{ mg.m}^{-3}$.
- NF EN ISO 16017-2 : Le taux de récupération est de 100 % pour les tubes Chromosorb 106, scellés à 25 °C, pendant 2 semaines avec un niveau de charge de 1 µg. Pour les tubes Tenax TA, scellés à 25 °C, avec un niveau de charge de 11 µg, le taux de récupération est de 98,7 % pour 5 mois, 98,6 % pour 11 mois, 100-104% pour 14 mois à 0-4 °C, température ambiante et 40 °C.
- HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Reprise partielle des données de la norme NF EN ISO 16017-2.

Conditions environnementales :

- INSST MTA/MA-066/A19 : l'influence des conditions environnementales (vitesse de l'air, température et humidité relative) a été étudiée lors de la validation du débit
- NF EN ISO 16017-2 : Baisse légère du débit observé sur Tenax TA pour le benzène de 1,33 ng/ppm/min (20 °C) à 1,23 ng/ppm/min (60 °C). Pour un adsorbant plus rétentif, la masse collectée par diffusion varie avec la racine carrée de la température. La pression atmosphérique n'a pas d'influence. L'humidité peut affecter le débit des adsorbants hydrophiles (charbon, tamis moléculaires) avec un risque de condensation. L'effet de la vitesse de l'air est variable selon la géométrie du capteur. Les vitesses faibles ont peu d'effet sur les échantillonneurs de type tubes. Un fonctionnement normal est démontré en environnement intérieur pour des vitesses d'air typiques de 0,05-0,1 m.s⁻¹.
- HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Le prélèvement doit être réalisé à une humidité relative inférieure à 95 % et une vitesse d'air supérieure à 0,01 m.s⁻¹. La température a un impact léger sur le débit du benzène de 0,2 % par °C.

Spécificité et interférences :

Pour l'ensemble des protocoles, les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. Leur influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates. Pour s'en affranchir, il est également possible d'utiliser une autre colonne chromatographique de différente polarité ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.

Incertitudes de mesure :

- INSST MTA/MA-066/A19 : L'incertitude globale avec un facteur d'élargissement de 2 est de 32,42 % sur le domaine 0,325 à 65 mg.m⁻³ (incertitudes types : durée d'exposition 5,82 %, débit de diffusion 2,07 %, étalonnage 2 %, précision analytique 2,88 %, biais de la méthode 2,91 %, rétrodiffusion 10 %, effet de la température 4,61 %, et de l'humidité 8,96 %).
- NF EN ISO 16017-2 : L'incertitude globale sur des essais en laboratoire est comprise entre 6 et 24 %, donnée générique aux COV et mesurée sur les tubes Tenax TA ou Chromosorb 106 sur des durées d'exposition de 2 à 4 h. L'incertitude globale est inférieure à 30 % pour les débits de diffusion validés aux niveaux A et B.

- HSE MDHS 80 : Aucune donnée d'incertitude n'est rapportée hormis la fidélité analytique sur des tubes Tenax TA dopés à 11 µg : CV = 2,5 %.
- HSE MDHS 104 method 2 : le protocole reprend les données de la norme NF EN ISO 16017-2.

Domaine de mesure accessible :

- INSST MTA/MA-066/A19 : Le domaine de validation pour le tube Tenax TA couvre 0,325 à 6,5 mg.m⁻³ pour une exposition de 4 h. En exposant le tube 8 h, le domaine accessible s'étend de 0,162 à 3,25 mg.m⁻³ avec une LQ de 0,002 mg.m⁻³.
- NF EN ISO 16017-2 : Le domaine d'application est générique aux COV, 0,002 à 100 mg.m⁻³ pour 8 h d'exposition en contradiction avec la LQ, calculée à partir des blancs tubes Chromosorb 106, qui est de 0,146 mg.m⁻³ pour cette même durée.
- HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Le domaine d'application est générique aux COV, 1 à 1000 mg.m⁻³ pour 8 h d'exposition.

Le protocole INSST MTA/MA-066/A19 portant sur l'exposition d'un tube Tenax TA sur une durée compatible avec la mesure d'une VLEP-8h, renseigne l'ensemble des données de validation pour le prélèvement du benzène. L'adaptation de la durée de prélèvement, de 4 h recommandée à 8 h, autorise une étendue de mesurage validée entre 0,162 à 3,25 mg.m⁻³ soit 0,25 à 4,9 fois la VLEP-8h, avec une LQ suffisamment basse pour mesurer des concentrations inférieures à 0,1 VLEP-8h. Toutefois du fait de l'écart entre les deux valeurs de débits de diffusion déterminées pour ce support par le protocole INSST MTA/MA-066/A19 et la norme ISO 16017-2 et des incertitudes élargies un peu supérieures à 30%, la méthode E portée par le protocole INSST MTA/MA-066/A19 est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Pour les autres protocoles recensés, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2, plusieurs données essentielles de validation ne sont pas renseignées telles la capacité des tubes, l'incertitude globale ou la LQ spécifique au benzène. Ces données manquantes conduisent à classer en catégorie 3* la méthode E portée par ces protocoles.

L'avantage de cette méthode comparativement aux autres méthodes est de ne pas mettre en œuvre de CS₂.

2.6 Conclusions et recommandations

Conclusions

Cinq méthodes de mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode A : Prélèvement actif sur tube de charbon actif - désorption CS₂ - analyse GC/MS ou FID,
- Méthode B : Prélèvement actif sur tube de charbon actif - désorption mélange de solvants - analyse par headspace GC/FID,
- Méthode C : Prélèvement passif sur badge de charbon actif - désorption CS₂ - analyse par GC/MS ou FID,

- Méthode D : Prélèvement actif sur tube désorbable thermiquement - désorption thermique - analyse par GC/MS ou FID,
- Méthode E : Prélèvement passif sur tube désorbable thermiquement - désorption thermique - analyse par GC/FID.

La méthode A est décrite par 14 protocoles préconisant deux types de tubes contenant deux plages de charbon actif : un tube dit "Niosh" (100/50 mg), et un tube de plus grande capacité, Dräger type B (300/600-700 mg). Cette méthode présente des données de validation complètes au travers des divers protocoles qui satisfont aux exigences. Pour couvrir 0,1 à 2 VLEP-8h avec le tube Niosh, il est nécessaire d'effectuer un prélèvement de 8 heures au débit de 100 mL.min⁻¹ et une désorption avec 1 mL de CS₂. Avec le tube Dräger il est nécessaire d'effectuer un prélèvement de 8 heures au débit de 20 L.h⁻¹ soit 333 mL.min⁻¹ et une désorption avec 2 mL de CS₂. La méthode A est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode B est décrite par un seul protocole. Elle diffère de la méthode A par l'analyse de l'espace de tête de l'extrait plutôt que de l'injection d'un aliquote. Aucune donnée de validation concernant le piégeage ou l'analyse du benzène n'est disponible, ce protocole étant générique aux COV. La méthode B est donc classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode C est décrite par 6 protocoles mettant en œuvre différents supports diffusifs. Les données de validation les plus complètes sont disponibles pour les supports SKC575-002 et 3M 3520 mis en œuvre notamment dans le protocole OSHA 1005 V2.1 et pour le badge GABIE dans les protocoles INRS MétroPol M-237 et M-240. Les limites de quantification sont inférieures au dixième de la VLEP-8h et la méthode permet de couvrir le domaine de 0,1 à 2 VLEP-8h avec ces supports sur une durée d'exposition de 8 heures. Cependant les données présentées ont été validées dans un domaine de concentration supérieur au domaine visé. Concernant les autres supports diffusifs, les limites de quantification obtenues avec les badges Dräger ORSA 5 et SKC 575-001 sont supérieures au dixième de la VLEP-8h et des données essentielles de validation sont manquantes pour le Radiello 130.

En conséquence, la méthode C, est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h du benzène sous réserve de mettre en œuvre les badges GABIE, 3M 3520 ou SKC 575-002, en catégorie 3* si le tube Radiello 130 est utilisé et en catégorie 3 si les badges Dräger ORSA 5 et SKC 575-001 sont utilisés.

La méthode D est couverte par 13 protocoles mettant en œuvre de nombreux adsorbants désorbables thermiquement. Les prélèvements actifs sur les adsorbants Tenax TA et Chromosorb 106 sont repris par plusieurs protocoles qui présentent notamment les données de validation les plus complètes. Des données de validation sur le Carbo-pack X sont également très complètes. Le domaine de validation obtenu sur ces supports ne correspond pas au domaine visé mais en adaptant le débit de prélèvement pour ne pas dépasser le volume de prélèvement de sécurité, il est possible de couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h en effectuant un prélèvement de 8 heures au débit de 12,5 mL.min⁻¹ avec le tube Tenax TA, au débit de 25 mL.min⁻¹ avec le tube Chromosorb 106 et au débit de 10 mL.min⁻¹ avec un tube de Carbo-pack

X. Les données disponibles pour les autres adsorbants sont parcellaires ou le domaine d'utilisation n'est ni adapté ni adaptable pour couvrir le domaine de 0,1 à 2 VLEP-8h.

En conséquence, la méthode D est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h sous réserve d'utiliser un tube Tenax TA, Chromosorb 106 ou Carbopack X, en catégorie 3* si le support diffusif est du Tenax GR, porapak N, XAD-4, Carbopack B ou sphérocab et en catégorie 3 si le support est constitué d'une association Carbopack B/Carbopack X.

La méthode E est représentée par 6 protocoles. Plusieurs supports diffusifs sont préconisés selon les protocoles. Le protocole INSST MTA/MA-066 préconisant un tube Tenax TA renseigne l'ensemble des données de validation. L'adaptation de la durée de prélèvement recommandée, de 4 à 8 heures, permet de couvrir avec suffisamment de sensibilité le domaine 0,1 à 2 VLEP-8h. Toutefois deux valeurs différentes de débits de diffusion ont été déterminées pour ce support par le protocole INSST MTA/MA-066/A19 et la norme ISO 16017-2 et les incertitudes élargies sont un peu supérieures à 30%. Pour les autres supports diffusifs, des données de validation essentielles ne sont pas renseignées (LQ, incertitudes globales, etc.).

La méthode E est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire dans les conditions du protocole INSST MTA/MA-066 et en catégorie 3* dans les conditions des autres protocoles.

Recommandations

Au regard de l'évaluation réalisée, le groupe de travail recommande pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h du benzène, la mise en œuvre des méthodes suivantes :

- Méthode A : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant et analyse par GC FID
- Méthode D : prélèvement actif sur un tube adsorbant (Tenax TA, Chromosorb 106 ou Carbopack X), désorption thermique et analyse par GC/FID ou MS.

Le groupe de travail attire l'attention sur le fait que contrairement à la méthode A, la méthode D permet de s'affranchir de l'utilisation du CS₂ d'une part classé reprotoxique de catégorie 2 et d'autre part contenant une quantité résiduelle de benzène pouvant induire un biais non négligeable même pour des indices de qualité de CS₂ "low in benzene".

Le groupe de travail souligne que d'autres adsorbants thermodésorbables sont disponibles et semblent présenter une bonne efficacité pour le piégeage du benzène mais les données de validation disponibles sont partielles. Le groupe de travail recommande que soient menés des travaux de validation de ces adsorbants au regard notamment des exigences des normes NF EN ISO 23320 et NF EN 482.

Tableau 14 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'exposition au benzène dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocole	Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Remarques
A	Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50 ou 300/600-700) Désorption CS ₂ Analyse par GC/MS ou FID	INRS MétroPol M-40 (2019) INSST MTA/MA-030 (1992) NIOSH 1501 (2003) OSHA 1005V2.1 (2020) OSHA 5000 (2021) IRSST 369 (2012) HSE MDHS 96 (2000) HSE MDHS 104 method 3 (2016) NF ISO 16200-1 (2001) DGUV 213-504 Verfahren 4 (2019) BGIA 6265 method 1 (2013) MAK DFG method 1 (1995) NF X43-267 (2014) NF EN 14662-2 (2005)	1B	Tube charbon actif 100/50 mg : 100 mL.min ⁻¹ (8 h) ou 200 mL.min ⁻¹ (4 h); désorption 1 mL CS ₂ Tube charbon actif 300/700 mg : 333 mL.min ⁻¹ (8h); désorption 2 mL CS ₂
D	Prélèvement actif sur tube désorbable thermiquement Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	MAK DFG Solvent mixture 5 (2005) DGUV 213-504 Verfahren 3 (2019) BGIA 6265 method 2 (2019) NF EN ISO 16017-1 (2001) HSE MDHS 72 (1993) HSE MDHS104 method 1 (2016) NF EN 14662-1 (2005) NF ISO ISO 16000-6 (2021) EPA TO-1 (1984) EPA TO-2 (1999) EPA TO-17 (1999) INRS MétroPol M-338 (2016) NIOSH 2549 (1996)	1B	Tube Tenax TA : 13 mL.min ⁻¹ (8 h) Tube Chromosorb 106 : 25 mL.min ⁻¹ (8 h) Tube Carbopack X 10 mL.min ⁻¹ (8 h)

2.7 Bibliographie

Directive (UE) 2022/431 du parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail.

ECHA (2023) – Brief profile – Benzene. <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.000.685>, consulté le 27/02/2023.

INRS (2019) – Fiche toxicologique n°49 – Benzène – Edition : Octobre 2019. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_49§ion=caracteristiques, consulté le 09/09/2021.

National Center for Biotechnology Information (2023) - PubChem Compound Summary for CID 241, Benzene. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Benzene>, consulté le 27/02/2023.

Protocoles de mesure (Date du recensement : juin 2021) :

AFNOR NF EN 14662-21. Novembre 2005. Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 2 : prélèvement par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une méthode de chromatographie en phase gazeuse.

AFNOR NF ISO 16000-6. Octobre 2021. Air intérieur - Partie 6 : dosage des composés organiques (COTV, COV, COSV) dans l'air intérieur et l'air de chambre d'essai par prélèvement actif sur tubes à sorbant, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse avec détection MS ou MS-FID.

AFNOR NF X43-267. 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.

AFNOR NF EN 14662-2. Novembre 2005. Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 2 : prélèvement par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une méthode de chromatographie en phase gazeuse. (

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

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

DFG Solvent mixtures method 1. 2013. In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2127- 2138. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix001e1816>, consulté le 09/09/2021)

DFG Solvent mixtures method 5. 1997. In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), p177 – 199 (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix005e0006e>, consulté le 09/09/2021)

DGUV 213-504 – méthode 4 – Novembre 2019 - Analysenverfahren zur Bestimmung von Benzol - Verfahren 04 – GC-MS Probenahme mit Pumpe und Adsorption an Aktivkohle, Gaschromatographie und Massenspektrometrie nach Desorption (<https://www.bgrci.de/fachwissen-portal/themenspektrum/gefahrstoffe/gefahrstoffanalytik/inhalte/dguv-informationen-213-5xx/dguv-information-213-504/>, consulté le 09/09/2021)

EPA TO1 (1984) - Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA-600/4-89-017 – Method TO-1 : Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax ® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 1,0, April 1984. U.S. Environmental Protection Agency. 34p. (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-1.pdf>, consulté le 09/09/2021)

EPA TO2 (1999) – Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA-600/4-89-017 - Method TO-2 : Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) , (<https://www3.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/airtox/to-2.pdf>, consulté le 09/09/2021)

EPA TO-17 (1999) : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, EPA/625/R-96/010b, January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 53p (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, consulté le 09/09/2021)

HSE MDHS 96. 2000. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> consulté le 09/09/2021)

HSE MDHS 104. 2016. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography. (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf> consulté le 09/09/2021)

HSE MDHS 72. 1993. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, consulté le 09/09/2021)

HSE MDHS 104. 2016. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>, consulté le 09/09/2021)

INRS MétroPol M-40 : M-40/V02.01. Juillet 2019. Benzène. (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_40 consulté le 09/09/2021).

INSST MTA/MA-030/A92. Determinación de hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, etilbenceno, p-xileno, 1,2,4-trimetilbenceno) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases. (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_030_A92.pdf/ac88773d-81a9-4408-854d-d2451d16a2c7 consulté le 09/09/2021).

NIOSH 1501. 2003. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 1501, Issue 3, dated 15 March 2003: Hydrocarbons, aromatic (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>, consulté le 09/09/2021).

OSHA 1005 (2001) – Benzene - OSHA 1005. (<http://niosh.dnaci.h.com/nioshdb/oshmeth/1005/1005.html> consulté le 09/09/2021)

OSHA 5000 (2021) - Organic Vapor Sampling Group 1 (OVSG-1) Carbon Disulfide-Extracted Analytes Collected on Coconut Charcoal Sorbent Tubes – February 2021 (<https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/5000.pdf> consulté le 09/09/2021)

IRSST MA-369. 2012. Analytical Method. Determination of volatile organic compounds in the air by mass spectrometry. (<https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-369-en.pdf?v=2023-04-02> consulté le 09/09/2021)

IFA BIA 6265.- 2019 – Benzol, D. Breuer A. Eisenhardt R. Ngazi (https://www.ifa-arbeitsmappeditigal.de/IFA-AM_6265 consulté le 09/09/2021)

INRS MétroPol M-338 : M-338/V01. Mars 2016. COV M-338 (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_338 consulté le 09/09/2021).

LCSQA (2007) - Locoge N., C. Badol, et al., Rapport LCSQA de 2007, Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : Application de la norme 14662-1

LCSQA (2008) – Fable S. et Chiappini L ; Surveillance du benzène Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par deux méthodes: analyseur automatique et tube passif Perkin Elmer (Carbopack B et Carbopack X). (https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/08_15522A_LCSQA2008_carlingSurveillance_benzene_5sur5_vf.pdf, consulté le 09/09/21).

LCSQA (2011) – Chiappini L., Surveillance du benzène, rapport d'étude. (https://www.lcsqa.org/system/files/media/documents/drc-11-118204-11450a_rapport_1vf.pdf, consulté le 09/09/21).

NIOSH 2549. Mai 1996. NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 2549, issue 1, dated 15 May 1996: Volatil organic compounds (screening). (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2549.pdf> , consulté le 09/09/2021).

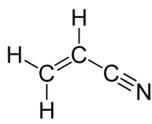
SKC, 1990. Publication 1312, Rev 0510 Benzene, Avril 1990. (<https://www.skcltd.com/images/pdfs/1312.pdf>, consulté le 09/09/2021)

3 Acrylonitrile

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 15 : Identification de l'acrylonitrile

Identification de la substance	
Nom (IUPAC)	2-propènenitrile
Synonymes	Acrylonitrile, cyanure de vinyle, cyanure vinylique, nitrile acrylique, propène nitrile, vinyl cyanide, cyanoéthylène
N° CAS	107-13-1
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-466-5
Formule brute	C ₃ H ₃ N
Formule semi-développée	CH ₂ =CH-CN
Formule développée	
Famille chimique	nitrile

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 16 : Propriétés physico-chimiques de l'acrylonitrile

Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore ou jaunâtre, d'odeur caractéristique légèrement piquante	INRS FTn°105
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	53,06	
Point d'ébullition (°C)	77,3	
Point de fusion (°C)	83,5	
Densité vapeur (air=1)	1,83	
Densité relative (eau=1)	0,806	
Tension de vapeur	6,6 kPa à 8,7 °C	

	13,3 kPa à 23,6 °C 33,3 kPa à 45,5 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹)	Dans l'eau : 7 g/100mL à 20°C Très soluble dans l'éthanol, l'acétone, le benzène, l'éther	Pubchem
Coefficient de partage n-octanol/eau (Log kow)	0,25	
Facteur de conversion à 20°C et 1013 hPa	1 ppm = 2,21 mg.m ⁻³	Calculé
Principales impuretés	Eau (0,5% max)	Pubchem
<i>Pubchem : National Center for Biotechnology Information (2022). PubChem Compound Summary for CID 7855, Acrylonitrile. Consulté le 10 janvier 2022 https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Acrylonitrile.</i>		

3.2 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 et une vapeur très inflammable. Elle est toxique en cas d'ingestion, par contact cutané et par inhalation. Elle provoque des lésions oculaires graves et une irritation cutanée. Elle peut provoquer une réaction allergique cutanée, une irritation des voies respiratoires et induire un cancer. Cette substance est toxique pour les organismes aquatiques avec des effets néfastes à long terme (Tableau 17).

Tableau 17 : Classification de l'acrylonitrile selon dossier d'enregistrement Reach

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
00	Liquide inflammable, catégorie 2	H225 – Liquide et vapeurs très inflammables	danger	
	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3	H301 – Toxique en cas d'ingestion		
	Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3	H311 – Toxique par contact cutané		
	Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2	H315 – Provoque une irritation cutanée		
	Lésions oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 1	H318 – Provoque des lésions oculaires graves		

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
	Sensibilisation cutanée, catégorie 1, 1A, 1B	H317 – Peut provoquer une allergie cutanée		
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3	H331 – Toxique par inhalation		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H335 – Peut irriter les voies respiratoires		
	Cancérogénicité, catégorie 1A, 1B	H350 – Peut provoquer le cancer		
	Dangers pour le milieu aquatique – Danger chronique, catégorie 2	H411 – Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		

(source : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/77896> consulté le 10/01/2022)

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

Cette substance fait l'objet de dossiers d'enregistrement au titre du règlement REACH pour un tonnage annuel compris entre 1 000 000 et 10 000 000 tonnes/an.

(source : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/15561/1/2>, consulté le 10/01/2022)

3.3 Utilisations professionnelles

L'acrylonitrile est utilisé pour la fabrication de fibres acryliques, d'encollages et apprêts, en particulier pour l'industrie textile.

Cette substance est également utilisée dans la fabrication de certaines matières plastiques : copolymères acrylonitrile-styrène (SAN) et acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), dans la fabrication du caoutchouc nitrile et des élastomères.

L'acrylonitrile est un intermédiaire de synthèse (notamment de l'adiponitrile et de l'acrylamide).

(source : INRS, FT 105)

3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

3.4.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 5 mai 1986 établit pour l'acrylonitrile les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 4,5 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 32,5 mg.m⁻³

3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431

La directive (UE) du Parlement européen et du Conseil du 22 septembre 2020 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail établit les VLEP contraignantes suivantes pour l'acrylonitrile :

- VLEP-8h = 1 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 4 mg.m⁻³

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

3.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles recensés pour la mesure de la concentration en acrylonitrile dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/air ambiant .

Tableau 18 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/air ambiant

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur/air ambiant
1	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS	OSHA ORG-37 (1982)	/
		DGUV Information 213-501-03 (2021)	
		BGI 505-1E (2004)	
		NIOSH 1604 (1994)	
		IRSST 147-2 (date non précisée)	
		HSE MDHS 96 (2000)	
		NF ISO 16200-1 (2001)	
2	Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) Désorption solvant Analyse par GC/NPD	DFG Acrylnitril meth 2 (1980)	/
3	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	INRS MétroPol M-338 V01 (2016)	/
		DGUV Information 213-501-04 (2021)	/
		HSE MDHS 72 (1993)	/
		NF EN ISO 16017-1 (2001)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	NF EN ISO 16017-2 (2003)	NF EN ISO 16017-2 (2003)
		HSE MDHS 80 (1995)	/
		HSE MDHS 104 / method 2 (2016)	/
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS	ISO 16200-2 (2000)	/
		HSE MDHS 88 (1997)	

Les protocoles recensés sont spécifiques au domaine de l'air des lieux de travail à l'exception des protocoles NF EN ISO 16017-1 (2001) et 16017-2 (2003) qui couvrent les deux domaines. Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 2.

Tableau 19 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'acrylonitrile au regard des valeurs limites

Méthodes					
N°	Référence protocoles	Prélèvement	Support	Désorption	Analyse
1	OSHA ORG-37	Actif	Tube de charbon actif (100/50 mg)	Acétone	GC/FID ou NPD ou MS
	DGUV Information 213-501-03		Tube de charbon actif (400/200 mg)	95/5 CS ₂ /1-propanol	
	BGI 505-1E		Tube de charbon actif (100/50 mg)	98/2 CS ₂ /acétone	
	NIOSH 1604			NR	
	IRSST 147-2			CS ₂	
	HSE MDHS 96			98/2 CS ₂ /acétone	
	NF ISO 16200-1				
2	DFG Acrylnitril meth 2	Actif	Tube de gel de silice (7 g)	Acétone	GC/NPD
3	INRS MétroPol M-338	Actif	Tube multi-lits avec 3 phases absorbantes, deux phases graphitées et un tamis moléculaire	Désorption thermique	GC/FID ou MS
	DGUV Information 213-501-04		Tube à adsorption Chromosorb 106 (300 mg)		
	HSE MDHS 72		Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone, 500 mg)		
	NF EN ISO 16017-1				
4	NF EN ISO 16017-2	Passif	Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone)	Désorption thermique	GC/FID ou MS
	HSE MDHS 80				
	HSE MDHS 104 method 2				
5	ISO 16200-2	Passif	Type A sampler (ORSA-5) Type B sampler (3M) Type C sampler (SKC) Type D sampler (Radiello) Type E sampler (Assay Technology)	Désorption chimique	GC/FID ou MS
	HSE MDHS 88 (1997)		Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC 575-002 with Anasorb 747 Radiello		

3.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison aux valeurs limites

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail au regard des valeurs limites. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 20 : Classement global des méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h	Contrôle technique réglementaire de la VLCT-15 min	Suivi des expositions court terme
1	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS	NIOSH 1604	1B	3 (non recommandé)	3 (non recommandé)
		OSHA ORG-37 IRSST 147-2 HSE MDHS 96 NF ISO 16200-1			1B
		DGUV Information 213-501-03 BGI 505-1E		1B	
2	Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS	DFG Acrylnitril meth 2	3*	3*	3*
3	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	INRS MétroPol M-338	1B	1B	1B
		DGUV Information 213-501-04			
		HSE MDHS 72			
		NF EN ISO 16017-1			
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	NF EN ISO 16017-2	3*	3*	3*
		HSE MDHS 80			
		HSE MDHS 104 method 2			
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS	ISO 16200-2	3*	3*	3*
		HSE MDHS 88			

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h (1 mg.m⁻³) et de la VLCT-15min (4 mg.m⁻³) de l'acrylonitrile, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

- 0,1 à 2 fois la VLEP-8h : 0,1 - 2 mg.m⁻³ ;
- 0,1 à 2 fois la VLCT-15min : 0,4 - 8 mg.m⁻³.
- 0,5 à 2 fois la VLCT-15min : 2 à 8 mg.m⁻³ (pour le suivi des expositions court-terme)

Compte tenu de la pression de vapeur de l'acrylonitrile, cette substance est préférentiellement présente sous forme gazeuse dans l'air.

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min fixées par la directive 2022/431.

Seules les méthodes n°1 et n°3 sont représentées car les données de validation essentielles sont disponibles.

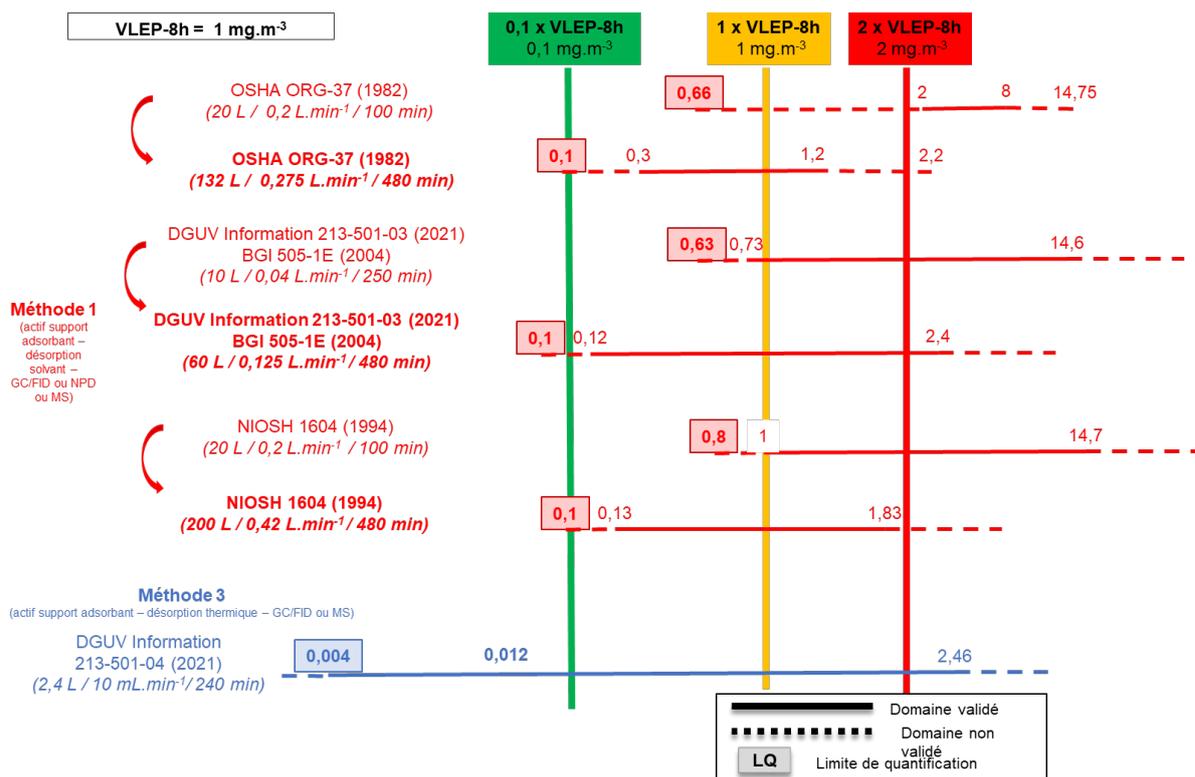


Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'acrylonitrile comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

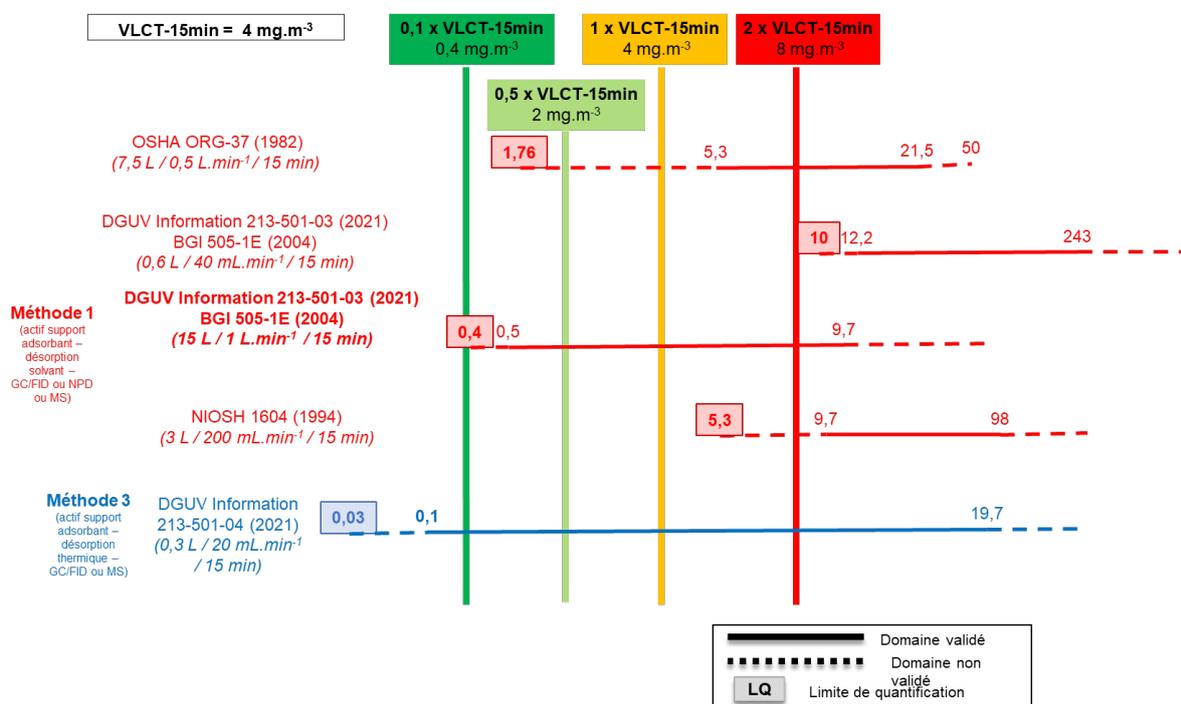


Figure 7 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'acrylonitrile comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min

3.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) / désorption solvant / analyse par GC/FID ou NPD ou MS

La méthode n°1 est décrite par sept protocoles, OSHA ORG-37, DGUV Information 213-501-03, BGI 505-1E, NIOSH 1604, IRSST 147-2, HSE MDHS 96 et NF ISO 16200-1. Elle est basée sur un prélèvement actif sur support adsorbant (tube de charbon actif) suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par GC/FID, GC/NPD ou GC/MS. Deux de ces protocoles (HSE MDHS 96 et NF ISO 16200-1) sont des protocoles génériques sans aucune donnée spécifique à l'acrylonitrile. Le protocole IRSST 147-2 ne fournit quant à lui aucune donnée de validation à l'exception d'une incertitude analytique (4%). Par conséquent, seuls les protocoles OSHA ORG-37, DGUV Information 213-501-03, BGI 505-1E et NIOSH 1604 sont évoqués ci-après.

Les protocoles OSHA ORG 37 et NIOSH 1604 mettent en œuvre un tube de charbon actif de petite capacité (100/50 mg), avec une désorption acétone ou CS₂/acétone (98/2), alors que les protocoles DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E recommandent un tube de charbon actif de plus grande capacité (400/200mg) et une désorption CS₂.

Conditions de prélèvement :

Dans le tableau suivant sont synthétisées les recommandations en terme de débit, volume et durée de prélèvement pour les 4 protocoles.

Tableau 21 : Recommandations des conditions de prélèvement

	OSHA ORG-37	DGUV Information 213-501-03	BGI 505-1E	NIOSH 1604
Débit (L.min ⁻¹)	0,2 0,5 pour un prélèvement de 15 min	0,04	0,04	0,2
Volume (L)	20	10	10	20
Durée (min)	100	240	240	100

Domaine de validation :

Les quatre protocoles sont validés sur les domaines de concentrations suivants :

- OSHA ORG-37: 40 à 161,2 µg sur le tube, soit 2 à 8 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé ;
- DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E:
 - 0,73 à 14,6 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (soit 7,3 à 146 µg sur le dispositif), ce qui représente 0,7 à 14,6 fois la VLEP-8h ;
 - pour 0,6 L d'air prélevé (15 min au débit recommandé de 40 mL.min⁻¹), le domaine couvre 12,2 à 243,3 mg.m⁻³, soit 3 à 60 fois la VLCT-15min ;
- NIOSH 1604:
 - 1 à 100 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé (soit 20 à 2000 µg sur le dispositif), ce qui représente 1 à 100 fois la VLEP-8h ; A noter que cette plage de validation est applicable dans une atmosphère moyennement humide, car en cas d'humidité élevée la capacité du tube est nettement réduite (294 µg, Cf. claquage). Dans ce cas le domaine de validation couvre 1 à 14,7 mg.m⁻³ (soit 1 à 14,7 fois la VLEP-8h) ;

- pour 3 L d'air prélevé (15 min au débit recommandé de 200 mL.min⁻¹), le domaine couvre 6,67 à 667 mg.m⁻³, soit 1,67 à 167 fois la VLCT-15min, ou bien 6,67 à 98 mg.m⁻³ en air humide (soit 1,67 à 24,5 fois la VLCT-15 min).

Capacité / volume de claquage :

Les informations suivantes sont disponibles concernant la capacité de piégeage et/ou le volume de claquage :

- OSHA ORG-37 (1982) : Le volume de claquage a été déterminé à 36,7 L soit 183,5 min par pompage d'une atmosphère contrôlée à environ 8 mg.m⁻³, 80% d'humidité relative et au débit recommandé de 0,2 L.min⁻¹, soit une capacité de 0,295 mg. Un second volume de claquage a été déterminé à 17,5 L par pompage d'une atmosphère contrôlée à 21,7 mg.m⁻³ (10 ppm) et au débit de 0,5 L.min⁻¹ recommandé pour les mesures court-terme. Ce volume de claquage correspond à une capacité de 0,380 mg.
- DGUV Information 213-501-03 (2021) et BGI 505-1E (2004) : Ni la capacité ni le volume de claquage n'a été étudié mais le domaine validé permet de couvrir 2 x la VLEP-8h avec un prélèvement de 10 L d'air au débit de 40 mL.min⁻¹;
- NIOSH 1604 (1994) : le volume de claquage a été déterminé à 36,7 L en atmosphère contrôlée au débit de 0,2 L.min⁻¹ (8 mg.m⁻³ d'acrylonitrile, 80% d'humidité relative), ce qui correspond à une capacité de 0,294 mg sur le tube. Aucun claquage n'a été observé en air sec lors d'un prélèvement de 4 h à 0,2 L.min⁻¹ (48 L) dans une atmosphère de 92 mg.m⁻³ d'acrylonitrile, soit une capacité supérieure à 4,4 mg.

Limite de quantification pour VLEP-8h :

- OSHA ORG-37 (1982) : 13,2 µg sur le dispositif soit **0,66 mg.m⁻³** pour 20 L d'air échantillonné (20 L à 0,2 L.min⁻¹ pendant 100 min) ;
- DGUV Information 213-501-03 (2021) et BGI 505-1E (2004) : **0,63 mg.m⁻³** (9,6 L d'air échantillonné à 40 mL.min⁻¹ pendant 240 min) soit 6 µg sur le dispositif ;
- NIOSH 1604 (1994) : 16 µg sur le dispositif soit **0,8 mg.m⁻³** pour 20 L d'air échantillonné (20 L à 0,2 L.min⁻¹ pendant 100 min). Cette limite de quantification est retenue suite aux essais de détermination de l'efficacité de désorption qui montrent une baisse significative de l'efficacité pour des niveaux inférieurs à 16 µg sur le support.

Limite de quantification pour VLCT-15min :

- OSHA ORG-37 (1982) : 13,2 µg sur le dispositif soit **1,76 mg.m⁻³** pour 7,5 L d'air prélevé (conditions recommandées : 0,5 L.min⁻¹ pendant 15 min) ;
- DGUV Information 213-501-03 (2021) et BGI 505-1E (2004) : 6 µg sur le dispositif soit **10 mg.m⁻³** pour 0,6 L d'air échantillonné à 40 mL.min⁻¹ pendant 15 min ;
- NIOSH 1604 (1994) : 16 µg sur le dispositif soit **5,3 mg.m⁻³** pour 3 L d'air échantillonné à 0,2 L.min⁻¹ pendant 15 min, soit un volume légèrement inférieur au volume minimum recommandé (3,5 L).

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible dans les conditions des protocoles OSHA ORG-37 (1982), DGUV Information 213-501-03 (2021), BGI 505-1E (2004) et NIOSH 1604 (1994) ne permet pas de couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. Il n'est également pas possible dans les conditions de

ces protocoles de couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min, par contre le protocole OSHA ORG37 permet de couvrir le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min. Toutefois, en modifiant le débit de prélèvement, il est possible d'effectuer un prélèvement de 8 h ou de 15 min et de couvrir le domaine recherché. Les deux tableaux ci-dessous résument les conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir respectivement le domaine de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h et 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.

A noter que dans le cas de l'utilisation d'un tube de charbon actif de petite capacité (100/50 mg) tel que recommandé par les protocoles OSHA ORG-37 et NIOSH 1604, il n'est pas possible de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min car le débit de prélèvement qu'il serait nécessaire de mettre en œuvre est incompatible avec ce type de support.

Tableau 22 : Conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h de l'acrylonitrile

Protocole	Type de support	LQ (µg)	Capacité (µg)	V à prélever (L)	Débit pour un prélèvement de 8h (L.min ⁻¹)	Domaine accessible associé (mg.m ⁻¹)	Remarque
OSHA ORG-37	CA (100/50 mg)	13,2	295	132	0,275	0,1 à 2,2	Débit adapté, compatible avec le support
NIOSH 1604		16	294 ^(b) > 4 000 ^(c)	160	0,33	0,1 à 1,8 ^(b) 0,1 à > 25 ^(c)	Débit adapté, compatible avec le support
DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E	CA (400/200 mg)	6	146 ^(a)	60	0,125	0,1 à 2,4	Débit adapté, compatible avec le support

^(a) Capacité déterminée à partir de la limite haute du domaine de validation et non à partir des essais de claquage
^(b) déterminé en atmosphère humide (humidité relative = 80%)
^(c) déterminée en air sec

Tableau 23 : Conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLCT-15min de l'acrylonitrile

Protocole	Type de support	LQ (µg)	Capacité (µg)	V à prélever (L)	Débit pour un prélèvement de 15min (L.min ⁻¹)	Domaine accessible associé (mg.m ⁻³)	Remarque
OSHA ORG-37	CA (100/50 mg)	13,2	295	33	2,2	0,4 – 8,9	Débit adapté, incompatible avec le support
NIOSH 1604		16	294 ^(b) > 4 000 ^(c)	40	2,7	0,4 – 7,35 ^(b) 0,4 - 100 ^(c)	Débit adapté, incompatible avec le support
DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E	CA (400/200 mg)	6	146 ^(a)	15	1	0,4 – 9,7	Débit adapté, compatible avec le support
<p>^(a) Capacité déterminée à partir de la limite haute du domaine de validation et non à partir des essais de claquage</p> <p>^(b) déterminé en atmosphère humide (humidité relative = 80%)</p> <p>^(c) déterminée en air sec</p>							

Efficacité de désorption / taux de récupération :

L'efficacité de désorption et les taux de récupération ont été évalués pour les 4 protocoles.

- OSHA ORG-37:

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage du support (100 mg) à 9 niveaux entre 0,806 et 161,2 µg sur le dispositif. Elle est de 89% pour les trois niveaux les plus hauts puis baisse jusqu'à 63% pour le niveau le plus bas.

Le protocole précise que l'efficacité de désorption de l'acrylonitrile n'est pas linéaire en dessous de 40 µg chargés sur la section de charbon de 100 mg et en dessous de 16 µg chargés sur la section de 50 mg, et est dépendante de la masse d'acrylonitrile adsorbée sur le support.

Le taux de récupération moyen évalué par dopage du support (16, 32 et 80 µg sur la section de 100 mg, et 8 µg sur la section de 50 mg, 6 tubes) est de 98% (RSD = 3,4%).

- DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E:

Le protocole ne fournit pas d'étude d'efficacité de désorption, mais précise que la désorption n'est pas quantitative et dépendant du charbon actif utilisé et de la masse d'acrylonitrile adsorbée sur le support.

Le taux de récupération a été déterminé à trois niveaux (0,73, 7,3 et 14,6 mg.m⁻³) par dopage du support puis passage de l'air du labo (30-50% d'humidité relative) au travers du support pendant 4h à 40 mL/min : taux de récupération moyen = 97% et RSD = 0,9% (0,73 mg.m⁻³), 1,7% (7,3 mg.m⁻³) et 1,8% (14,6 mg.m⁻³).

- NIOSH 1604:

Les taux de récupération ont été évalués en atmosphère contrôlée et par dopage du support une première fois à trois niveaux (480, 950 et 1910 µg sur le dispositif) puis à deux autres niveaux (8,6 et 16,6 µg sur le dispositif) :

- Taux de récupération moyen pour les niveaux les plus hauts (> 16 µg) = 94% et fidélité globale (measurement precision) = 0,06 ;
- Pour le niveau le plus faible, le taux de récupération moyen en atmosphère contrôlée diminue fortement (79%) et la fidélité globale augmente (measurement precision = 0,14) par rapport au taux déterminé par dopage du support qui reste à 94%.
- Le NIOSH précise que ces résultats mettent en évidence un problème d'incertitude au niveau de concentration le plus faible testée.

Linéarité du détecteur :

La vérification de la linéarité du détecteur n'est explicitement mentionnée que dans le protocole OSHA ORG-37 sur le domaine de concentrations 2,25 à 9 mg.m⁻³ (40,3 à 161,2 µg sur le dispositif) et dans le protocole NIOSH 1604 sur le domaine 15 à 1000 µg sur le dispositif soit 0,75 à 50 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 20 L.

Conditions environnementales :

Une humidité relative supérieure à 80 % et une température supérieure à 25 °C peuvent entraîner une diminution de la capacité du charbon actif à adsorber et à retenir l'acrylonitrile. Le volume de claquage a été évalué à 80% d'humidité relative dans le protocole OSHA ORG-37 et à 80% d'humidité relative et en air sec dans le protocole NIOSH 1604. Aucun autre impact des conditions environnementales n'est mentionné.

Conservation des échantillons :

La conservation des échantillons a été évaluée pour les 4 protocoles mais seul le protocole OSHA ORG-37 présente les taux de récupération :

- OSHA ORG-37: les essais de conservation ont été réalisés par pompage (20 L) d'une atmosphère contrôlée à 4,5 mg.m⁻³ et 80 % d'humidité relative. Les taux de récupération sont supérieurs à 81% après stockage à température ambiante pendant 15 jours ;
- DGUV Information 213-501-03) et BGI 505-1E : les protocoles mentionnent que les échantillons sont stables au moins 14 jours à température ambiante ;
- NIOSH 1604 : le protocole précise que les échantillons sont stables au moins 7 jours à température ambiante (25 °C).

Spécificité de la méthode :

Cette méthode permet l'identification et la quantification de l'acrylonitrile sous forme gazeuse. Aucune interférence connue avec une autre substance au niveau du prélèvement ou de l'analyse n'est mentionnée mais la possibilité d'utiliser deux colonnes si présence de composés interférents est évoqué dans les protocoles DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E. Il convient par ailleurs de s'assurer que le choix de la colonne et des conditions

chromatographiques permettent une bonne séparation entre l'acrylonitrile et d'éventuels interférents analytiques.

Incertitudes :

Les données suivantes sont disponibles :

- OSHA ORG-37: Le protocole précise que l'incertitude globale élargie (*overall precision*) déterminée à la concentration de 4,5 mg.m⁻³ (20 L d'air prélevé) lors des essais de conservation est de 12,6%.
- DGUV Information 213-501-03 et BGI 505-1E : les seules données d'incertitude disponibles sont les écart-types relatifs de répétabilité (n=6) déterminés lors des essais de détermination du taux de récupération (0,9% pour 0,73 mg.m⁻³, 1,7% pour 7,3 mg.m⁻³ et 1,8% pour 14,6 mg.m⁻³) ;
- NIOSH 1604 : les données d'incertitude disponibles sont l'incertitude élargie (*accuracy*) (+- 14,1%) déterminée sur le domaine 1 à 100 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé, le biais (bias) (- 4,8%), la fidélité globale (*overall precision*) (0,06) et la fidélité analytique pour 16 µg sur le dispositif (*measurement precision*) (0,06).

Informations complémentaires concernant le protocole OSHA ORG-37 :

Le protocole indique qu'il est possible d'utiliser un autre solvant de désorption pour obtenir une efficacité de désorption linéaire (95/5 DCM/MeOH). Il mentionne également que l'utilisation d'une colonne capillaire de type DB-1 permet de gagner en sensibilité et d'utiliser un détecteur FID moins sensible qu'un détecteur NPD.

Les données essentielles de validation sont disponibles et satisfont à la plupart des exigences. La méthode est validée sur une gamme de concentration nettement supérieure à la gamme d'intérêt et pour des durées de prélèvement de 100 ou 250 min. Les limites de quantification, dans les conditions des protocoles sont supérieures aux dixième de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. Toutefois, en adaptant le débit de prélèvement à 330 mL.min⁻¹ pour les tubes de charbon actif 100/50mg ou à 125 mL.min⁻¹ pour les tubes de charbon actif de 400/200 mg, le domaine de mesure accessible avec un prélèvement de 8h couvre 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

Seules les conditions du protocole DGUV permettent, en adaptant le débit de prélèvement à 1 L.min⁻¹, de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLCT 15min avec un prélèvement de 15 min. Les conditions des autres protocoles ne peuvent pas être adaptées pour couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min car le débit de prélèvement qui serait nécessaire est incompatible avec le support de prélèvement. Toutefois, les conditions du protocole OSHA ORG 37 permettent de couvrir le domaine de 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.

La méthode est donc classée en :

- **Catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h ;**
- **catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min pour le protocole DGUV, mais en catégorie 3 pour les protocoles NIOSH et OSHA ;**
- **catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme pour les protocoles OSHA et DGUV et mais en catégorie 3 pour le protocole NIOSH.**

3.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) / désorption solvant / analyse par GC/NPD

La méthode n°2 est décrite par un seul protocole, DFG Acrylnitril meth 2. Elle est basée sur un prélèvement actif sur gel de silice suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par GC/NPD. Le seul protocole recensé ne permet pas de disposer de toutes les données de validation essentielles. La capacité de piégeage et le volume de claquage n'ont pas été étudiés et la conservation des échantillons n'a pas été évaluée. Par ailleurs, les taux de récupération ont été évalués en dehors du domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h et les données d'incertitude fournies ne permettent pas d'accéder à l'incertitude globale et élargie.

En l'absence de certaines données de validation essentielles, cette méthode est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

3.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS

La méthode n°3 est décrite par quatre protocoles, INRS MétroPol M-338, DGUV Information 213-501-04, HSE MDHS 72 et NF EN ISO 16017-1. Elle est basée sur un prélèvement actif sur support adsorbant (tube multi-lits avec 3 phases absorbantes (deux phases graphitées et un tamis moléculaire), tube à adsorption Chromosorb 106 (300 mg) ou tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone, 500 mg) suivi d'une désorption thermique puis d'une analyse par GC/FID ou GC/MS. Trois de ces protocoles (INRS MétroPol M-338, HSE MDHS 72 et NF EN ISO 16017-1) sont des protocoles génériques sans aucune donnée spécifique à l'acrylonitrile à l'exception du volume de rétention extrapolé à 20 °C (16 L) et du volume d'échantillonnage de sécurité (SSV) à 20 °C (8 L) pour les protocoles HSE MDHS 72 et NF EN ISO 16017-1. Le protocole INRS MétroPol M-338 est par ailleurs un protocole de screening permettant l'identification de COV et leur semi-quantification. Par conséquent, seul le protocole DGUV Information 213-501-04 est évoqué ci-après.

Conditions de prélèvement :

Dans le tableau suivant sont synthétisées les recommandations en terme de débit, volume et durée de prélèvement.

Tableau 24 : Recommandations des conditions de prélèvement

	DGUV Information 213-501-04
Débit (L.min ⁻¹)	0,02
Volume (L)	2,4
Durée (min)	120

Domaine de validation :

Le protocole DGUV Information 213-501-04 (2021) est validé sur le domaine de concentrations suivant : 0,012 à 2,46 mg.m⁻³ pour 2,4 L d'air prélevé (soit 0,0296 à 5,91 µg sur le dispositif), ce qui représente 0,01 à 2,46 fois la VLEP-8h.

Pour 0,3 L d'air (15 min au débit recommandé de 20 mL.min⁻¹), le domaine couvre 0,1 à 19,7 mg.m⁻³, soit 0,25 à 4,9 fois la VLCT-15min.

Capacité / volume de claquage :

Les informations suivantes sont disponibles concernant la capacité de piégeage et/ou le volume de claquage : moins de 1 % de la masse dopée d'acrylonitrile a été détectée dans le tube de contrôle après dopage du support (7,4 µg) puis aspiration de 4 L d'air ambiant (soit 200 min au débit recommandé de 0,02 L.min⁻¹).

Limite de quantification pour VLEP-8h :

La limite de quantification est de 0,0042 mg.m⁻³ pour 2,4 L d'air échantillonné, soit 0,010 µg sur le support. Cette limite de quantification est donc inférieure au dixième de la VLEP-8h.

Limite de quantification pour VLCT-15min :

La limite de quantification a est de **0,03 mg.m⁻³** pour 0,3 L d'air échantillonné. Cette limite de quantification est **inférieure à 0,1 fois la VLCT-15min**.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification et de la limite haute du domaine de validation, le domaine de mesure accessible dans les conditions du protocole DGUV Information 213-501-04 permet de couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, avec 2,4 L d'air échantillonné à 20 mL.min⁻¹ pendant 120 min. Il est également possible d'échantillonner ces 2,4 L d'air en effectuant un prélèvement de 240 min au débit de 10 mL.min⁻¹ compatible avec le support de prélèvement.

Il est également possible dans les conditions de ce protocole de couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min, avec 0,3 L d'air échantillonné à 20 mL.min⁻¹ pendant 15 min.

Efficacité de désorption / taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués à quatre niveaux (0,0296, 0,148, 0,739 et 5,91 µg, soit 0,0123, 0,0617, 0,308 et 2,46 mg.m⁻³ pour 2,4 L d'air prélevé) par dopage du support puis aspiration de 2,4 L d'air (50-60% d'humidité relative) au travers du support (n=6) :

- Taux de récupération moyen = 104% ;
- Ecart-types relatifs = 7,8% (0,0123 mg.m⁻³), 2,5% (0,0617 mg.m⁻³), 2,7% (0,308 mg.m⁻³) et 0,6% (2,46 mg.m⁻³).

Linéarité du détecteur :

La fonction d'étalonnage n'est pas linéaire (FID et MS) sur le domaine 0,004 à 3,1 mg.m⁻³, mais légèrement incurvée.

Conditions environnementales :

Aucun impact des conditions environnementales n'est mentionné mais les taux de récupération ont été évalués par aspiration de 2,4 L d'air à 50-60% d'humidité relative et les essais de conservation menés par aspiration de 2,4 L d'air à 22 °C et à 30-55% d'humidité relative.

Conservation des échantillons :

La conservation des échantillons a été évaluée sur des périodes de stockage de 1, 2 et 4 semaines à deux niveaux (0,518 et 4,44 µg, soit 0,216 et 1,85 mg.m⁻³ pour 2,4 L d'air prélevé) par dopage du support puis aspiration de 2,4 L d'air (22 °C, 30-55% d'humidité relative) au travers du support (n=6). Les taux de récupération moyen sont de 90%.

Sur la base de ces résultats, le protocole recommande que les analyses des échantillons soient effectuées le plus rapidement possible après le prélèvement.

Spécificité de la méthode :

Cette méthode permet l'identification et la quantification de l'acrylonitrile sous forme gazeuse. Aucune source d'interférence n'est mentionnée si ce n'est le fait que l'utilisation d'un spectromètre de masse permet d'éliminer un maximum d'interférences. Il convient par ailleurs de s'assurer que le choix de la colonne et des conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre l'acrylonitrile et d'éventuels interférents analytiques.

Incertitudes :

Les incertitudes de mesure élargies ont été déterminées en tenant compte de toutes les variables d'influence pertinentes liées à l'échantillonnage (par exemple le volume) et au traitement analytique (désorption complète, dispersion de la fonction d'étalonnage, fluctuation des récupérations et des reproductibilités). Les incertitudes élargies varient entre 26 et 26,6 % sur toute la plage de mesure (0,0123, 0,308 et 2,46 mg.m⁻³).

Informations complémentaires :

Les données fournies par le protocole DGUV Information 213-501-04 ont été obtenues en GC/MS. Si l'on s'attend à des concentrations supérieures à 3 mg.m⁻³, on peut soit raccourcir la durée du prélèvement, soit réduire le débit volumique. Dans le cas de la détection par FID, la plage de mesure est limitée vers le haut à environ 3 µg d'acrylonitrile. Il en résulte une plage de mesure pour 2,4 L d'air prélevé allant de 0,004 mg.m⁻³ à 1,1 mg.m⁻³.

En conclusion, les données essentielles de validation sont disponibles et satisfont à la plupart des exigences. Il est possible de couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec deux prélèvements de 4h et 0,1 à 2 fois la VLCT-15min avec un prélèvement de 15min. Il est à noter que les données de validation ont été obtenues en GC/MS, technique qui permet par ailleurs de couvrir une plage de mesure plus étendue que la GC/FID.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode 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.

3.5.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS

La méthode n°4 est décrite par trois protocoles, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 et HSE MDHS 104 method 2. Elle est basée sur un prélèvement passif sur support adsorbant (tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone) suivi d'une désorption thermique puis d'une analyse par GC/FID ou GC/MS. Il s'agit de protocoles génériques sans aucune donnée spécifique à l'acrylonitrile à l'exception du débit d'échantillonnage ($0,62 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (débit expérimental, validation complète).

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques à l'acrylonitrile, cette méthode est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

3.5.2.5 Méthode n°5 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID ou MS

La méthode n°5 est décrite par deux protocoles, ISO 16200-2 et HSE MDHS 88. Elle est basée sur un prélèvement passif sur support adsorbant (type A sampler (ORSA-5), type B sampler (3M), type C sampler (SKC), type D sampler (Radiello) et type E sampler (Assay Technology) suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par GC/FID ou GC/MS. Il s'agit de protocoles génériques sans aucune donnée spécifique à l'acrylonitrile à l'exception de débits d'échantillonnage (type A sampler : $7,94 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (débit calculé théorique) ; type B sampler : $43,8 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (débit calculé théorique) ; type C sampler : $20,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (débit expérimental, validation complète) ; type D sampler : $75 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (débit expérimental, validation partielle) ; type E sampler : $8,36 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (débit calculé théorique)).

Le protocole HSE MDHS 88 (1997) précise que la durée minimale de prélèvement pour les échantillonneurs est de 5 à 10 min, mais qu'une durée de 30 min est habituellement la plus courte durée mise en œuvre dans les études de validation. La norme ISO 16200-2 (2000) recommande une durée de prélèvement de 8 heures, pouvant être abaissée à 30 min.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques à l'acrylonitrile, cette méthode est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme. A noter que pour la VLCT-15min, se rajoute un manque de données sur la stabilité du débit de diffusion sur 15 minutes.

3.6 Conclusions et recommandations

Conclusions

Cinq méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) / désorption solvant / analyse par GC/FID ou NPD ou MS (OSHA ORG-37, DGUV Information 213-501-03, BGI 505-1E, NIOSH 1604, IRSST 147-2, HSE MDHS 96 et NF ISO 16200-1),

- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) / désorption solvant / analyse par GC/NPD (DFG Acrylnitril meth 2),
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS (INRS MétroPol M-338, DGUV Information 213-501-04, HSE MDHS 72 et NF EN ISO 16017-1),
- Méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS (NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 et HSE MDHS 104 method 2),
- Méthode n°5 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID ou MS (ISO 16200-2 et HSE MDHS 88).

La méthode n°1 est décrite par 7 protocoles, et présente les données essentielles de validation notamment au travers des protocoles OSHA ORG-37 et NIOSH 1604 qui se basent sur un prélèvement sur tube charbon actif de petite capacité (100/50 mg), dit TCAN (tube de charbon actif type NIOSH), et du protocole DGUV Information 213-501-03 qui utilise un tube charbon actif (TCA) de plus grande capacité (400/200 mg) pour le prélèvement. Pour couvrir le domaine de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures, il est nécessaire d'adapter le débit de prélèvement à 330 mL.min⁻¹ pour les TCAN ou à 125 mL.min⁻¹ pour les TCA.

Seules les conditions du protocole DVUG permettent, en adaptant le débit de prélèvement à 1 L.min⁻¹, de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLCT 15min avec un prélèvement de 15 minutes.

La méthode est donc classée en :

- catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h ;
- catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min pour le protocole DGUV, mais en catégorie 3 pour les protocoles NIOSH et OSHA ;
- catégorie 1B pour le suivi des expositions court terme pour les protocoles OSHA et DGUV mais en catégorie 3 pour le protocole NIOSH.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

La méthode n°3 est décrite par 4 protocoles, et présente notamment au travers du protocole DGUV Information 213-501-04 des données de validation complètes, satisfaisant aux exigences. Les conditions décrites dans le protocole DGUV Information 213-501-04 permettent de couvrir les domaines de concentrations 0,1 - 2 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h) et 0,4 - 8 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLCT-15min).

Ces éléments conduisent à classer cette méthode 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.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques à l'acrylonitrile, les méthodes n°2, n°4 et n°5 sont classées en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Recommandations

Le groupe de travail recommande donc pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme la mise en œuvre des méthodes consistant à effectuer :

- Un prélèvement actif sur tube de charbon actif ; suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par GC/FID (méthode n°1) ;
- un prélèvement actif sur support adsorbant (tube à adsorption Chromosorb 106) suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par GC/MS (méthode n°3).

Tableau 24 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS	NIOSH 1604 (1994)	1B	3 (non recommandé)	3 (non recommandé)
		OSHA ORG-37 (1982) IRSST 147-2 HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001)			1B
		DGUV Information 213-501-03 (2021) BGI 505-1E (2004)		1B	
3	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	INRS MétroPol M-338	1B	1B	1B
		DGUV Information 213-501-04 (2021)			
		HSE MDHS 72 (1993)			
		NF EN ISO 16017-1 (2001)			

3.7 Bibliographie

INRS (2017) – Fiche toxicologique n°105 – Acrylonitrile – Edition : Novembre 2017. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_105, consulté le 11/06/2021.

Protocoles de mesure (Date du recensement : juin 2021) :

AFNOR NF EN ISO 16200-1 (2001): Qualité de l'air des lieux de travail - Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse – Partie 1 : Méthode d'échantillonnage par pompage, Décembre 2001, 27p.

AFNOR NF EN ISO 16017-1 (2001): Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire – Partie 1 : Echantillonnage par pompage, Mars 2001, 32p.

AFNOR NF EN ISO 16017-2 (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 : Echantillonnage par diffusion, mars 2003, 39 p.

AFNOR NF ISO 16200-2 (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, Juin 2000, 34 p.

BGI 505-1^E (2004) - Analysenverfahren zur Bestimmung von Acrylnitril (<https://www.bgrci.de/fachwissenportal/themenspektrum/gefahrstoffe/gefahrstoffanalytik/inhalte/dguv-informationen-213-5xx/dguv-information-213-501>), consulté le 11/06/21).

DFG Acrylnitril methodennummer 2. Wolf, D. (2012). Acrylnitril [Air Monitoring Methods in German language, 1982]. In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am10713d0003>), consulté le 11/06/21).

DGUV Information 213-501 (2021) - Analysenverfahren zur Bestimmung von Acrylnitril (<https://www.bgrci.de/fachwissenportal/themenspektrum/gefahrstoffe/gefahrstoffanalytik/inhalte/dguv-informationen-213-5xx/dguv-information-213-501>), consulté le 11/06/21).

HSE MDHS 72 (1993), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>), consulté le 11/06/21).

HSE MDHS 80 (1995), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>), consulté le 11/06/21).

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>), consulté le 11/06/21).

HSE MDHS 96. 2000. Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 24 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>), consulté le 11/06/21).

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>), consulté le 11/06/21).

IFA 6041 (2008) – Acrylnitril, W. Lanter D. Breuer (<https://www.ifa-arbeitsmappedigital.de/ce/acrylnitril/detail.html>), consulté le 11/06/21).

INRS MétroPol COV M-338 : M-338/V01 (2016). Mars 2016. COV M-338. (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_338), consulté le 11/06/21).

IRSST 147-2 (1995). “Analyse de l'acrylonitrile”. Méthode 147-2. (<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/60>), consulté le 11/06/21).

NIOSH 1604 (1994) – Acrylonitrile: method 1604, Issue 2, dated 15 August 1994 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1604.pdf>), consulté le 11/06/21).

OSHA ORG-37 (1982). Acrylonitrile. OSHA Method ORG-37. Mai 1982.
(<https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-37.pdf>, consulté le 11/06/21).

4 Composés du nickel

La directive (UE) 2022/431 a modifié le champ d'application de la directive 2004/37/CE relative à la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, notamment, en l'étendant aux agents toxiques pour la reproduction. Elle fixe également des VLEP-8h respectivement pour les fractions inhalable et alvéolaire pour les composés du nickel, impliquant ainsi qu'elles s'appliquent à des composés du nickel sous forme d'aérosol. Il est à noter que le tétracarbonyle de nickel, substance classée toxique pour la reproduction de catégorie 1B, est un composé présent sous forme liquide dans les conditions normales de température et de pression qui peut se volatiliser et conduire à des expositions par inhalation de vapeurs (et non d'aérosol). Se pose ainsi la question de l'applicabilité des VLEP-8h fixées dans la directive européenne pour le tétracarbonyle de nickel. Dans le cadre de la présente expertise, les méthodes de mesure des composés du nickel sous forme aérosol ont été évaluées au regard des VLEP établies par la directive (UE) 2022/431. Les méthodes de mesure du tétracarbonyle de nickel ont fait l'objet d'une évaluation distincte au regard des valeurs numériques établies par la directive, sans tenir compte de la mention fraction inhalable ou alvéolaire, puisque ce composé se trouve sous forme vapeur dans l'air et non sous forme aérosol.

4.1 Informations générales

4.1.1 Identification de la substance

Tableau 25 : Identification du nickel métal

Identification de la substance	
Nom (IUPAC)	Nickel
N° CAS	7440-02-0
N° CE (EINECS ou ELINCS)	231-111-4
Famille chimique	Métal
Isotopes	31 isotopes de nombre de masse variant entre 48 et 78, dont 5 isotopes stables : ^{58}Ni (majoritaire), ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni
sources : INRS, 2021, INERIS, 2015	

A titre d'information, le Tableau 26 synthétise quelques exemples de composés du nickel (liste non exhaustive) et leur forme physique associée.

Tableau 26 : Identification des principaux composés du nickel concernés par la directive 2022/431 (selon INERIS (2015), INRS (2021) et ECHA, pubchem)

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique
Monoxyde de nickel NiO	1313-99-1	215-215-7	Oxyde de nickel ; nickel oxide ; nickel (II) oxide ; nickel protoxide	Poudre insoluble
Dioxyde de nickel NiO ₂	12035-36-8	234-823-3	Nickel dioxide	Solide
Trioxyde de dinickel	1314-06-3	215-217-8	Dinickel trioxide	Poudre
Dihydroxyde de nickel Ni(OH) ₂	12054-48-7	235-008-5	Nickel hydroxide, hydroxyde de nickel	Poudre <i>très peu soluble</i>
Tétracarbonyle de nickel C ₄ NiO ₄ / Ni(CO) ₄	13463-39-3	236-669-2	Nickel carbonyle	Liquide <i>très peu soluble (pression de vapeur saturante de 42,5 kPa à 20 °C)</i>
Dichlorure de nickel NiCl ₂	7718-54-9	231-743-0	Chlorure de nickel ; nickel chloride ; nickel (II) chloride ; nickel dichloride	Solide cristallisé <i>très soluble</i>
Dinitrate de nickel Ni(NO ₃) ₂	13138-45-9	236-068-5	Nitrate de nickel ; nickel nitrate ; nickel (II) nitrate ; nickel (2+) nitrate ; nitric acid, nickel (II) salt ; nitric acid, nickel (2+) salt	Solide cristallisé <i>très soluble</i>
Sulfate de nickel NiSO ₄	7786-81-4	232-104-9	Nickel sulphate	Solide cristallisé <i>facilement soluble</i>
Acétate de nickel Ni(CH ₃ CO ₂) ₂	373-02-4	206-761-7	Diacétate de nickel ; nickel (2+) acetate ; nickel (II) acetate ; nickelous acetate ; acetic acid, nickel (2+) salt ; nickel diacetate	Solide cristallisé <i>soluble</i>
Carbonate de nickel NiCO ₃	3333-67-3	222-068-2	Nickel carbonate	Cristaux <i>très peu soluble</i>
Disulfure de trinickel Ni ₃ S ₂	12035-72-2	234-829-6	Disulfure de nickel ; nickel sulfide ; trinickel sulfide ; nickel subsulfide	Solide cristallisé <i>insoluble</i>
Sulfure de nickel NiS	16812-54-7	240-841-2	Nickel sulphide	Solide
[carbonato(2-)] tetrahydroxytrinickel CH ₄ Ni ₃ O ₇	12607-70-4	235-715-9	Trinickel monocarbonate tetrahydroxide ; nickel hydroxycarbonate ; nickel carbonate	Solide
Difluorure de nickel F ₂ Ni	10028-18-9	233-071-3		Poudre
Tétraoxyde de dialuminium et de nickel Al ₂ NiO ₄	12004-35-2	234-454-8	Dialuminium nickel tetraoxide	solide
Bis (Sulfamidate) de nickel, H ₃ NO ₃ S _{1/2} Ni	13770-89-3	237-396-1	Sulfamate de nickel, nickel (2+) disulfamate ; nickel sulfamate nickel bis(sulphamidate)	Solide
Bis(dihydrogénophosphate) de nickel H ₃ O ₄ P _{1/2} Ni	18718-11-1	242-522-3	Nickel bis(dihydrogen phosphate)	Liquide
Bis(2-éthylhexanoate) de nickel C ₁₆ H ₃₀ NiO ₄	4454-16-4	224-699-9	Nickel bis(2- ethylhexanoate)	Solide

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du nickel métal sont précisées dans le . Certains de ses composés possèdent des propriétés analogues.

Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques du nickel métal

Forme physique à T°C ambiante	solide
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	58,69
Point d'ébullition (°C)	2730
Point de fusion (°C)	1453
Densité relative (eau=1)	8,9
Densité de vapeur par rapport à l'air	/
Tension de vapeur (Pa)	133 à 1810 °C
Solubilité (g.L ⁻¹)	Insoluble dans l'eau (1,13 mg/L à 37°C) et dans les solvants organiques. Se dissout lentement dans les acides forts
Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow)	NR
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	NA
<i>sources</i> : Fiche toxicologique 68 (INRS, 2021), Nickel et principaux composés (INERIS, 2015)	

La plupart des composés du nickel sont sous forme solide, mais le tétracarbonyle de nickel se présente sous forme liquide. Ses propriétés physico-chimiques sont rappelées dans le Tableau 28.

Tableau 28 : Propriétés physico-chimiques du tétracarbonyle de nickel

Forme physique à T°C ambiante	liquide
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	170,73
Point d'ébullition (°C)	43°C
Point de fusion (°C)	De -25 °C à -16 °C selon les sources
Densité relative (eau=1)	1,32
Densité de vapeur par rapport à l'air	NR
Tension de vapeur (Pa)	42,5 kPa à 20 °C 63,7 kPa à 30,1 °C 92,9 kPa à 40 °C
Solubilité (g.L ⁻¹)	Peu soluble dans l'eau (1,8 g/L à 9,8 °C)
Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow)	NR
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 7,10 mg.m ⁻³
<i>(sources</i> : Fiche toxicologique 68 (INRS, 2021) /Nickel et principaux composés (INERIS, 2015)	

4.2 Réglementation

La classification et l'étiquetage selon le Règlement (CE) 1272/2008 dit règlement CLP ainsi que les tonnages correspondant aux dossiers d'enregistrement du nickel et des principaux composés du nickel selon le règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH sont précisés dans le Tableau 29.

Tableau 29 : (Classification) Etiquetage selon le règlement CLP et tonnages annuels enregistrés dans le cadre du règlement Reach de certains composés du nickel

Substance chimique	n°CAS	ATP	(Classification) Etiquetage selon le règlement CLP	REACH Enregistrement (tonnage annuel)
Nickel	7440-02-0	CLP00/ ATP01	 Danger, H351, H372, H317	≥ 100 000
Poudre de nickel (diamètre de particules < 1 mm)	7440-02-0	CLP00/ ATP01	 Danger, H351, H372, H317, H412	≥ 100 000
Monoxyde de nickel	1313-99-1	CLP00/ ATP01	 Danger, H350i, H372, H317, H413	[10 000 - 100 000[
Dioxyde de nickel	12035-36-8	CLP00/ ATP01	 Danger, H350i, H372, H317, H413	Substance inscrite à l'Annexe III (critères pour les substances enregistrées de 1 à 10 tonnes)
Trioxyde de dinickel	1314-06-3	CLP00/ ATP01	 Danger, H350i, H372, H317, H413	Substance inscrite à l'Annexe III (critères pour les substances enregistrées de 1 à 10 tonnes)
Tétracarbonyle de nickel	13463-39-3	CLP00	 Danger, H225, H330, H351, H360D, (H400), H410	Substance inscrite à l'Annexe III (critères pour les substances enregistrées de 1 à 10 tonnes)
Sulfure de nickel	16812-54-7	CLP00/ ATP01 ATP01	 Danger, H317, H341, H372, H350i, (H400), H410	≥ 10 000.

Substance chimique	n°CAS	ATP	(Classification) Etiquetage selon le règlement CLP	REACH Enregistrement (tonnage annuel)
Disulfure de trinickel	12035-72-2	CLP00/ ATP17	 Danger, H317, H331, H341, H372, H350i, (H400), H410	[100 – 1 000].
Dihydroxyde de nickel	12054-48-7	CLP00/ ATP01	 Danger, H302, H315, H317, H332, H334, H341, H372, H350i, H360D, (H400), H410	≥ 1 000
Sulfate de nickel	7786-81-4	CLP00/ ATP01 corr	 Danger, H302, H315, H317, H332, H334, H341, H372, H350i, H360D, (H400), H410	≥ 100 000
Carbonate de nickel	3333-67-3	CLP00/ ATP01	 Danger, H302, H315, H317, H332, H334, H341, H372, H350i, H360D, (H400), H410	Substance inscrite à l'Annexe III (critères pour les substances enregistrées de 1 à 10 tonnes)
Dichlorure de nickel	7718-54-9	CLP00/ ATP01 corr	 Danger, H301, H315, H317, H331, H334, H341, H372, H350i, H360D, (H400), H410	≥ 10 000
Dinitrate de nickel	13138-45-9	CLP00/ ATP01 corr	 Danger, H272, H302, H315, H318, H317, H332, H334, H341, H372, H350i, H360D, (H400), H410	≥ 1 000
Acétate de nickel	373-02-4	CLP00/ ATP01 corr	 Danger, H302, H317, H332, H334, H341, H372, H400, H410, H350i, H360D	Substance inscrite à l'Annexe III (critères pour les substances enregistrées de 1 à 10 tonnes)
Carbonato(2-)] tetrahydroxytrinickel	12607-70-4	CLP00/ ATP01	 Danger, H302, H315, H317, H332, H334, H341, H372, H350i, H360D, H400, H410	≥ 1 000

Substance chimique	n°CAS	ATP	(Classification) Etiquetage selon le règlement CLP	REACH Enregistrement (tonnage annuel)
Difluorure de nickel	10028-18-9	CLP00/ ATP01	 Danger, H317, H334, H341, H372, H350i, H360D, H400, H410	≥ 100 to < 1 000
Tétraoxyde de dialuminium et de nickel	12004-35-2	CLP00/ ATP01	 Danger, H317, H372, H350i	≥ 100
Bis (Sulfamidate) de nickel	13770-89-3	ATP14	 Danger, H302, H315, H317, H334, H341, H372, H350i, H360D, H400, H410	≥ 100 to < 1 000
Bis(dihydrogénophosphate) de nickel	18718-11-1	CLP00/ ATP01	 Danger, H317, H334, H372, H350i, H400, H410	≥ 100 to < 1 000
Bis(2-éthylhexanoate) de nickel	4454-16-4	CLP00/ ATP01	 Danger, H317, H334, H341, H372, H350i, H360D, H400, H410	≥ 10 to < 100
<i>Les mentions, classes et catégories de danger correspondantes sont précisées en annexe</i>				
<i>(Source : INRS, 2021 (FT 68), et https://echa.europa.eu/fr/home)</i>				

4.3 Utilisations professionnelles

Le nickel et ses composés sont essentiellement utilisés dans la fabrication d'alliages, dans la fabrication de batteries, en traitement de surface, comme catalyseurs, comme intermédiaire de synthèse et dans la production de pigments (INRS 2021). Pour d'avantage d'information, consulter la fiche toxicologique FT68 de l'INRS. L'INRS a dressé un portrait des expositions professionnelles au nickel en France de 2009 à 2018 et souligne que le nickel est un métal utilisé dans de nombreux secteurs d'activité (INRS, 2019).

4.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

4.4.1 VLEP françaises

La circulaire du ministère du Travail du 14 mai 1985 établit la VLEP indicative non réglementaire suivante pour le **nickel** (grillage des mattes) :

- VLEP-8h = 1 mg.m⁻³ (en Ni)

La circulaire du ministère du Travail du 13 mai 1987 établit la VLEP indicative non réglementaire suivante pour le **nickel métal** :

- VLEP-8h = 1 mg.m⁻³ (en Ni)

La circulaire du ministère du Travail du 12 janvier 1995 établit :

- pour le **carbonate de nickel, le dihydroxyde de nickel, le disulfure de trinickel, l'oxyde de nickel, le sulfate de nickel, et le trioxyde de nickel** la VLEP indicative non réglementaire suivante:

- VLEP-8h = 1 mg.m⁻³ (en Ni)

- pour le **tétracarbonyle de nickel** la VLEP indicative non réglementaire suivante :

- VLEP-8h = 0,12 mg.m⁻³ (0,05 ppm)

- pour le **sulfure de nickel** :

- VLEP-8h = 0,1 mg.m⁻³ (en Ni)

Pour l'ensemble de ces substances, aucune mention « peau » n'avait été attribuée.

4.4.2 VLEP établies par la directive (UE) 2022/431

La directive (UE) 2022/431 du Parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit les VLEP contraignantes suivantes pour « les composés du nickel » :

- VLEP-8h = 0,01 mg.m⁻³ (fraction alvéolaire, en Ni).
- VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³ (fraction inhalable, en Ni).

A noter que ces VLEP-8h sont établies pour les fractions inhalable et alvéolaire impliquant qu'elles s'appliquent aux composés du nickel sous forme d'aérosol.

Le tétracarbonyle de nickel étant volatil et présent sous forme vapeur, la question de l'applicabilité de ces valeurs à ce composé se pose (Cf. Préambule de la partie 4).

Dans la suite du document la VLEP-8h pour la fraction inhalable et celle pour la fraction alvéolaire seront notées respectivement VLEP-8h_{inh} et VLEP-8h_{alv}.

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

4.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Air des lieux de travail

Cinq méthodes de mesure ont été recensées. Il s'agit pour 4 d'entre elles de méthodes de mesure du nickel élémentaire et pour la 5^{ème} d'une méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel.

Ces protocoles décrivent des méthodes de prélèvement et d'analyse du nickel élémentaire (quelle que soit l'espèce prélevée) et les données sont exprimées en Ni total.

Les méthodes de mesure du nickel élémentaire sont applicables pour la mesure des composés du nickel entrant dans le champ de la directive (UE) 2022/431 dans la mesure où d'une part ces composés sont présents dans l'air sous forme aérosol et d'autre part où l'élément dosé pour quantifier ces composés est l'élément nickel.

Pour les 4 méthodes de mesure du nickel élémentaire et de ses composés sous forme particulaire, 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 nickel et de ses composés 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 30 présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration du nickel et de ses composés sous forme particulaire dans l'air des lieux de travail recensés, et les protocoles de mesure associés.

La 5^{ème} méthode consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, une minéralisation acide puis une analyse par AAS (Cf. Tableau 31).

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du nickel et ses composés sous forme particulaire dans l'air des lieux de travail (les protocoles en gras présentent les données de validation les plus complètes)

Méthode		Protocoles				
N°	Description	Référence	Dispositif de prélèvement	Support de prélèvement	Extraction	Analyse
1	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	BGI 505-10-3 (IFA, 2009) DGUV Information 213-510-03 (IFA 2007)	GSP 10	MCE	acide	AAS
		DGUV Information 213-510-04 (IFA 2020)	FSP 10 ou GSP 3.5	Filtre en fibre de quartz		
		OSHA ID-121 (2002)	CFC	MCE		
		MTA/MA 025/A16 (INSST 2016)	Np	MCE		

Méthode		Protocoles				
N°	Description	Référence	Dispositif de prélèvement	Support de prélèvement	Extraction	Analyse
		MétroPol M-120 (INRS)	CFC	CFC		
		MétroPol M-121 (INRS)	CFC	CFC		
2	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES	ISO 15202 (1-2 et 3)	recueil de dispositifs	PVC, MCE	acide	ICP-AES
		NIOSH 7300 (2003)	CFC	MCE ou PVC		
		NIOSH 7302 (2014)	CFC	MCE		
		NIOSH 7304 (2014)	CFC	PVC		
		NIOSH 7303 (2003)	CFC	MCE		
		NIOSH 7306 (2015)	CFC	Capsule MCE		
		OSHA ID-125G (2002)	CFC	MCE		
		INSST MTA/MA 065/A16 (2016)	recueil de dispositifs	MCE		
		MétroPol M 122 (INRS)	CFC	Filtre en fibre de quartz		
		MétroPol M 124 (INRS)	CFC	MCE		
		MétroPol M 125 (INRS)	CFC	capsule MCE		
3	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS	IRSST MA 362 (2011)	CFC	MCE	acide	ICP-MS
		IRSST MA-394 (2018)	CFC	Capsule solu-sert		
		OSHA 1006 (2005)	CFC	MCE		
		NF ISO 30011	recueil de dispositifs	Renvoi à ISO 15202		
4	Prélèvement actif sur membrane et analyse par XRF	HSE MDHS 91/2 (2014)	Préleveur inhalable ou alvéolaire	MCE	/	XRF

Tableau 31 : Méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel dans l'air des lieux de travail (les protocoles en gras présentent les données de validation les plus complètes)

Méthode		Protocoles				
N°	Description	référence	dispositif de prélèvement	support de prélèvement	Extraction	Analyse
5	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	NIOSH 6007 (1994)	Préfiltre MCE + tube CA (120/60)		acide	AAS

Ces méthodes de mesure du nickel sont spécifiques du domaine de l'air des lieux de travail. Elles font l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 4.5.2.

Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 1.

Air intérieur :

Aucune méthode de mesure du nickel ou des composés du nickel dans l'air intérieur n'a été recensée. Les méthodes de mesure du nickel dans l'air ambiant ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentées dans la partie 4.6.

4.5.2 Évaluation détaillée des méthodes de mesures du nickel et de ses composés particuliers dans l'air des lieux de travail

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. Leurs évaluations sont explicitées dans les paragraphes suivants.

Tableau 32 : Classement des méthodes de mesure du nickel et de ses composés particuliers pour le prélèvement de la fraction inhalable et alvéolaire dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode Description	Protocoles			Classement			
		référence	support de prélèvement	Extraction	Analyse	prélèvement	analyse	méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	BGI 505-10-3 (IFA, 2009) DGUV Information 213-510-03 (IFA 2007)	MCE	acide	AAS	2(*)	1B	2
		DGUV Information 213-510-04 (IFA 2020)	QMA					
		OSHA ID-121 (2002)	MCE					
		MTA/MA 025/A16 (INSST 2016)	MCE					
		MétoPol M-120 (INRS)	QMA					
		MétoPol M-121 (INRS)	QMA					
2	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES	ISO 15202 (1-2 et 3)	PVC, MCE	acide	ICP-AES	2(*)	1B	2
		NIOSH 7300 (2003)	MCE ou PVC					
		NIOSH 7302 (2014)	MCE					
		NIOSH 7304 (2014)	PVC					
		NIOSH 7303 (2003)	MCE					
		NIOSH 7306 (2015)	Capsule MCE					
		OSHA ID-125G (2002)	MCE					
		INSST MTA/MA 065/A16 (2016)	MCE					
		MétoPol M 122 (INRS)	QMA					
		MétoPol M 124 (INRS)	MCE					
MétoPol M 125 (INRS)	capsule MCE							
3	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS	IRSST MA 362 (2011)	MCE	acide	ICP-MS	2(*)	1B	2
		IRSST MA-394 (2018)	Capsule soluble					
		OSHA 1006 (2005)	MCE					
		NF ISO 30011	Renvoi à ISO 15202					
4	Prélèvement actif sur membrane et analyse par XRF	HSE MDHS 91/2 (2014)	MCE	/	XRF	3	3	3

(*) sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable et/ou alvéolaire recommandé par l'expertise PSES (Anses, 2020a)

Exigences : Compte tenu des VLEP, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

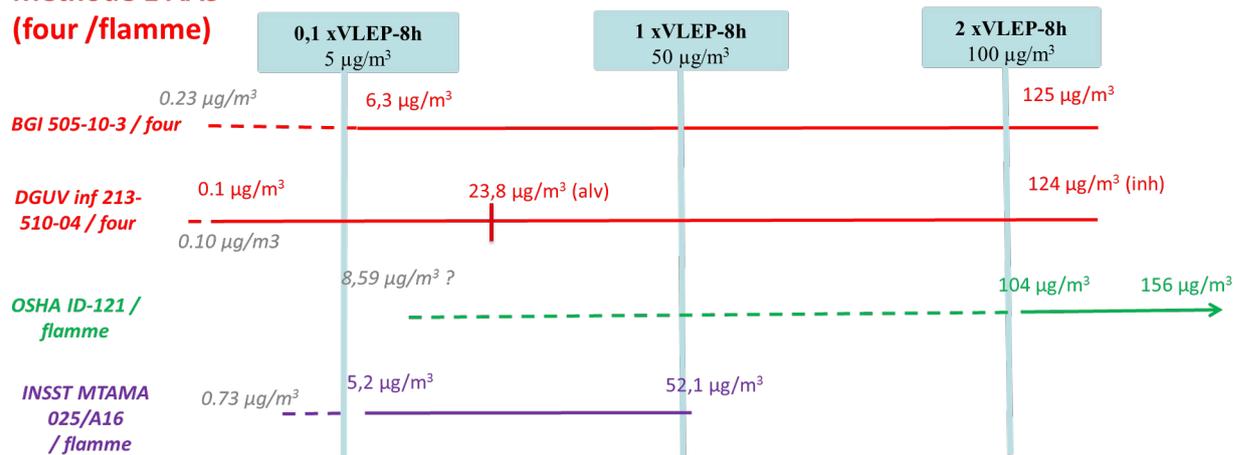
- 0,1 à 2 *VLEP-8h en fraction inhalable soit de 5 à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (en Ni) pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP– 8h,
- 0,1 à 2 *VLEP-8h en fraction alvéolaire soit de 1 à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (en Ni) pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP– 8h.

Les graphiques ci-dessous présentent le domaine pour lesquelles les différentes méthodes (méthodes d'analyse classées en catégorie 1A, 1B et 2) ont été testées, ainsi que leur limite de quantification au regard des VLEP-8h établies par la Directive (UE) 2022/431.

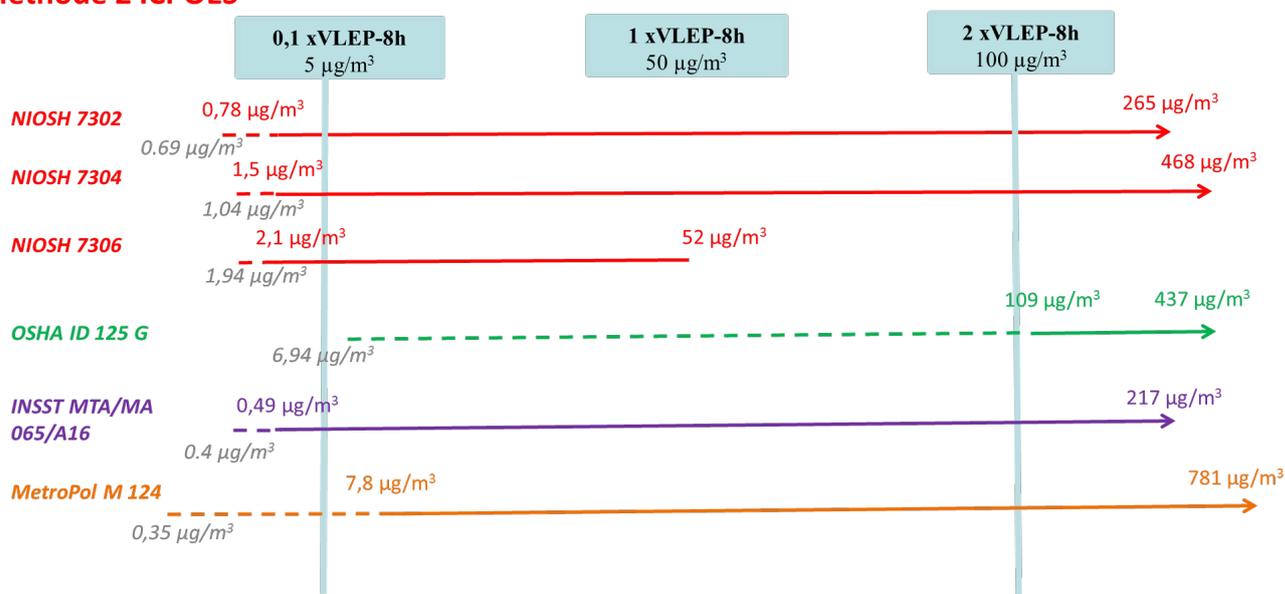
Seuls les protocoles présentant les données de validation les plus complètes sont représentés.

Afin de faciliter la comparaison des données (fractions inhalable et alvéolaire), les données de validation ont été recalculées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en tenant compte des volumes de prélèvement les plus « défavorables en terme de sensibilité ». Ces volumes de prélèvement ont été déterminés à partir des débits des dispositifs de prélèvement des fractions inhalable et alvéolaires les plus faibles, à savoir de 960 L pour la fraction inhalable (8h @ 2 L.min⁻¹) et 720 L pour la fraction alvéolaire (8h @ 1,5 L.min⁻¹).

Méthode 1 AAS (four / flamme)



Méthode 2 ICPOES



Méthode 3 ICP MS

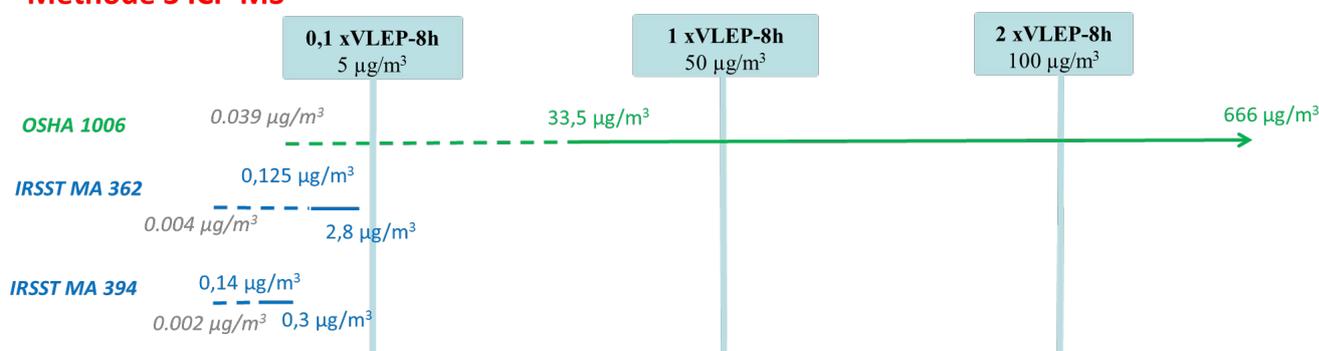
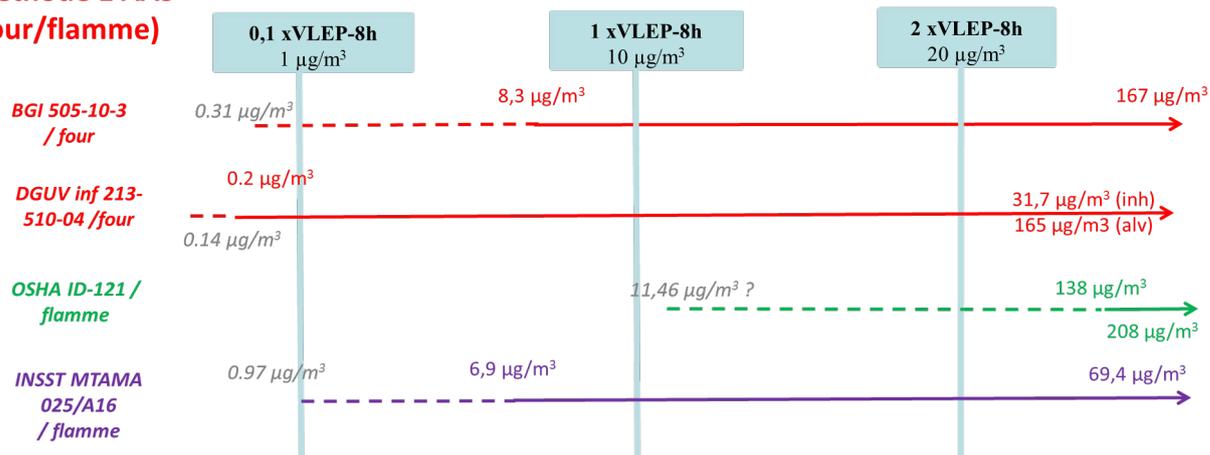
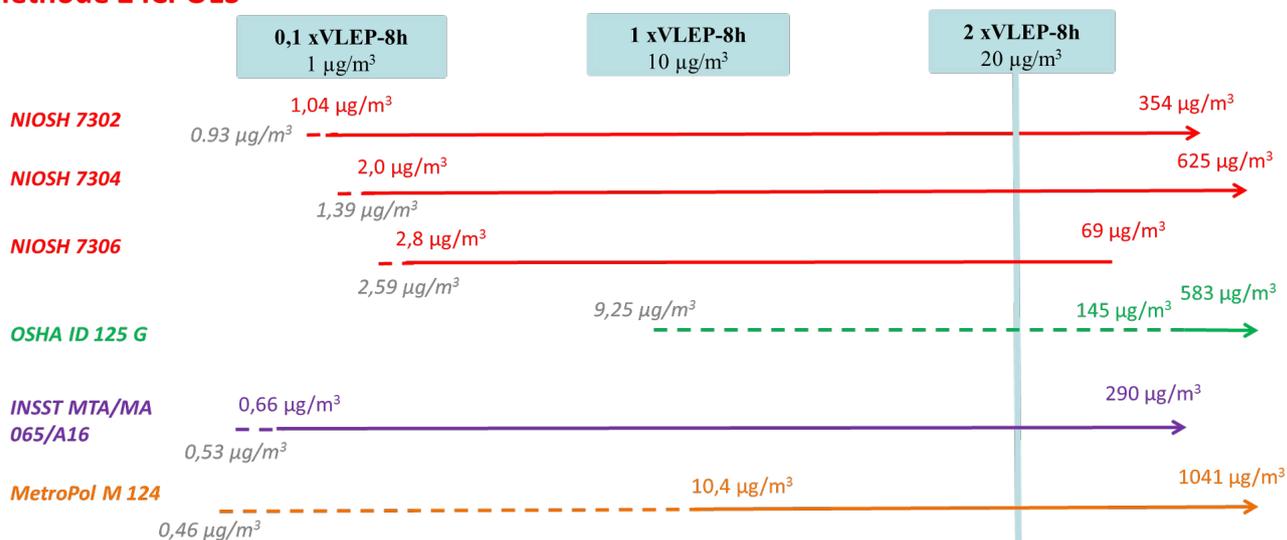


Figure 8 : Domaine de validité et limite de quantification (exprimés en µg.m⁻³) des méthodes relatives au prélèvement du nickel total comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 8h à un débit de 2 L.min⁻¹, en fraction inhalable

Méthode 1 AAS (four/flamme)



Méthode 2 ICPOES



Méthode 3 ICP MS

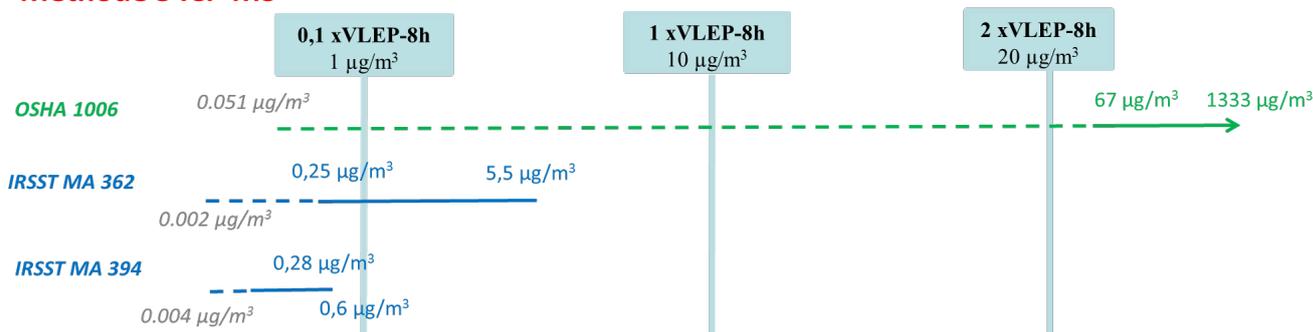


Figure 9 : Domaine de validité et limite de quantification (exprimés en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) des méthodes relatives au prélèvement du nickel total comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 8h à un débit de $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, en fraction alvéolaire

Remarques générales:

- **Validation des méthodes de mesure :**
 - Les méthodes de mesure du nickel ont, à quelques exceptions près, été validées par dopage des supports, sans génération d'atmosphère de concentrations connues. De ce fait, le dispositif de prélèvement n'est jamais pris en compte dans la détermination des données de validation.
- **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 $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ 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 l'Annexe 3 de ce document.
 - Les performances des différents protocoles **notamment les limites de quantification/détection** sont fonction de ces modes de digestion. C'est pourquoi l'évaluation des différentes méthodes sera implicitement liée aux modes de digestions proposés dans le protocole associé. **Les LD/LQ de chacun des protocoles** sont dépendantes de plusieurs facteurs dont le mode de mise en solution (mode chauffage, volumes et nature des acides utilisés, volume de désorption total), le support de prélèvement et bien entendu la méthode d'analyse (sensibilité de l'appareillage).

Tableau 33 : Exemples de modes de minéralisation (non exhaustifs) proposés pour les méthodes ICP-AES et ICP-MS

ICP AES	ICP MS
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 /H ₂ O ₂ /HCl et un chauffage microondes (OSHA)
HNO ₃ / micro-onde / Vol final 25 ml (NIOSH 7302)	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃ (IRSST)
HNO ₃ et HCl / bloc chauffant / Vol final 25 ml (NIOSH 7303)	
HNO ₃ / micro-onde / Vol final 50 ml (NIOSH 7304)	
NIOSH 7306 7300, 7301, 7302 ou 7303)	
Mise en solution (NF ISO 15202) :HNO ₃ +HCl plaque	NF ISO 30011 renvoie à NF ISO 15202 :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

- **Prise en compte du dépôt sur les parois**

Quel que soit le dispositif de prélèvement utilisé, il est recommandé, notamment dans la norme 15202-1 (annexe A) et 15202-2 (annexe J), de prendre en compte ou d'évaluer le dépôt sur les parois. Plusieurs modes opératoires pour prendre en compte ces dépôts sont décrits comme : la mise en solution de l'échantillon à l'intérieur du corps de l'échantillonneur, la récupération par brossage, la récupération par essuyage des surfaces internes à l'aide d'une lingette humidifiée. Ces éléments doivent être pris en compte dans le bilan des incertitudes. Le mode opératoire qui a été évalué dans un cadre limité et semble être quantitatif pour des applications sélectionnées est l'essuyage par voie humide des surfaces internes (norme NF ISO 15202-1).

Dans les protocoles recensés pour cette expertise, seul le protocole OSHA 1006 (Méthode 2 / analyse par ICP-MS) décrit une procédure de récupération de dépôts sur les parois par essuyage et évalue, partiellement, les performances associées.

- **Dispositifs de prélèvement.**

Concernant les dispositifs de prélèvements de la fraction inhalable :

L'évaluation des dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable au regard de leur conformité vis-à-vis de la fraction conventionnelle réalisée dans le cadre de l'expertise relative aux PSES a conduit à en classer certains en catégorie 2 et d'autres en catégorie 3 (Anses, 2020a). Parmi les dispositifs classés en catégorie 2, la cassette 37 mm (CFC) avec capsule interne est préconisée dans les méthodes 1,2 et 3 (Cf. Tableau 30).

Certains protocoles mentionnent d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable conforme aux exigences de la norme NF EN 13205, mais ne précisent pas le type de préleveur. Les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable devant être utilisés sont ceux recommandés dans l'expertise PSES (Anses, 2020a) et classés en catégorie 2.

La CFC seule est préconisée dans la plupart des méthodes. Dans l'expertise PSES, ce dispositif a été classé en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle inhalable. Toutefois, la CFC avec prise en compte des dépôts sur les parois conduit à des résultats comparables à l'IOM, dispositif de prélèvement classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable (Anses 2020a). De ce fait, la CFC sera classée en catégorie 2 sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202.

Concernant les dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire :

Les protocoles recensés ne décrivent pas les dispositifs de prélèvements de la fraction alvéolaire (hormis le protocole de la méthode 1 (DGUV inf 213-510-04) qui mentionne l'utilisation du FSP 10) et les méthodes recensées concernent la fraction inhalable (même s'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 supports utilisés pour effectuer le prélèvement et ne tiennent donc pas compte du prélèvement ni 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 (ANSES, 2020b) sont le cyclone de Dorr-Oliver muni d'une cassette porte filtre 37mm (débit de 1,5 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 seul le débit de 1,5 L.min⁻¹ a été étudié pour l'évaluation des méthodes au regard de la VLEP-8h alvéolaire puisqu'il s'avère être le débit étant le plus faible utilisé pour ce type de dispositifs ; il est donc, pour certains critères d'intérêt (limite de quantification, domaine de validation) le débit le plus « défavorable ».

- **Capacité de piégeage (rétention) et rendement de minéralisation :**

Dans les référentiels normatifs applicables aux métaux, métalloïdes (EN 482, EN NF ISO 21832), 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.

- **Domaine de validation et domaine accessible :**

Il est couramment admis, même si le domaine de validation ne couvre pas jusqu'à 2 fois la VLEP-8h dans le cas de métaux et métalloïdes, que des dilutions appropriées permettent de gérer des concentrations élevées (en métal total donc ici en Ni).

- **Influence des conditions environnementales et interférences sur la capacité de piégeage**

Cette influence doit être précisée : température, humidité, orientation du dispositif de prélèvement... » (Anses, 2020b). Sans mention particulière, la méthode est classée en catégorie 2. Les conditions environnementales sont peu décrites dans les méthodes recensées. Les métaux et métalloïdes étant généralement stables chimiquement, l'influence des conditions environnementales n'est pas un critère pris en compte dans l'évaluation des méthodes.

Pour certains types d'échantillonneurs, il est également important de tenir compte des variations du débit d'échantillonnage et des éléments de rétention qui sont utilisés pour recueillir les particules. La rétention maximale R (en mg.cm⁻²) est mentionnée dans les protocoles MétroPol M-274 et M-278 pour quelques supports. Dans les protocoles MétroPol, il est mentionné que « R désigne la densité surfacique de matière collectée sur un filtre, qu'il est recommandé de ne pas dépasser si l'on veut limiter les pertes de matière par choc, pendant le transport par exemple. Ces valeurs correspondent à un dépôt relativement homogène. Elles peuvent être dépassées si les filtres sont manipulés avec beaucoup de précautions ou s'ils sont placés dans des capsules ou cassettes internes ; cependant leur colmatage progressif peut devenir alors un phénomène limitatif ».

- **Conservation des échantillons :**

Les méthodes concernant la mesure du nickel élémentaire ne présentent pas de données, les métaux étant généralement considérés comme stables dans des conditions de stockage appropriées. Le nickel élémentaire 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). Les métaux et métalloïdes étant généralement stables chimiquement, les composantes d'incertitudes liées au stockage et au transport de l'échantillon ne sont pas des critères pris en compte dans l'évaluation des méthodes (Anses, 2020b).

Le classement qui suit est basé sur l'évaluation de l'analyse du nickel élémentaire (quelle que soit l'espèce prélevée) et les données sont exprimées en Ni total.

4.5.2.1 Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtre/membrane - Minéralisation acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomisation électrothermique flamme/four graphite (AAS)

La méthode consiste à effectuer un prélèvement actif sur une membrane MCE ou un filtre en fibres de quartz. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique par four graphite ou par flamme.

Les 5 protocoles dédiés au Ni total diffèrent essentiellement par le dispositif et le support de prélèvement préconisé :

- DGUV Information 213-510-03 et BGI 505-10-3 (notés par la suite « DGUV/BGI » dans le texte) : Le prélèvement est effectué sur une membrane MCE à l'aide d'un GSP10 au débit de 10 L.min⁻¹. Les deux protocoles présentent les mêmes données de validation et seront donc traités conjointement dans l'évaluation qui suit.
- DGUV Information 213-510-04 (noté « DGUV ») : Le prélèvement est effectué sur un filtre à fibre de quartz (FQ) à l'aide d'un FSP10 au débit de 10 L.min⁻¹ ou GSP 3.5 au débit de 3,5 L.min⁻¹.
- OSHA ID-121 (noté « OSHA ») : le prélèvement est effectué sur une membrane MCE à l'aide d'une CFC au débit de 2 L.min⁻¹.
- MTA/MA 025/A16 (noté « INSST ») : le prélèvement est effectué sur une membrane MCE, le dispositif de prélèvement n'est pas précisé.
- MétroPol M 120 (AAS avec atomisation électrothermique) et 121 (AAS avec flamme) (INRS) : le prélèvement est effectué sur un filtre en fibres de quartz à l'aide d'une CFC au débit de 2 L.min⁻¹. Les deux protocoles ne présentent pas de données de validation et ne seront donc pas évalués de manière détaillée ci-après.

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole : 10 L.min⁻¹ pour les protocoles DGUV/BGI, 3,5 et 10 L.min⁻¹ pour le DGUV, 2 L.min⁻¹ pour l'OSHA, 2 et 10 L.min⁻¹ pour l'INHST.

Il en est de même pour les volumes recommandés : 1200 L pour DGUV/BGI, 420 et 1200 L pour DGUV, 140 l en fraction inhalable et 700 l en fraction alvéolaire pour l'INSST. Le volume n'est pas précisé dans le protocole de l'OSHA.

4.5.2.1.1 Évaluation de la conformité du dispositif de prélèvement aux fractions conventionnelles

4.5.2.1.1.1 A la fraction inhalable

Les protocoles DGUV/BGI et DGUV préconisent une tête de prélèvement GSP-10 ou GSP 3.5 munie de MEC ou FQ, respectivement, et à un débit de 10 L.min⁻¹ et 3.5 L.min⁻¹. Le protocole INSST ne précise pas de dispositif de prélèvement.

Le GSP-3.5 est classé en catégorie 2 au regard de la fraction conventionnelle inhalable. Aucune des études recensées ne présente de données relatives à l'efficacité de prélèvement du GSP-10 au regard de la fraction conventionnelle inhalable (Anses, 2020a). Ce dispositif est donc classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

La cassette fermée mise en œuvre dans les protocoles OSHA et INRS MétroPol M120 et M121, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202 (Anses, 2020a).

Les dispositifs de prélèvement sont donc classés en catégorie 2 sous réserve, selon le dispositif, de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202.

4.5.2.1.1.2 A la fraction alvéolaire

Seul le cyclone FSP 10 est mentionné dans le protocole DGUV. Ce dispositif est classé en catégorie 2 avec les mentions suivantes « Perte de charge du fait du haut débit ; Pas d'études concernant des vitesses d'air élevées, ni l'influence de l'orientation du dispositif, de l'humidité relative et ni du type, concentration et charge électrostatique de l'aérosol et préconisation de pesée support et de la cassette associée » (Anses, 2020a).

4.5.2.1.2 Évaluation de la méthode d'analyseModes de minéralisation :

La méthode de minéralisation consiste à effectuer une digestion du support dans un mélange d'acide (HNO₃/HCl ou HNO₃ seul) avec mode de chauffage (plaques chauffantes ou micro-ondes). La solution refroidie est diluée avec de l'eau ultrapure (généralement à un volume de 25 mL).

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de nickel variables (Cf. Tableau 34) préparées à partir d'une solution mère de Ni.

Les concentrations dans ce tableau ont été recalculées pour des volumes de prélèvement de 960 L d'air pour la fraction inhalable et 720 L d'air pour la fraction alvéolaire (Cf. § Remarques générales). Les domaines tels que décrits dans les protocoles sont détaillés en annexe.

Dans le protocole DGUV, (a) et (i) font référence aux domaines de validation étudiés respectivement pour les fractions alvéolaire et inhalable, ce protocole ayant la spécificité d'avoir deux domaines de validation différents en fonction de la fraction conventionnelle étudiée. En réalité le domaine de validation en concentration est identique car les deux préleveurs recommandés par le protocole ont un débit de prélèvement différent.

Tableau 34 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 (AAS) déterminés pour les fractions inhalable et alvéolaire (en gras : valeurs comprises entre 0,1 et 2 VLEP-8h)

Protocole	Quantité Ni (µg/support)	Domaine de concentration / Fraction inhalable		Domaine de concentration / Fraction alvéolaire	
		µg.m ⁻³ @ 960 L	n * VLEP-8h	µg.m ⁻³ @ 720 L	n * VLEP-8h
DGUV Inf 213-510-03 et BGI 505-10-3	6 à 120	6,3-125	0,125-12,5	8,3-167	0,83-16,7
DGUV Inf 213-510-04	0,12 à 22,8(a)	0,1-23,8	0,003-2,4	0,2-31,7	0,02-3,2
	0,12 à 119(i)	0,1-124	0,003-12,4	0,2-165	0,02-16,5
OSHA ID-121	100 à 150	104 à 156	2,1-15,6	138 à 208	13,9-20,8
MTA/MA 025/A16 INSST	5 à 50	5,2-52,1	0,10-1,0	6,9-69,4	0,69-6,9

(a) alvéolaire ; (i) inhalable

Seuls les protocoles DGUV Inf 213-510-04 et MTA/MA 025/A16 de INSST permettent donc de couvrir la gamme 0,1-2*VLEP-8h inhalable @ 2 L.min⁻¹ pendant 8h et seul le protocole DGUV Inf 213-510-04 couvre le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h alvéolaire à 1,5 L.min⁻¹ pendant 8h.

Limite de quantification :

Les limites de quantification (LQ) ont été recalculées à partir des données analytiques fournies dans les protocoles et sont exprimées en µg par support (si calculs, ils sont mentionnés avec une (*)) et le mode de calcul est précisé dans la présentation détaillée des protocoles en annexe) :

- DGUV/BGI : 0,22 µg(*),
- DGUV : 0,1 µg(*),
- OSHA : 8,25 µg si on considère un volume final de désorption 25 mL(*)
- INSST : 0,7 µg

Tableau 35 : Limites de quantification (en µg/support) des protocoles pour la méthode 1 – AAS (en gras valeurs inférieures à 0,1*VLEP-8h)

Protocole	LQ (µg (Ni)/support)	LQ (µg.m ⁻³) @ 960 L	n * VLEP-8h _{inh}	LQ (µg.m ⁻³) @ 720 L	n * VLEP-8h _{alv}
DGUV Inf 213-510-03 et BGI 505-10-3	0,22	0,23	0,005	0,31	0,03
DGUV Inf 213-510-04	0,10	0,10	0,002	0,14	0,01
OSHA ID-121	8,25	8,59	0,17	11,46	1,15
MTA/MA 025/A16 INSHT	0,70	0,73	0,015	0,97	0,10

Seul le protocole de l'OSHA ne permet pas d'atteindre 0,1 fois la VLEP-8h qu'elle soit inhalable alvéolaire.

Domaine de mesure accessible :

Le protocole DGUV Inf 213-510-04 permet de couvrir les domaines de concentration recherchés que ce soit pour la VLEP-8h_{inh} ou la VLEP-8h_{alv}.

Les protocoles DGUV Inf 213-510-03 et BGI 505-10-3 sont adaptés pour la VLEP-8h inh et permettent de couvrir, 0,83 à 16,7 fois la VLEP-8h alv mais avec LQ bien inférieure à au dixième de cette VLEP-8h.

Le protocole OSHA ne couvre pas le domaine 0,1-2*VLEP-8h inh ou alv et la LQ est supérieure à 0,1*VLEP-8h inh ou alv. Ce protocole n'est donc, en l'état, pas adapté sauf si un dispositif de prélèvement compatible avec les membranes MEC, conforme aux conventions (soit inhalable soit alvéolaire), et mettant en œuvre un débit supérieur à 2 L/min était utilisé.

Le protocole INSST couvre 0,1 à 1 fois la VLEP-8h_{inh} et 0,7 à 7 fois la VLEP-8h_{alv}. La LQ est inférieure ou égale à 0,1 VLEP-8h (inh ou alv).

Taux de récupération :

Les taux de récupération, dans différentes conditions expérimentales (dopages), mentionnés sont les suivants :

DGUV Inf 213-510-03 et BGI 505-10-3 :

- 98 ou 96 % pour 2 mg de Ni métal (n=3) et 0,6 mg d'oxyde de Ni II (n=3).
- La Relative Standard Deviation pour des dopages (solutions) de 6, 60 et 120 µg de Ni de 4,0 ; 3,5 ; et 2,9 % respectivement.

DGUV Inf 213-510-04 :

- Répétabilité à une concentration de 29 µg.L⁻¹ pendant 6 jours : 1,4% pour la solution d'extraction et 2,1% pour l'échantillon,
- Récupération sur 12 supports dopés à
 - 7,2 µg de Ni :87% et RSD 2,4 %
 - 100 µg de Ni : 84% et RSD 7,1%.
- Des essais inter laboratoires ont également été menés : 0,31% de Ni avec un écart type de 9,2 et 10,7% pour 6 labos.

OSHA : n=18 échantillons dopés entre 100 et 150 µg de Ni/échantillon : CV 0,065 et 99,1 % de taux de recouvrement.

Conservation des échantillons :

DGUV Inf 213-510-04 : La stabilité du Ni sur supports a été étudiée pendant 22 jours à température ambiante. La solution de désorption (après minéralisation HNO₃/HCl et digestion micro-onde) à 29µg/l de Ni est également stable pendant 40 jours.

Linéarité du détecteur :

Non précisé

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 nickel a une réponse spécifique (sans distinction du composé).

Certaines précisions sont apportées s'agissant des limitations voire des adaptations possibles pour limiter les interférences :

- DGUV Inf 213-510-03 et BGI 505-10-3 : non valable pour les vapeurs de nickel (tetracarbylnickel) ; interférence du Fe et Cr
- DGUV Inf 213-510-04 : propose la méthode d'ajout dosé pour correction matrice
- OSHA : interférence avec le Fe, Cr Co et Fe ou HCl, HClO₄, Utilisation d'un mélange air/ C₂H₂ et d'une raie secondaire à 352,4 nm
- INSST : interférence avec le Fe, Cr Co et Fe ou HCl, HClO₄

Incertitudes :

En sus des informations mentionnées lors de l'évaluation des taux de récupération pour l'ensemble des protocoles, les incertitudes sont explicitement mentionnées dans les trois protocoles suivants :

- DGUV Inf 213-510-04 : U combinée pour la fraction alvéolaire $U=12,8 @ 20 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,48 \mu\text{g.m}^{-3}$) et $12,7 @ 40 \mu\text{g.L}^{-1}$ ($0,96 \mu\text{g.m}^{-3}$) 8,5 % pour la fraction inhalable
- INSST : U élargie = 25,6 % en inhalable; 30,6 % en alvéolaire (mais cette détermination pose problème en terme d'interprétation car les valeurs indiquées ne sont pas fonction de l'élément chimique considéré)

En conclusion cette méthode d'analyse par AAS a été validée dans des domaines de concentration couvrant au moins le domaine de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour 960 L d'air prélevé (fraction inhalable) et 720 L d'air prélevé (fraction alvéolaire). La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage et les taux de récupération sont très satisfaisants. Les incertitudes élargies sont conformes aux exigences de l'EN 482 notamment dans le cas du protocole DGUV Inf 213-510-04. Ainsi, dans ces conditions, la méthode d'analyse est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h inhalable et alvéolaire.

Cette méthode d'analyse n'a pas pu être évaluée dans les conditions des protocoles INRS MétroPol M120 et M 121 (filtre en fibre de quartz) faute de données de validation disponibles.

4.5.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

Fraction inhalable :

Les dispositifs de prélèvement étant classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable, sous réserve, selon le dispositif, de prendre en compte le dépôt sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202 et la méthode d'analyse étant classée en catégorie 1B, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction inhalable, une minéralisation acide puis une analyse par AAS est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h inhalable.

Fraction alvéolaire :

Les dispositifs de prélèvement étant classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable, sous réserve de choisir un préleveur de la fraction alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), et la méthode d'analyse étant classée en catégorie 1B, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction alvéolaire, une minéralisation acide puis une analyse par AAS est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h alvéolaire.

Il est à rappeler que dans le cadre de cette expertise les calculs et projections ont été basés sur des volumes de prélèvements de 960 L et 720 L correspondant respectivement à un prélèvement de la fraction inhalable de 8h au débit de 2 L.min^{-1} et un prélèvement de la fraction alvéolaire de $1,5 \text{ L.min}^{-1}$. Aux débits préconisés par les protocoles recensés (entre 2 et 10 L.min^{-1}), les volumes prélevés seront donc plus importants favorisant ainsi la sensibilité pouvant être atteinte par cette méthode.

4.5.2.2 Méthode 2 : Prélèvement actif sur filtre/membrane - Minéralisation/extraction acide- Analyse par ICP – AES

La méthode 2 est décrite par 10 protocoles : 6 du NIOSH (7300, 7301, 7302, 7303, 7304, 7306), 1 protocole de l'OSHA (OSHA ID 125 G), 1 de l'INSST (MTA/MA 065/A16), 2 de l'INRS (MétroPol M 124 et M 125) et une norme (NF ISO 15202 déclinée en trois parties). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable 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 (ICPAES).

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole :

- 1-4 L.min⁻¹ pour les 6 protocoles NIOSH,
- 2 L.min⁻¹ pour les protocoles INRS MétroPol et OSHA ID 125G
- Non précisé pour le protocole de l'INSST la norme ISO15202 (partie 1).

Il en est de même pour les volumes recommandés : 960 L pour les protocoles INRS MétroPol et OSHA ID 125G, de 5 à 2 000 L pour la majorité des protocoles du NIOSH sauf NIOSH 7303 (de 8 à 5 000 L) et NIOSH 7306 (de 32 à 2 000 L). Le volume n'est pas précisé dans la norme NF ISO 15202 et les calculs ont été basés sur un volume de prélèvement de 480 L pour le protocole de l'INSST.

4.5.2.2.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement aux fractions conventionnelles*

4.5.2.2.1.1 A la fraction inhalable

Les dispositifs de prélèvement et les supports associés, préconisés pour l'ensemble des protocoles, sont décrits ci-après :

- Une cassette fermée (CFC) avec : filtre en fibre de quartz (INRS MétroPol M122) membrane en esters de cellulose (NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, NF ISO 15202, INRS MétroPol M124, NF X 43-275), PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304). Ce dispositif, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202 (Anses, 2020a).
- Une cassette fermée avec capsules soudée MEC (NIOSH 7306, INRS MétroPol M 125). Ce dispositif, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable (Anses, 2020a).
- Dans le protocole de l'INSST (MTA/MA 065/A16) un recueil de dispositifs des fractions inhalable, thoracique et alvéolaire est proposé en annexe C du document sans recommandation(s) associée(s).

La norme NF ISO 15202 ne recommande pas d'échantillonneurs de poussière inhalable. Quelques données de validation sont fournies avec des supports MCE (selon annexe G de 15202-2). Il est également précisé que le dépôt sur les parois doit

être pris en compte selon le dispositif de prélèvement utilisé (Cf. § Remarques générales).

Les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable sont donc classés en catégorie 2 sous réserve selon le dispositif, de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202.

4.5.2.2.1.2 A la fraction alvéolaire

Dans le protocole de l'INSST un recueil de dispositifs des fractions inhalable, thoracique et alvéolaire est proposé en annexe C du document sans recommandation(s) associée(s).

Les **dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire sont classés en catégorie 2**, sous réserve de choisir un préleveur de la fraction alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), et utilisable avec les supports préconisés dans les protocoles recensés (filtre en fibres de quartz, membranes PVC ou MEC).

4.5.2.2.2 *Évaluation de la méthode d'analyse*

Les protocoles MétroPol M124 et M125 ainsi que la norme ISO 15202 n'ont pas fait l'objet d'une évaluation détaillée par manque de données de validation (uniquement la limite de quantification pour les méthodes MétroPol ; la norme fait référence à une adéquation à l'EN 482 et EN NF ISO 21832 sans davantage d'éléments notamment sur les VLEP de références utilisées pour l'évaluation).

Les principales méthodes de mises en solution sont précisées dans l'Annexe 3.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de nickel variables selon les protocoles. Le tableau suivant présente le domaine de validation propre à chaque protocole recalculé en considérant un volume d'air prélevé de 960 L correspondant à un prélèvement de 8h pour la fraction inhalable et 720 L (fraction alvéolaire).

Tableau 36 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 2 (ICP-AES) déterminés pour les fractions inhalable et alvéolaire (en gras : valeurs couvrant le domaine 0,1 et 2 VLEP-8h)

Protocole	Quantité Ni (µg/filtre)	Conc. (µg.m ⁻³) @ 960 L	n * VLEP- 8h _{inh}	Conc. (µg.m ⁻³) @ 720 L	n * VLEP- 8h _{alv}
7300 7301 MCE	0,31-1,29	0,32-1,3	0,006-0,03	0,43-1,8	0,04-0,2
7300 7301 PVC	0,31-1,27	0,32-1,3	0,006-0,03	0,43-1,8	0,04-0,2
7302	0,75-255	0,78-265	0,016-5,31	1,04-354	0,1-35
7303	18 384	5,21-52,1	0,104-1,0	6,9-69,4	0,69-6,9
7304	1,5-450,4	1,5-468	0,031-9,4	2,0-625	0,2-62,5
7306	2-49,9	2,1-52	0,04-1,0	2,8-69	0,3-6,9
OSHA ID 125 G	105-420	109-437	2,2-8,8	145-583	14,6-58
MTA/MA 065/A16	0,475-209,2	0,49-217	0,01-4,4	0,66-290	0,07-29
MétroPol M122	7,5-750	7,8-781	0,16-15,6	10,4-1041	1,0-104

Le domaine de validation de cette méthode est variable et dépend des conditions de mises en œuvre des protocoles. Il couvre 0,1 à 2 fois la VLEP-8h :

- inhalable pour les protocoles NIOSH 7302, 7304 et MTA/MA 065/A16.
- alvéolaire pour les protocoles NIOSH 7302 et MTA/MA 065/A16.

Limite de quantification :

Les limites de détection sont mentionnées dans la première colonne (en gras) ou calculées d'après la limite de détection dans le tableau suivant.

Tableau 37 : Limites de détection et de quantification déterminées pour des prélèvements de la fraction inhalable (960L) et alvéolaire (720L) avec la méthode 1 – ICP-AES

Protocole	LD ($\mu\text{g}/\text{filtre}$)	Vol. minéralisation final (mL)	LD ^(a) ($\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Fraction inh (V=960 L)			Fraction alv (V=720 L)		
				LD inh ^(b) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	LQ inh ^(c) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	n * VLEP- 8h _{inh}	LD alv ^(b) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	LQ alv ^(c) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	n * VLEP- 8h _{alv}
7300 7301 MCE	0,02	25	0,8	0,02	0,07	0,001	0,03	0,09	0,01
7300 7301 PVC	0,02	25	0,8	0,02	0,07	0,001	0,03	0,09	0,01
7302	0,2	25	8	0,21	0,69	0,01	0,28	0,93	0,09
7303	0,29	25	11,8	0,31	1,02	0,02	0,41	1,36	0,14
7304	0,3	50	6	0,31	1,04	0,02	0,42	1,39	0,14
7306	0,56	NR	ND	0,58	1,94	0,04	0,78	2,59	0,26
OSHA ID 125 G ^(d)	2	50	40	2,08	6,94	0,14	2,78	9,25	0,93
MTA/MA 065/A16 ^(e)	0,11	25	4,6	0,12	0,40	0,01	0,16	0,53	0,05
MétoPol M122	0,1	15	6,7	0,10	0,35	0,01	0,14	0,46	0,05

en gras : valeurs données dans le protocole ; en italique : valeurs calculées ; NR : non renseigné ; ND : Non déterminable

(a) concentration dans la solution de minéralisation

(b) concentration atmosphérique calculée à partir de la LD en $\mu\text{g}/\text{échantillon}$

(c) Estimée à partir de la LD si non renseignée dans le protocole par $LQ = 3,3 \cdot LD$

(d) limite de détection quantitative (0,59 $\mu\text{g}/\text{échantillon}$ pour LD qualitative)

(e) limite de détection 0,17 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ et LQ 0,38 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ (ici LD recalculée sur la base de la LQ (0,38/3,33))

Les LQ sont généralement inférieures à 0,1*VLEP-8h (en gras dans le tableau), excepté pour le protocole OSHA ID 125G pour la VLEP-8h_{inh} et pour les protocoles NIOSH 7303, NIOSH 7304, NIOSH 7306 et OSHA ID 125G pour la VLEP-8h_{alv}.

Domaine de mesure accessible :

Les protocoles NIOSH 7302 et MTA/MA 065/A16 couvrent à la fois le domaine 0,1 à 2 VLEP-8h inh ou alv avec une LQ bien inférieures à 0,1 les VLEP-8h considérées.

Au vue des sensibilités (LQ) tous les autres protocoles (sauf l'OSHA ID 125G) peuvent être aisément adaptés pour de couvrir les domaines de validation que ce soit pour la VLEP-8h_{inh} ou la VLEP_{alv}.

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports (Cf. Tableau 38). Pour rappel, ces rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

Tableau 38 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 – ICP-AES

Protocoles	Gamme testée (en µg de Ni/support)	Taux de récupération (niveau de charge bas- niveau intermédiaire - niveau élevé)
7300 7301 MCE	0,31-1,27	109,6% - 101,2 % (n=25)
7300 7301 PVC	0,31-1,29	111,0% - 103,6 % (n=25)
7302	0,75-225	98,3% (n=6) - 97,7% (n=6)
7303	5-50	102,9 % (n=6) - 110,6 % (n=6)
7304	1,5-450	108 % (n=9) - 104% (n=9) - 103% (n=9)
7306	2-14,9	Np
OSHA ID 125 G	105-420	85,3 % (n=6) - 85,9 % (n=6)
MTA/MA 065/A16	0,475-209	évalué sur CRM et lors d'essais d'aptitude
MétoPol M122	7,5-750	101,2% (n=1) - 102,2% (n=) - 96,5% (n=1)
Np = non précisé		

Conservation des échantillons :

Le protocole OSHA ID 125G mentionne de nombreuses informations sur des essais menés avec des Ghostwipes (stockage, stabilité des échantillons post digestion, interférences). Néanmoins les données ne peuvent être retenues dans le cadre de cette évaluation car la procédure de digestion utilisée pour ces supports est différente de celle utilisée pour les supports MEC sur lequel est basé ce protocole.

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas explicitement 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 nickel a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde du nickel la moins interférée. Les longueurs d'onde utilisées dans les différents protocoles sont les suivantes : 174,8 nm (INRS MétoPol M-122), 231,6 nm (NIOSH 7300 en axial, NIOSH 7301, NIOSH 7304, NIOSH 7306), 232,003 nm (OSHA ID 125G), 221,648 nm en axial pour MTA/MA 065/A16 et non précisé (NIOSH 7302 et NIOSH 7303). 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. Au vu de la sélectivité de la technique d'analyse ce critère n'est pas jugé déterminant.

Incertitudes :

Les données d'incertitudes, déterminées par dopage des supports (dans les gammes de concentrations précisées dans le paragraphe « Taux de récupération »), pour les différents protocoles sont les suivantes :

- NIOSH 7300, 7301, 7303 : ne mentionnent que des taux de recouvrement et les limites de détection.
- NIOSH 7302 : biais 0,0063, $S_r^T(\%)$ 0,672, fidélité analytique de 1,73 %
- NIOSH 7304 : biais 0,0787, $S_r^T(\%)$ 0,0338, fidélité analytique de 13,8 % et biais 0,0645, $S_r^T(\%)$ 0,0159, fidélité analytique 9,2 % selon l'appareil utilisé (Fisons ou P.E. Optima)
- NIOSH 7306 : biais 0,0498, fidélité analytique (S_r^M) 0,055 et S_r^T (fidélité globale) de 17,2 %
- OSHA ID 125G : CV 0,025, biais 0,017, erreur analytique +/- 6,6%
- MTA/MA 065/A16 : composantes de U détaillée avec U ($k=2$) = 25,2% en fraction inhalable et 30,2% pour la fraction alvéolaire (néanmoins ces valeurs sont discutables car les données sont les mêmes quel que soit l'élément considéré)
- INRS MétroPol M122 : écart-type de répétabilité à 2,0 % déterminé par 10 mesures d'un étalon dans la matrice fibres de quartz (concentration de la solution : 5 mg.L⁻¹ soit 0,16 mg.m⁻³ pour 480 L d'air prélevés et $V_{\text{extraction}} = 15$ mL), essais de répétabilité intra-lot et inter-lot de 1,2 % et 1,6 % respectivement.

La méthode a été validée pour le domaine de concentration couvrant 0,1 à 2 fois la VLEP-8h inh et alv pour deux protocoles (NIOSH 7302 et MTA/MA 065/A16), évaluation basée pour des prélèvements de 960 L et 720 L d'air, respectivement. De nombreuses données sont fournies pour le calcul de l'incertitude. Les limites de quantification permettent d'atteindre 0,1*VLEP-8h pour la plupart des protocoles. 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.

Cette méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h établies par la directive.

4.5.2.2.3 Classement de la méthode de mesure

Fraction inhalable :

Les dispositifs de prélèvement étant classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable, sous réserve selon le dispositif de prendre en compte le dépôt sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202, et la méthode d'analyse étant classée en catégorie 1B, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction inhalable, une minéralisation acide puis une analyse par ICP/AES est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h inhalable.

Fraction alvéolaire :

Les dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire étant classés en catégorie 2 sous réserve de mettre en œuvre un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), et la méthode d'analyse étant classée en catégorie 1B, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction alvéolaire, une minéralisation acide puis une analyse par ICP/AES est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h alvéolaire.

Il est à rappeler que dans le cadre de cette expertise les calculs et projections ont été basés sur des volumes de prélèvements de 960 L et 720 L correspondant respectivement à un prélèvement de la fraction inhalable de 8h au débit de 2 L.min⁻¹ et un prélèvement de la fraction alvéolaire de 1,5 L.min⁻¹. Aux débits préconisés par les protocoles recensés (entre 2 et 10 L.min⁻¹), les volumes prélevés seront donc plus importants favorisant ainsi la sensibilité pouvant être atteinte par cette méthode.

4.5.2.3 Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre/membrane - Minéralisation/extraction acide- Analyse par ICP – MS

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable sur un support. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS). Trois protocoles (OSHA 1006, IRSST MA-362, IRSST MA-394) et une norme (ISO 30011) préconisent cette méthode.

4.5.2.3.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement aux fractions conventionnelles*

4.5.2.3.1.1 A la fraction inhalable

Le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable n'est pas précisé dans la norme NF ISO 30011, celle-ci renvoyant à la norme NF ISO 15202-1 pour le prélèvement (Cf. méthode 2).

Il s'agit d'une CFC pour le protocole OSHA 1006 et d'une CFC munie d'une capsule interne pour le protocole de IRSST MA-394. Une procédure de récupération des dépôts sur les parois est décrite et des données de récupération associées sont disponibles dans le protocole de l'OSHA 1006.

Différents supports de prélèvement sont décrits dans la norme ISO 30011 (supports en esters de cellulose, fibre de quartz, PVC et PTFE) alors que l'OSHA et l'IRSST MA-362 préconisent des membranes en ester de cellulose ; l'IRSST MA-394 des capsules en esters de cellulose.

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole : 2 L.min⁻¹ (ISO 30011, OSHA), 1,5 L.min⁻¹ (IRSST MA-394 et MA-362). Il en est de même pour les volumes recommandés : 180 L (IRSST MA-394 et MA-362), 480 L (OSHA) et 60 à 960 L (ISO 30011).

Les dispositifs de prélèvement sont donc classés en catégorie 2 pour le prélèvement de la fraction inhalable si utilisation d'une CFC munie d'une capsule soudée ou sous réserve, selon le dispositif, de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202.

4.5.2.3.1.2 A la fraction alvéolaire

Aucun protocole ne fait mention de l'utilisation de dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire. Toutefois sous réserve de choisir un préleveur de la fraction alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), et utilisable avec les supports préconisés dans les protocoles recensés (filtre en fibres de quartz, membranes PVC ou MCE).

Toutefois différents préleveurs de la fraction alvéolaire recommandés dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), peuvent être utilisés avec les supports préconisés dans les protocoles recensés (filtre en fibres de quartz, membranes PVC ou MCE). **Ces dispositifs sont classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction alvéolaire.**

4.5.2.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Les principales méthodes de mises en solution sont précisées dans l'Annexe 3.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités de nickel en solution correspondant aux concentrations suivantes :

- La norme ISO 30011 n'apportant aucune précision sur le domaine de validation, ce protocole ne sera donc pas pris en compte dans le reste de l'évaluation.
- OSHA : de 0,1 à 2 mg.m⁻³ pour 480 L. Ce domaine couvre donc une concentration allant de 33,5 à 666 µg.m⁻³ pour 960 L (soit de 0,67 à 13,3 * VLEP-8h_{inh}) et de 67 à 1333 µg.m⁻³ pour 720 L (soit de 6,7 à 133,3 * VLEP-8h_{alv}).
- IRSST MA-362 : de 1 à 22 µg.m⁻³ pour 180 L et 10 mL de solution d'extraction. Ce domaine couvre donc une concentration allant de 0,125 à 2,8 µg.m⁻³ pour 960 L (soit de 0,0025 à 0,056 * VLEP-8h_{inh}) et de 0,25 à 5,5 µg.m⁻³ pour 720 L (soit de 0,025 à 0,55 * VLEP-8h_{alv}).
- IRSST MA-394 : de 11 µg.m⁻³ à 2,2 µg.m⁻³ (pour 180 L et 10 mL de solution d'extraction). Ce domaine couvre donc une concentration allant de 0,14 à 0,3 µg.m⁻³ pour 960 L (soit de 0,028 à 0,006 * VLEP-8h_{inh}) et de 0,28 à 0,6 µg.m⁻³ pour 720 L (soit de 0,028 à 0,06 * VLEP-8h_{alv}).

Le domaine de validation le plus approprié pour la VLEP-8h inhalable est celui de l'OSHA qui couvre donc l'intervalle 0,7 à 2 fois la VLEP-8h_{inh} pour 960 L.

Pour la VLEP-8h alvéolaire et pour un prélèvement de 720 L aucun domaine ne couvre la gamme 0,1 à 2 fois la VLEP-8h_{alv}.

Néanmoins la sensibilité de la méthode la rend particulièrement intéressante et donc applicable sous conditions de dilutions appropriées quel que soit le protocole utilisé ou la fraction conventionnelle considérée (cf. limites de quantification). De plus les volumes de prélèvement préconisés ne sont pas limitants et il est possible de prélever un volume d'air plus important. En effet, les concentrations « basses » des domaines de validation restent bien inférieures à 0,1 VLEP-8h. Etant donné que la notion de claquage n'existe pas du fait de la nature de ces composés, la limite haute du domaine de validation mentionnée dans ces protocoles n'est pas une limite absolue, et il devrait être possible de couvrir 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 960 L d'air, sous réserve de respecter la rétention maximale (R) du support pour éviter le colmatage⁶.

⁶ La rétention R désigne la densité surfacique de matière collectée sur un filtre, qu'il est recommandé de ne pas dépasser si l'on veut limiter les pertes de matière par choc, pendant le transport par exemple. (Anses, 2020b)

Limite de quantification :

Elles sont inférieures au 1/10 des VLEP-8h avec :

- OSHA : la limite de quantification est de 37 ng/support soit 51 ng.m⁻³ pour 960 L et 720 L d'air prélevés, respectivement.
- IRSST MA 362 : la limite de quantification est de 4,3 ng/support soit 39 ng.m⁻³ et 51 ng.m⁻³ pour 960 L et 720 L d'air prélevés, respectivement.
- IRSST MA 394 : la limite de quantification est de 1 µg.L⁻¹ soit 2 ng.m⁻³ et 4 ng.m⁻³ pour 960 L et 720 L d'air prélevés, respectivement.

Taux de récupération :

L'étude du taux de récupération est très détaillée dans le protocole de l'OSHA. Il a été déterminé par analyse de plusieurs supports (membranes de prélèvement en MEC, les PADs, les membranes en nitrate de cellulose utilisées pour essuyer les parois) dopés en sels solubles avec différentes quantités de nickel et différentes méthodes de minéralisation. La méthode de minéralisation a également été évaluée par l'analyse d'un échantillon à teneur certifiée en nickel (SRM1648 : poussières urbaines). Les résultats obtenus selon les essais sont les suivants :

- ✓ Le taux de recouvrement de membranes en ester de cellulose (MEC) dopées à 0,2, 50, 250, 500 et 1000 µg (n=6 pour chaque niveau de concentration) est de 99,4 % toute charge confondue (avec une minéralisation HNO₃/H₂O₂/HCl et un chauffage microondes et un taux variant de 95,7 à 104 % selon les concentrations). Le taux de recouvrement par minéralisation H₂SO₄/H₂O₂/HCl et chauffage par plaque est moins satisfaisant avec un rendement moyen de 92,8 % (et pour des concentrations de dopage allant de 250 à 1000 µg)
- ✓ L'évaluation de l'efficacité de rétention à 500 µg de Ni soluble avec dopage suivi d'une aspiration d'air humide 80 % humidité pendant 5 h à 2 L.min⁻¹ indique un taux de récupération de 98,9 %,
- ✓ Le taux de récupération du PAD (backup) dopé avec 500 µg de Ni est de 100 %,
- ✓ Le taux de recouvrement des membranes MEC utilisées pour essuyer les parois dopées avec 500 µg de Ni est de 102 %,
- ✓ La digestion du CRM 1648 (en plaque chauffante et micro-onde) comportant 8,37 µg de Ni (n=6) présente un taux de recouvrement de 75 % avec le mode de chauffage au micro-onde et 77,7% avec un chauffage sur plaque chauffante.

Le protocole IRSST MA-362 précise que l'exactitude est de 93,5 % (n=10), la fidélité (n= 44 avec 11 membranes à 4 concentrations sans mentionner les valeurs de concentrations). Une répétabilité de 2,5 %, une répliquabilité à 0,73 % sans plus d'information.

Le protocole IRSST MA-394 précise que le taux de récupération est de 102,7% sans plus d'information sur la charge et le nombre d'échantillons.

Conservation :

OSHA 1006 : La conservation a été testée par dopage des supports à charge équivalente à 1 mg.m⁻³ et en cassettes (n=3 par charge et pas durée de stockage) puis passage d'un flux d'air (4h à 2 L.min⁻¹, HR = 80% et T = 22,2°C), puis stockage à température ambiante et analyse après 0, 3, 6, 10, 13, 17 jours. Les taux recouvrement varient de 99,7 à 103%

IRSST MA-394 : le protocole mentionne que les échantillons sont stables à température ambiante et que la durée maximale de conservation n'a pas été déterminée.

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas explicitement 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 nickel a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Pour rappel, le nickel présente 5 isotopes stables (⁵⁸Ni (majoritaire), ⁶⁰Ni, ⁶¹Ni, ⁶²Ni et ⁶⁴Ni). Les trois protocoles se basent sur l'analyse de l'isotope 60 du nickel. Les interférences isobariques et polyatomiques avec le nickel sont connues (et sont détaillées dans la norme ISO 30011) 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). Ainsi il est mentionné dans la norme ISO 30011 que « *Pour l'analyse des métaux et métalloïdes subissant l'interférence d'ions polyatomiques contenant du chlore, l'utilisation d'acide chlorhydrique ou perchlorique est déconseillée, à moins qu'une cellule de Collision/réaction ne soit employée.* ».

Ainsi le protocole IRSTT MA 362 préconise l'utilisation du mode DRC avec de l'ammoniac et le protocole IRSST MA 394 l'utilisation de mode DEC/KED avec de l'hélium.

Incertitudes :

De nombreuses données sont disponibles selon les protocoles :

- OSHA 1006 : Incertitude type composée relative : ± 5,37 %, Incertitude globale élargie : ±10,5%
- IRSST MA-362 : Incertitude analytique (CVa) : 1,8% Incertitude étendue (CVE) 10,4% Exactitude (n=10) 93,5 %
- IRSST MA-394 : Incertitude analytique (CVa) : 3.3 %, fidélité : 2,6% (réplicabilité) et 2,1 % (répétabilité) ; justesse : 99,4 % ; récupération : 102,7 % (nombre d'échantillons non précisé)
- La norme ISO 30011 précise que la méthode s'est avérée conforme aux exigences relatives à l'incertitude spécifiées dans l'EN 482 en comparaison avec la Threshold Limit Value (TLV) établies par l'ACGIH.

Les protocoles IRSST MA-362 et MA-394 sont peu détaillés au regard du protocole de l'OSHA. La détermination du taux de récupération moyen a probablement été réalisée par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation. De même bien que les données validation soient présentes, la procédure de détermination de ces données reste peu détaillée.

Dans les conditions du protocole OSHA 1006, la méthode a été validée sur un domaine de concentration allant de 0,7 à 2 fois la VLEP-8h inh avec un prélèvement d'air de 960 L, et de 6,7 à 130 fois la VLEP-8h alv avec un prélèvement d'air de 720 L. La limite de quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h inh et alv. Des données de validation très complètes sont disponibles. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage sur de nombreux supports de collecte (membrane de prélèvement, PADS, membrane d'essuyage des parois), mais également par mise en solution d'échantillon certifié solide (poussières urbaines). Les taux de récupération obtenus sur ces différents supports et moyens de dopage sont par ailleurs très satisfaisants. De plus des données de conservation sont également documentées, et les incertitudes élargies sont déterminées et conformes aux exigences.

La méthode d'analyse, dans les conditions du protocole OSHA 1006, est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

4.5.2.3.3 Classement de la méthode de mesure

Fraction inhalable :

Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 2 et la méthode d'analyse en catégorie 1B sous réserve de mettre en œuvre les conditions du protocole OSHA 1006, cette méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction inhalable, une minéralisation acide puis une analyse par ICP/MS est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

Fraction alvéolaire :

Les dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire étant classés en catégorie 2 sous réserve de mettre en œuvre un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), et la méthode d'analyse étant classée en catégorie 1B, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction alvéolaire, une minéralisation acide puis une analyse par ICP/MS est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

4.5.2.4 Méthode 4 : Prélèvement actif sur filtre/membrane - Analyse par spectrophotométrie fluorescence X

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.

4.5.2.4.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement aux fractions conventionnelles inhalable et alvéolaire*

Le protocole mentionne que le prélèvement doit être effectué à l'aide d'un échantillonneur de la fraction inhalable ou alvéolaire, 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). Toutefois, la granulométrie des particules est déterminante et influe sur les performances de cette méthode. Ainsi, afin de minimiser le biais analytique à moins de 10%, la granulométrie des particules prélevées doit être, inférieures à 2,5 µm. Ce diamètre ne correspond pas aux diamètres aérodynamiques médians de la fraction conventionnelle inhalable ni alvéolaire.

Les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire ne sont donc pas adaptés pour cette méthode de mesure et sont donc classés en catégorie 3.

4.5.2.4.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

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 (par exemple l'échantillonneur button).

Cette méthode étant non destructive, une vérification des concentrations obtenues par une méthode alternative (ICP-OES 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.

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

4.5.2.4.3 *Classement de la méthode de mesure*

Le dispositif de prélèvement n'étant pas conforme à la fraction inhalable et alvéolaire et la méthode d'analyse étant classée en catégorie 3, alors la méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire des VLEP-8h inhalable et alvéolaire.

4.5.3 **Evaluation détaillée de la méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel**

Exigences :

Compte tenu du fait que les 2 VLEP-8h établies par la directive européenne s'appliquent à des composés présents dans l'air sous forme aérosol puisque la directive précise la fraction granulométrique à considérer (inhalable ou alvéolaire), le groupe de travail soulève la question de l'applicabilité de ces valeurs au tétracarbonyle de nickel, alors que cette substance entre dans le champ de la directive (UE) 2022/431 (Cf. préambule partie 4) car elle est classée reprotoxique de catégorie 1B. Le groupe de travail a toutefois évalué la méthode recensée au regard des deux valeurs numériques établies par la directive, en soulignant que le caractère inhalable ou alvéolaire ne s'appliquait pas pour cette substance.

Dans les paragraphes suivants ces deux valeurs seront notées VLEP-8h₁ et VLEP-8h₂ avec :

- VLEP-8h₁ = 0,05 mg.m⁻³
- VLEP-8h₂ = 0,01 mg.m⁻³

Evaluation

La méthode 5 décrit le prélèvement et l'analyse du nickel carbonyle avec un prélèvement actif sur un tube adsorbant - désorption acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomisation électrothermique flamme/four graphite (AAS).

La tension de vapeur de ce composé étant de 42,5 kPa à 20°C, la phase à prélever est la phase vapeur (non particulaire, ni mixte).

La méthode est décrite dans le protocole NIOSH 6007 qui préconise l'utilisation d'un préfiltre en MCE, associé à un tube comprenant deux plages de charbon à base de noix de coco (120mg/60mg), lavé à l'acide et activé à 600°C. La désorption est réalisée avec HNO₃ seul et agitation sous ultrasons. Le préfiltre permet d'éviter la pollution du tube par des particules et est écarté pour l'analyse du tétracarbonyle de nickel.

Ce protocole recommande un prélèvement de 7 à 80 L avec un débit de 0,05 à 0,2 L.min⁻¹

Domaine de validation :

La méthode a été validée par prélèvements sous atmosphère contrôlée avec des concentrations en Ni allant de 5 à 119 µg.m⁻³ (0,0007 à 0,017 ppm pour un prélèvement de 3 à 40 L d'air) soit entre 0,5 et 11,9*VLEP-8h₂ ou 0,1 et 2,38*VLEP-8h₁. L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage entre 0,08 et 0,5 µg de Ni, soit entre 2 et 12,5 µg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé, ce qui correspond à une gamme de 0,2 à 1,25*VLEP-8h₂ et 0,04 à 0,25*VLEP-8h₁.

Limite de quantification :

Elle est de 0,033 µg / support ; soit :

- 1,375 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 8h à 0,05 L.min⁻¹ (24 L), ce qui correspond à 0,14 *VLEP-8h₂ et 0,03*VLEP-8h₁
- 0,868 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 8h à 0,08 L.min⁻¹ (38 L), ce qui correspond à 0,09 *VLEP-8h₂ et 0,02*VLEP-8h₁

Taux de récupération :

Les taux de récupération mentionnés sont les suivants : fidélité analytique de 0,028 à 0,08 @ 0,5 µg de Ni ; 24 échantillons entre 5 et 121 µg.m⁻³ (soit 0,0007 à 0,017 ppm) taux de recouvrement de 93% ; efficacité de désorption moyenne de 0,934 pour n=18 entre 0,08 et 0,5 µg de Ni et une fidélité (Sr) de 0,029.

Claquage :

Il est mentionné qu'il n'y a pas de claquage après 240 min à 0,475 l.min⁻¹ (114 L) à une atmosphère de 34 µg.m⁻³ (0,005 ppm) à 22°C et 19% HR soit une quantité en tétracarbonyle de nickel de 3,876 µg piégée sur le tube.

En considérant un prélèvement de 8h à 2*VLEP-8h₂ au débit de 0,08 L.min⁻¹, soit un volume de 38 L, la quantité piégée serait de 0,76 µg. En considérant un prélèvement de 38 L d'air à 2*VLEP-8h₁, la quantité piégée serait de 3,8 µg.

La capacité du tube est donc suffisante pour effectuer un prélèvement de 8h à 2*VLEP-8h₁ ou 2

Domaine de mesure accessible :

En considérant la LQ de 0,033 µg par support, la capacité de 3,876 µg et un prélèvement de 38 L d'air (soit 8h à 0,08 L.min⁻¹), la méthode permet de couvrir le domaine de 0,87 à 102 µg.m⁻³, soit les domaines de 0,1 à 2*VLEP-8h₁ ou 2.

Conservation des échantillons :

Le taux de recouvrement des échantillons après conservation 17 jours à température ambiante est de 95% de recouvrement.

Linéarité du détecteur :

Non précisé, mais les modalités d'établissement de la courbe de calibration sont précisées.

Interférences et influence des conditions environnementales :

Le protocole mentionne que les composés particuliers de nickel donneront une interférence positive à moins qu'un préfiltre ne soit utilisé pendant l'échantillonnage.

Spécificité de la méthode :

Les particules de Ni créent des interférences c'est pourquoi il est recommandé d'utiliser un pré-filtre.

Incertitudes :

Les données d'incertitudes suivantes sont renseignées : biais de -7%, fidélité globale de 0,099 et incertitude élargie de $\pm 26,4 \%$

La méthode présente des données de validation conformes à la norme NF EN 482. Il est possible de couvrir le domaine 0,1 à 2* VLEP-8h₁ ou 2 avec un prélèvement de 8 heures au débit de 0,08 L.min⁻¹. A noter que les données de validation ont été obtenues dans des conditions d'humidité inférieure à 20%. La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle de la VLEP-8h₁ ou 2

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

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

Des méthodes de mesure du nickel dans l'air ambiant ont été recensées ; toutefois l'applicabilité dans l'air intérieur est délicate en raison des dispositifs de prélèvement (encombrement, gêne sonore, volume de prélèvement, etc.).

La méthode réglementée et normalisée de mesure du nickel dans l'air ambiant est celle décrite dans la norme NF EN 14902 (2005) consistant à effectuer un prélèvement du plomb, du cadmium, de l'arsenic et du nickel contenu dans la fraction PM10 de l'aérosol, une digestion par micro-ondes et une analyse par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (AAS-AET) ou par spectrométrie de masse (quadripolaire) couplée à un plasma induit (ICP/MS).

Le LCSQA a mis à jour en 2021 le guide technique et méthodologique de l'analyse du nickel (et autres métaux lourds réglementés) dans l'air ambiant (LCSQA, 2021). Dans ce guide, le LCSQA recommande compte tenu des incertitudes de mesure fixées par les directives à 40 % pour le Ni (2004/107/CE) et des résultats obtenus lors des comparaisons entre différents laboratoires d'analyses (comparaisons inter-laboratoires) réalisées par le LCSQA-IMT Nord Europe depuis 2004:

- D'utiliser un préleveur à faible débit (Low Volume Sampler : LVS) ($2,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ou $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) muni d'une tête PM10 conforme à la norme NF EN 12341 (ou équivalente dans le cas d'un débit à $1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) permettant la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voire plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (diamètre 47 mm), limitant ainsi les risques de contamination ;
- de réaliser des prélèvements hebdomadaires ;
- d'utiliser des filtres en Téflon PTFE de diamètre 47 mm pour des prélèvements journaliers ou des filtres en fibres de quartz de diamètre 47 mm pour des prélèvements hebdomadaires ou plus.

Les limites de détection et de quantification de la méthode exigées pour un volume d'air prélevé de 168 m^3 sont les suivantes pour le nickel :

- ☐ LD méthode : $0,40 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (65 ng/filtre)
- ☐ LQ méthode : $1,2 \text{ ng} \cdot \text{m}^{-3}$ (200 ng/filtre)

D'autres méthodes ont été développées pour la mesure des concentrations en métaux dans l'air ambiant extérieur par l'EPA. 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 de l'arsenic par différentes techniques : spectrométrie de fluorescence aux rayons 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 chargées (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 10).

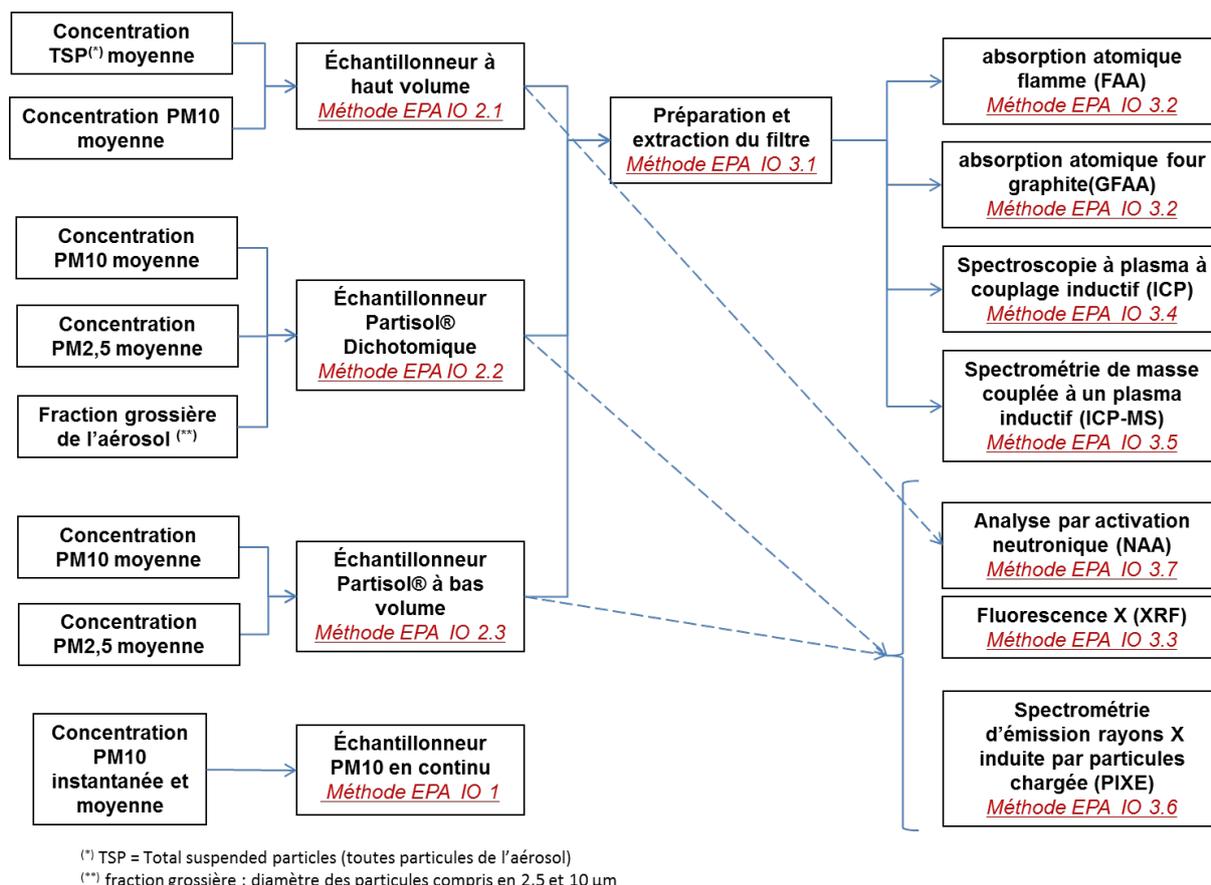


Figure 10 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA

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

Tableau 39 : Limites de détection relatives aux méthodes pour la détermination du nickel dans l'air ambiant

Méthode d'analyse	Protocoles	Limite de détection (ng.m ⁻³)	Remarques
FAA	EPA IO3.2	NR	-
GFAA	EPA IO3.2		
XRF	EPA IO3.3	0,18	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
		1,89	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Nucléole® 37 mm, débit : 0,1 m ³ .h ⁻¹ .
ICP	EPA IO3.4	3,1	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24h (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 20 mL.
ICP-MS	EPA IO3.5	0,02	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24h (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 40 mL.
PIXE	EPA IO3.6	2,37	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
NAA	EPA IO3.7	1,8	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
NR : non renseigné			

4.7 Conclusions et recommandations

Conclusions

Quatre méthodes de mesure du nickel total dans l'air des lieux de travail ont été évaluées.

- Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique flamme/four graphite (AAS),
- Méthode 2 : Prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide et analyse par ICP–AES,
- Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide et analyse par ICP–MS,
- Méthode 4 : Prélèvement sur filtre/membrane, analyse par spectrométrie de fluorescence X.

Une cinquième méthode dédiée à la mesure du tétracarbonyle de nickel, consistant à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, une minéralisation acide puis une analyse par AAS, a également été recensée. Cette substance, reprotoxique de catégorie 1B entre dans le champ de la directive 2022/431 mais, contrairement aux autres composés du nickel concernés par la directive, le tétracarbonyle de nickel est présent dans l'air des lieux de travail sous forme de vapeur. Ainsi se pose la question de l'applicabilité à cette substance des VLEP-8h pour les composés du nickel établies par cette directive du fait que ces valeurs ont été établies spécifiquement pour les fractions granulométriques inhalable et alvéolaire. Compte tenu de la question posée au GT « Métrologie » qui consiste à évaluer les méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP fixées par la directive européenne, la pertinence de la concentration à retenir sur le plan sanitaire pour le tétracarbonyle de nickel n'a pas été

examinée. Néanmoins, afin d'apporter un éclairage sur les performances de la méthode de mesure disponible spécifiquement pour le tétracarbonyle de nickel, celle-ci a été évaluée au regard des deux valeurs numériques des VLEP-8h pour les fractions inhalable et alvéolaire établies par la directive européenne (respectivement 0,01 et 0,05 mg.m⁻³), sans retenir le caractère inhalable ou alvéolaire.

Dans le cadre de cette expertise, les volumes d'air pris en compte pour effectuer l'évaluation des méthodes de mesures des composés du nickel sous forme particulaire ont été déterminés à partir des débits minimums de dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable et alvéolaire. Ainsi un prélèvement de 960 L d'air pour la fraction inhalable (soit 8 heures à un débit de 2 L.min⁻¹) et un prélèvement de 720 L d'air (soit 8 heures à un débit de 1,5 L.min⁻¹) ont été considérés. Selon le dispositif de prélèvement choisi pour la fraction conventionnelle considérée, les volumes prélevés seront donc plus importants favorisant ainsi la sensibilité pouvant être atteinte par la méthode retenue.

Concernant les méthodes 1, 2 et 3, les dispositifs de prélèvement étant classés en catégorie 2 pour la fraction inhalable et pour la fraction alvéolaire, sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020a), et les méthodes d'analyse étant classées en catégorie 1B, ces méthodes de mesure sont classées en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire des VLEP-8h pour la fraction inhalable et pour la fraction alvéolaire.

La méthode 4 (analyse par spectrométrie de fluorescence X) a été classée en catégorie 3 notamment en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme aux fractions inhalable ou alvéolaire.

La méthode de mesure n° spécifique de la mesure du tétracarbonyle de nickel présentant des données de validation conformes à la norme NF EN 482 obtenues dans des conditions d'humidité inférieure à 20% est classée en catégorie 1B pour le contrôle d'une VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³ ou de 0,05 mg.m⁻³.

Recommandations

Le groupe de travail recommande :

- pour le contrôle technique réglementaire des VLEP-8h alvéolaire et inhalable des composés du nickel sous forme particulaire la mise en œuvre des méthodes consistant à effectuer :
 - un prélèvement actif sur filtre/membrane, une minéralisation acide puis une analyse par AAS
 - un prélèvement actif sur filtre/membrane, une minéralisation acide puis une analyse par ICP–AES
 - un prélèvement actif sur filtre/membrane, minéralisation acide puis une analyse par ICP–MS

- pour le contrôle technique réglementaire d'une VLEP-8h de 0,01 ou 0,05 mg.m⁻³ pour le tétracarbonyle de nickel la mise en œuvre de la méthode consistant à effectuer un

prélèvement actif sur un tube de charbon actif, une minéralisation acide puis une analyse par AAS.

Tableau 40 : Méthodes recommandées pour la mesure du nickel et ses composés hors tétracarbonyle de nickel dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h en fraction inhalable et alvéolaire (classements identiques)

(Seuls les protocoles présentant des données de validation les plus complètes sont mentionnés)

Méthode		Protocoles		Classement pour le contrôle technique réglementaire des VLEP-8h inhalable et alvéolaire				
N°	Description	Référence	Support de prélèvement	Extraction	Analyse	Prélèvement	Analyse	Méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	DGUV Information 213-510-04 (IFA 2020)	QMA	acide	AAS	2(*)	1B	2
		MTA/MA 025/A16 (INSST 2016)	MCE					
2	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES	NIOSH 7302 (2014)	MCE	acide	ICP-AES	2(*)	1B	2
		NIOSH 7304 (2014)	PVC					
		NIOSH 7306 (2015)	Capsule MCE					
		OSHA ID-125G (2002)	MCE					
		MTA/MA 065/A16 (INSST 2016)	MCE					
		MétroPol M 122 (INRS)	QMA					
3	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS	IRSST MA 362 (2011)	MCE	acide	ICP-MS	2(*)	1B	2
		IRSST MA-394 (2018)	Capsule solu-sert					
		OSHA 1006 (2005)	MCE					

(*) sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable et/ou alvéolaire recommandé par l'expertise PSES (Anses, 2020a)

Tableau 41 : Méthode recommandée pour la mesure du tétracarbonyle de nickel dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles				Classement pour le contrôle technique réglementaire d'une VLEP-8h de 0,01 ou 0,05 mg.m ⁻³	
N°	Description	référence	dispositif de prélèvement	support de prélèvement	Extraction	Analyse	
5	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	NIOSH 6007 (1994)	Préfiltre MCE + tube CA (120/60)		acide	AAS	1B

4.8 Bibliographie

Anses (2020a). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure (Saisine n°2017-SA-0148) - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Anses. 216p.

Anses (2020b) - Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Maisons-Alfort : Anses. 58p.

INERIS (2015) – Nickel et principaux composés – Mise à jour 03/09/2015. <https://substances.ineris.fr/fr/substance/getDocument/2599>, consulté le 11/06/2021.

INRS (2019) – La revue technique de l'INRS n°257 – Hygiène & Sécurité du travail. Octobre/Novembre/Décembre 2019. <https://www.inrs.fr/dms/inrs/Revue-HST/pdf/HST257-integral/HST257-integral.pdf>, consulté le 11/06/2021.

INRS (2021) – Fiche toxicologique n°68 – Nickel et composés – 5^{ème} édition : Février 2021. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_68, consulté le 11/06/2021.

Protocoles de mesure (Date du recensement : juin 2021) :

DGUV Information 213-510-04 (2020) - Analytical method for the determination of nickel and its inorganic compounds (<https://www.bgrci.de/fachwissen-portal/topic-list/hazardous-substances/air-monitoring-methods/translation-of-dguv-informationen-213-5xx/dguv-information-213-510-translation/> consulté le 11/06/2021)

INRS MétroPol M-122 : M-122/V01 (2015). Novembre 2015. Métaux et métalloïdes. (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_122 consulté le 11/06/2021)

INRS MétroPol M-274 : M-274/V01.1 (2016). Septembre 2016. Aérosols en fraction inhalable M-274. (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_274 consulté le 11/06/2021)

INRS MétroPol M-278 : M-278/V01.1 (2016). Septembre 2016. Aérosols en fraction inhalable M-278. (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_278 consulté le 11/06/2021)

INSST MTA/MA – 025/A16 (2016) - Determinación de metales y sus compuestos iónicos en aire. Método de captación en filtro / espectrofometría de absorción atómica con llama (https://bdlep.insst.es/LEP/recursos/MTA-MA/MA_025_A16.pdf, consulté le 11/06/2021)

INSST MTA/MA – 065/A16 (2016) - Determinación de metales y sus componentes iónicos en aire. Método de captación en f filtro / espectrofometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente con detector óptico (ICP-AES) (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_065_A16.pdf/bdbe1c22-ccaf-45d2-a9b8-2a93d9c0cac5 consulté le 11/06/2021)

IRSST Method 362 (2010) - Determination of metals in workplace air by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) (<https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-362-en.pdf?v=2023-06-05> consulté le 11/06/2021)

IRSSST MA-394 (2018) - Determination of airborne metal concentrations by ICP-MS – Sampling using Solu-Sert™ filter capsules (<https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSSST/ma-394-en.pdf?v=2023-06-05> consulté le 11/06/2021)

LCSQA (2021) – Mise à jour en 2021 – Guide méthodologique pour la surveillance de l'Arsenic, du Cadmium, du Nickel et du Plomb dans l'air ambiant et les dépôts atmosphériques (<https://www.lcsqa.org/fr/rapport/guide-methodologique-pour-la-surveillance-de-larsenic-du-cadmium-du-nickel-et-du-plomb-dans> consulté le 11/06/2021)

NIOSH 6007 (1994) - NICKEL CARBONYL: METHOD 6007, Issue 2, dated 15 August 1994 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 8/15/94 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6007.pdf> consulté le 11/06/2021)

NIOSH NMAM 7302 (2014) - ELEMENTS by ICP (Microwave Digestion): METHOD 7302, Issue 1, dated 21 July 2014 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf> consulté le 11/06/2021)

NIOSH NMAM 7304 (2014) - ELEMENTS by ICP (Microwave Digestion): METHOD 7304, Issue 1, dated 25 June 2014 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf> consulté le 11/06/2021)

NIOSH NMAM 7306 (2015) - ELEMENTS by Cellulosic Internal Capsule Sampler: METHOD 7306, Issue 1, dated 10 September 2015 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7306.pdf> consulté le 11/06/2021)

OSHA ID-125G (2002) – Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres (ICP analysis) (<https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/id125g.pdf> consulté le 11/06/2021)

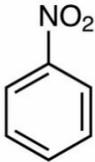
OSHA 1006 (2005) - Arsenic, Cadmium, Cobalt, Copper, Lead, and Nickel (Open Vessel Microwave Digestion/ICP-MS Analysis) – January 2005 (<https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osha-1006.pdf> consulté le 11/06/2021)

5 Nitrobenzène

5.1 Informations générales

5.1.1 Identification de la substance

Tableau 42 : Identification du nitrobenzène

Identification de la substance	
Nom (IUPAC)	Nitrobenzène
Synonymes	Essence de mirbane, Nitrophène
N° CAS	98-95-3
N° CE (EINECS ou ELINCS)	202-716-0
N° index	609-003-00-7
Formule brute	C ₆ H ₅ NO ₂
Formule développée	
Famille chimique	Hydrocarbures aromatiques

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 43 : Propriétés physico-chimiques du nitrobenzène

Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide huileux, incolore à jaune pâle d'odeur caractéristique d'amande amère	INRS
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	123,1	INRS
Point d'ébullition (°C)	211°C à la pression atmosphérique normale	INRS
Point de fusion (°C)	5,7°C à la pression atmosphérique normale	INRS
Point d'éclair (°C)	88 °C en coupelle fermée	INRS
Densité vapeur (air=1)	4,2 par rapport à l'air	INRS

Densité relative (eau=1)	1,2 pour un liquide à 20°C par rapport à l'eau à 4°C	INRS
Tension de vapeur (Pa)	0,026 kPa à 20 °C 1,33 kPa à 84,9 °C 13,3 kPa à 139,9 °C	INRS
Facteur de conversion	À 25 °C et 101 kPa, 1 ppm = 5 mg.m ⁻³	INRS
Source : FT 84, INRS		

Dans les conditions normales de température et de pression, le nitrobenzène est un produit stable. Il se décompose à température élevée, en particulier en présence de flammes, avec émission de gaz toxiques (monoxyde de carbone, oxydes d'azote). Le nitrobenzène peut réagir vigoureusement ou former des mélanges détonants avec de nombreux composés, en particulier agents oxydants, agents réducteurs, potasse, soude, acide nitrique... Il attaque de nombreuses matières plastiques et les métaux chimiquement actifs tels que l'étain et le zinc.

5.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP05) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique en cas d'ingestion, par contact cutané et par inhalation. Elle peut nuire à la fertilité ou au fœtus, provoque des lésions aux organes à la suite d'expositions prolongées ou répétées, est suspectée de provoquer le cancer et est nocive pour les organismes aquatiques avec des effets néfastes à long terme.

Tableau 44 : Classification du nitrobenzène

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00/ATP05	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3	H301 – Toxique en cas d'ingestion	Danger	 
	Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3	H311 – Toxique par contact cutané		
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3	H331 – Toxique par inhalation		
	Cancérogénicité, catégorie 2	H351 – Susceptible de provoquer le cancer		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 1	H372 (sang) – Risque avéré d'effets graves à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 3	H412 – Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		
	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B	H360F - Peut nuire à la fertilité ou au fœtus		
(source : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/116916)				

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

Cette substance est enregistrée conformément au règlement REACH et est fabriquée et/ou importée dans l'Espace économique européen, pour une utilisation en tant qu'intermédiaire uniquement. (source : echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.469>)

Directive Seveso III :

Cette substance est listée à l'annexe I de la directive Seveso III (Directive 2012/18/EU) mentionnant les substances pour lesquelles des exigences en matière de prévention et de déclaration des accidents industriels ont été établies, pour les rubriques relatives aux substances ayant une toxicité aiguë (H2).

(source : echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/116916>)

5.3 Utilisation et professionnelles

Le nitrobenzène est utilisé en tant qu'intermédiaire de synthèse notamment pour la fabrication d'aniline, de la benzidine, d'explosifs et de colorants, solvant, préparation de cirages et de savons masquant d'odeur (dans les peintures...).

Les secteurs utilisateurs sont les suivants :

- Fabrication de colorants et de pigments
- Fabrication d'autres produits chimiques organiques de base
- Fabrication de peintures, vernis et encres
- Fabrication de savons, détergents et produits d'entretien
- Fabrication de produits explosifs
- Fabrication de produits chimiques à usage industriel

(source : INRS, FT84)

5.4 Valeurs de références

5.4.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'est établie.

5.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431

La directive (UE) 2022/431 du Parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante pour le nitrobenzène :

- VLEP-8h = 0,2 ppm soit 1 mg.m⁻³

Cette valeur est également assortie d'une mention « Peau » indiquant la possibilité d'absorption importante par voie cutanée.

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

5.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 45 précise le détail des méthodes et protocoles de mesure de la concentration en nitrobenzène dans l'air des lieux de travail. Le détail en termes de support de prélèvement, traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné en Annexe 4.

Tableau 45 : Méthodes et protocoles de mesure de la concentration en nitrobenzène dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles			
N°	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD	NIOSH 2005 (2016) NF ISO 16200-1 (2000) MDHS 96 (2000)	Gel de silice (150 mg/75 mg)	Méthanol	GC/FID
		INSST MTA/MA-037/A96 (1996)	Gel de silice (520/260 mg)	Acétate d'éthyle	
		NIOSH 2017 (1998)	Tube gel de silice (520/260 mg)	Ethanol	GC/FID
		MétroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	Amberlite XAD7® 60mg/30mg	Méthanol / n-Butanol (90/10)	GC avec détection thermoionique (NPD)
2	Prélèvement passif sur support diffusif Désorption par solvant Analyse par GC	ISO 16200-2 (2000)	Badge diffusif (Assay technology, préleveur de type E) avec charbon	Désorption par solvant (généralement disulfure de carbone)	GC/FID ou MS
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 (2001) MDHS 72 (1993) MDHS 104 - Méthode 1 (2016)	Tube adsorbant Tenax (200mg)	Thermique	GC/FID
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID	MAK Method number 1 (2019)	Préleveur fraction inhalable avec filtre en fibres de quartz 37mm + Tube adsorbant Tenax TA® (75 mg)	Thermique	GC/MS

5.5.2 Évaluation détaillée des méthodes de mesure du nitrobenzène dans l'air des lieux de travail

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour le suivi de la VLEP-8h du nitrobenzène. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 46 : Classement des méthodes de mesure de l'exposition au nitrobenzène dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocole	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD	NIOSH 2005 (2016) NF ISO 16200-1 (2000) MDHS 96 (2000) INSST MTA/MA-037/A96 (1996) NIOSH 2017 (1998) MétroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	3
2	Prélèvement passif sur support diffusif Désorption par solvant Analyse par GC	ISO 16200-2 (2000)	3
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 (2001) MDHS 72 (1993) MDHS 104 - Méthode 1 (2016)	3
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID	MAK -Method number 1 (2019)	3

Exigences : Compte tenu de la VLEP du nitrobenzène, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

- 0,1 – 2 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VLEP-8h) sur 8 heures

Compte-tenu de la pression de vapeur du nitrobenzène comprise entre 0,001 et 100 Pa (Pv = 26 Pa à 20°C), seules les méthodes permettant un prélèvement mixte particulaire et vapeur peuvent être recommandées. L'utilisation d'une méthode ne permettant de prélever que la phase vapeur conduirait à une sous-estimation de la concentration du nitrobenzène et ne permettraient donc pas de conclure au respect de la VLEP-8h.

Le graphique ci-dessous présente les domaines pour lesquels les protocoles des différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h. Compte tenu du classement 3 des méthodes 1 à 3, seule la méthode 4 est représentée.

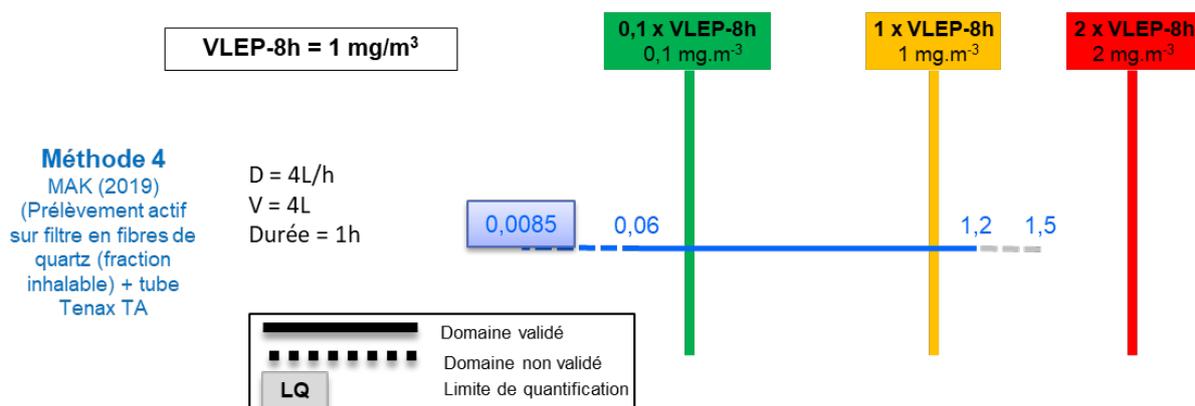


Figure 11 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 4 de mesure du nitrobenzène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

5.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et analyse par GC/FID ou NPD

La méthode 1 est décrite par 7 protocoles : NIOSH 2005, NF ISO 16200-1, MDHS 96, INSST MTA/MA-037/A96, NIOSH 2017, MétroPol-M-17/V01, NFX 43-267.

A noter que la norme NF ISO 16200-1 et le protocole MDHS 96 renvoient au protocole NIOSH 2005 pour les données spécifiques au nitrobenzène.

Cette méthode consiste en un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou thermoïonique (GC/NPD).

Le prélèvement peut se faire sur du gel de silice (NIOSH 2005, NF ISO 16200-1, MDHS 96, INSST MTA/MA-037/A96, NIOSH 2017) ou de l'amberlite XAD7 (MétroPol-M-17/V01, NFX 43-267), la désorption par un solvant type méthanol (NIOSH 2005, NF ISO 16200-1, MDHS 96), éthanol (NIOSH 2017), un mélange méthanol/n-butanol (MétroPol-M-17/V01, NFX 43-267) ou de l'acétate d'éthyle (INSST MTA/MA-037/A96).

En conclusion, la méthode 1 permet uniquement un prélèvement de la phase vapeur du nitrobenzène, et non un prélèvement en phase mixte comme préconisé du fait de son caractère semi-volatil.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

5.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support diffusif - Désorption par solvant - Analyse par GC/FID ou MS

La méthode 2 est décrite par la norme ISO 16200-2.

Pour cette méthode le prélèvement est passif sur un badge diffusif avec charbon, suivi d'une désorption par solvant et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou un spectromètre de masse (GC/MS).

En conclusion, la méthode 2 permet uniquement un prélèvement de la phase vapeur du nitrobenzène, et non un prélèvement en phase mixte comme préconisé du fait de son caractère semi-volatil.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

5.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID

La méthode 2 est décrite par 3 protocoles : NF EN ISO 16017-1 (2001), MDHS 72 (1993) et MDHS 104 - Méthode 1 (2016).

Méthode par prélèvement actif sur tube adsorbant Tenax, suivi d'une désorption thermique et analyse par GC/FID.

En conclusion, la méthode 3 permet uniquement un prélèvement de la phase vapeur du nitrobenzène, et non un prélèvement en phase mixte comme préconisé du fait de son caractère semi-volatil.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

5.5.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre - Désorption thermique - Analyse par GC/FID+MS

La méthode 4 est décrite par le protocole MAK Method number 1.

Méthode par prélèvement actif sur filtre en fibres de quartz et tube adsorbant Tenax TA, suivi d'une désorption thermique et analyse par GC/FID et MS

Les données de validation présentées ci-après correspondent à des prélèvements d'une heure pour un volume de 4 L.

Conditions de prélèvement

Le prélèvement de la phase mixte est effectué à l'aide le préleveur GGP-Mini avec cône d'entrée à 66 mL.min⁻¹ avec filtre en fibres de quartz 37 mm (récupération des particules) suivi d'un tube adsorbant Tenax TA® 75 mg (récupération des vapeurs). Il s'agit donc bien d'un prélèvement en phase mixte.

Le GGP-Mini est identifié comme préleveur de la fraction inhalable. Néanmoins, la conformité à la fraction inhalable n'a pas été évaluée dans le cadre de l'expertise PSES (Anses, 2020).

Domaine de validation

Le domaine de validation est compris entre 0,06 et 1,2 mg.m⁻³ pour une durée de prélèvement d'1 heure à 4 L.h⁻¹.

Taux de récupération

Le taux de récupération a été obtenu par dopage sur filtre (n=6) et est de 100%.

Capacité / volume de claquage

Le volume de claquage est supérieur à 8 L. Il a été obtenu par dopage de 6 µg sur le tube (soit 1,5 mg.m⁻³ pour 4L d'air) et aspiration de 8 L d'air d'humidité relative de 80% et 23°C, conditions dans lesquelles aucun claquage n'a été observé.

Conservation

Les essais de conservation montrent une stabilité des tubes fermés à température ambiante sur au moins 4 semaines.

Conditions environnementales

Des essais à des températures comprises entre 10 et 40°C ont été effectuées, ainsi qu'à une humidité de 80%. Aucune influence de ces paramètres n'a été observée.

Sélectivité/interférences

La spectrométrie de masse étant utilisée en parallèle du détecteur FID permet de détecter d'éventuels interférents qui sortiraient au même temps de rétention et qui conduiraient à une interférence sur le signal FID.

Estimation de l'incertitude

L'incertitude élargie est estimée à 21% sur le domaine de validation.

Limite de quantification

La limite de quantification a été déterminée selon la norme DIN 32645 après dopage sur filtre. Elle est estimée à 0,0085 mg.m⁻³ pour 4 L d'air prélevé.

En conclusion, la méthode 4 met en œuvre un préleveur dont la conformité à la fraction inhalable n'a pas été évaluée dans le cadre de l'expertise PSES (Anses, 2020). Elle ne permet pas de couvrir les domaines de concentration de 0,1 à 2 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h). Par ailleurs, les données de validation ont été obtenues pour un prélèvement d'1 h. Or, pour le contrôle de la VLEP-8h, un prélèvement de 8h ou 2x4h est recommandé. De plus, des données sont manquantes sur les interférents vis-à-vis du prélèvement.

Compte-tenu de la nécessité d'un prélèvement mixte et du dispositif de prélèvement utilisé (GGP-Mini), il n'est pas possible d'adapter le débit à 0,25 ou 0,5 L.h⁻¹ pour couvrir le domaine tout en assurant une durée de prélèvement de 4 ou 8h.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

5.6 Conclusions et recommandations

Conclusions

Quatre méthodes de mesures ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et analyse par GC/FID ou NPD,
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support diffusif - Désorption par solvant - Analyse par GC/FID ou MS,
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID,
- Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre - Désorption thermique - Analyse par GC/FID+MS.

Aucune des méthodes identifiées ne répond aux critères d'évaluation de la méthodologie du GT Métrologie pour être classée en catégorie 1A, 1B ou 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Le GT Métrologie a classé en catégorie 3 les méthodes n°1, n°2, n°3 car elles ne permettent pas d'évaluer l'exposition au nitrobenzène sous forme de phase mixte. La méthode 4 est classée en catégorie 3 car elle ne permet pas de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.

Recommandations

Le GT Métrologie ne recommande donc aucune méthode pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h du nitrobenzène et conseille la mise au point et la validation d'une méthode de mesure permettant de prélever conjointement la fraction inhalable et les vapeurs de la substance aux fins de comparaison à la VLEP-8h établie par la directive européenne.

5.7 Bibliographie

Anses (2020). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure (Saisine n°2017-SA-0148) - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Anses. 216p.

INRS (2007) – Fiche toxicologique n°84 – Nitrobenzène. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_84§ion=generalites , consulté le 15/05/2022.

Protocoles de mesures (Date du recensement : août 2022) :

AFNOR NF EN ISO 16017-1 (2001) : Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire – Partie 1 : Echantillonnage par pompage, Mars 2001, 32p.

AFNOR NF EN ISO 16200-1 (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, Décembre 2001, 27p.

AFNOR NF X43-267 (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, Juin 2014.

DFG Solvent mixtures method 1 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2127- 2138. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am01mix001e1816>, consulté le 15/05/2022)

HSE MDHS 72 (1993), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, consulté le 15/05/2022)

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 24 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 15/05/2022)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p. <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 15/05/2022)

INRS MétroPol M-17 : M-17/V01 (2016). Mars 2016. Nitrobenzène. (https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_17 consulté le 15/05/2022).

INSST MTA/MA-037/A96 (1996) - Determinación de nitrobencono en aire - Método de adsorción en gel de sílice / Cromatografía de gases (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_037_A96.pdf/48064665-7437-4687-b0ad-131adbbc389e?t=1648209024083 consulté le 15/05/2022)

ISO 16200-2 (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, Juin 2000, 34 p.

NIOSH 2005 (1998) – Nitroaromatic Compounds, METHOD 2005, Issue 3, dated 15 January 1998 - NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2005.pdf> consulté le 15/05/2022)

NIOSH 2017 – Aniline, o-toluidine and nitrobenzene, Method 2017, issue 1, dated 15 January 1998 - NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2017.pdf> consulté le 15/05/2022)

6 1-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP)

Une évaluation des méthodes de mesure de la 1-méthyl-2-pyrrolidone (ou N-méthyl-2-pyrrolidone, NMP) dans l'air des lieux de travail a été réalisée par l'Anses en 2011 au regard des VLEP établies par la directive 2009/161/UE. Deux méthodes de mesure avaient été évaluées et classées en catégorie 2 (Anses, 2011).

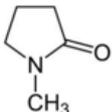
Depuis, la méthodologie d'évaluation des méthodes de mesures et leur classification a évolué. Des critères spécifique d'évaluation pour les substances se trouvant en phase mixte (à la fois sous forme vapeur et aérosol) ont notamment été établis.

Ainsi, bien que les valeurs établies par la directive (UE) 2022/431 sont identiques aux valeurs de la directive 2009/161, une mise à jour des méthodes de mesure disponibles et de leur évaluation a été réalisée.

6.1 Informations générales

6.1.1 Identification de la substance

Tableau 47 : Identification de la NMP

Identification de la substance	
Nom (IUPAC)	N-Méthyl-2-pyrrolidone
Synonymes	NMP, 1-Méthyl-2-pyrrolidone, 1-Méthyl-2-pyrrolidinone
N° CAS	872-50-4
N° CE (EINECS ou ELINCS)	212-82-81
N° index	606-021-00-7
Formule brute	C ₅ H ₉ NO
Formule développée	
Famille chimique	Amide cyclique

6.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 48 : Propriétés physico-chimiques de la NMP

Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore ou jaune clair, hygroscopique, polaire, d'odeur légère d'amine	INRS
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	99,13	INRS
Point d'ébullition (°C)	202 à 204°C	INRS
Point de fusion (°C)	-24,4 à -23°C	INRS
Point d'éclair (°C)	86 à 91°C (coupelle fermée)	INRS
Densité vapeur (air=1)	3,4	INRS
Densité relative (eau=1)	1,028	INRS
Tension de vapeur (Pa)	0,039 kPa à 20°C 0,013 kPa à 40°C	INRS
Facteur de conversion	1 ppm = 4,12 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa	INRS
Source : FT 213, INRS		

La NMP est un produit stable, qui peut cependant s'oxyder lentement à l'air en formant des hydroperoxydes. Le processus est accéléré à la lumière. La NMP peut s'hydrolyser en acide 4-méthylaminobutyrique au contact des acides forts et des bases fortes et réagir avec les agents oxydants et chlorés.

6.2 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 provoque une irritation cutanée et une sévère irritation des yeux. Elle peut irriter les voies respiratoires et peut nuire à la fertilité ou au fœtus.

Tableau 49 : Classification de la NMP

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00/ATP09	Corrosion/Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée	Danger	 
	Lésions oculaires graves/Irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
	Toxicité pour la reproduction, catégorie 1B	H360 - Peut nuire à la fertilité ou au fœtus		
Concentration limites spécifiques : STOT SE3 ; H335 : C ≥ 10% (source : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/49861)				

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

Cette substance fait l'objet de dossiers d'enregistrement au titre du règlement REACH pour un tonnage supérieur ou égal à 10 000 tonnes/an et inférieur à 100 000 tonnes/an.

(source : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances?p_p_id=dissregisteredsubstances_WAR_dissregsubportlet&p_p_lifecycle=1&p_p_state=normal&p_p_mode=view&dissregisteredsubstances_WAR_dissregsubportlet_javax.portlet.action=dissRegisteredSubstancesAction)

6.3 Utilisations professionnelles

En raison de sa forte polarité, la NMP est utilisée comme solvants pour les substances peu solubles entrant dans la composition de peintures, de résines et de laques à base de polyéthylène glycol, de polymères et de naphthols. La NMP est aussi souvent utilisée pour la fabrication de décapants pour peinture, de pesticides, de mousse de polyuréthane, de dispersions de pigments et comme solvant pour la pose de parquet.

(source : <https://www.anmeldestelle.admin.ch/dam/chem/fr/dokumente/infoblatt-nmp.pdf.download.pdf/infoblatt-nmp-fr.pdf>)

6.4 Valeurs de références

6.4.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'est établie.

6.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2022/431

La directive (UE) 2022/431 du Parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit les VLEP contraignantes suivantes pour la 1-méthyl-2-pyrrolidone :

- VLEP-8h = 10 ppm soit 40 mg.m⁻³
- VLCT - 15min = 20 ppm soit 80 mg.m⁻³

Ces valeurs sont également assorties d'une mention « Peau » indiquant la possibilité d'absorption importante par voie cutanée.

6.5 Méthodes de mesure de la NMP dans l'air des lieux de travail

6.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 50 précise le détail des méthodes et protocoles de mesure de la concentration en NMP dans l'air des lieux de travail. Le détail en termes de support de prélèvement, traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné en Annexe 5.

Tableau 50 : Méthodes et protocoles de mesure de la concentration en NMP dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles			
N°	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
1	Prélèvement actif par barbotage Analyse par GC/FID ou GC/N-FID	MAK Air monitoring Methods, Vol. 1 (1984)	Acétone dans barboteurs	/	GC/FID ou GC/N-FID
2	Prélèvement par diffusion Désorption par solvant Analyse par GC	ISO 16200-2 (2000) MDHS 88 (1997)	Préleveur 3M à 28,8 cm ³ .min ⁻¹ avec membrane blanche de polypropylène	Désorption par solvant (généralement disulfure de carbone)	GC
3	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS	MétoPol M-149 (2015)	<i>Tube de charbon actif</i> (900 mg / 300 mg)	Dichlorométhane	GC/FID
		NIOSH 1302 (1988)	<i>Tube de charbon actif</i> (100 mg / 50 mg)	Solution (95% dichlorométhane - 5% de méthanol)	GC/FID ou GC/NPD
		OSHA PV2043 (1991)	<i>Tube de charbon actif</i> (100 mg / 50 mg)	Solution (95% dichlorométhane - 5% de méthanol)	GC/FID

Méthode		Protocoles			
N°	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
		MDHS 96 (2000)	<i>Tube de charbon actif</i> (100 mg / 50 mg)	Désorption par solvant (en général disulfure de carbone)	GC
		NF X 43-267(2014) MétroPol M-15 (2016)	<i>Résine XAD7®</i> (80mg/40mg)	Acétone (acétone:eau, 95:5)	GC/NPD
		DFG Method 1 (2014)	Gel de silice type ADS	Solution d'Hydroxyde de potassium à 2% dans méthanol	GC/NPD
		DFG Method 2 (2007)	Gel de silice type ADS	Solution d'Hydroxyde de potassium à 2% dans méthanol	GC/N-FID
		DFG Method 3 (2007)	Gel de silice (300 mg/ 150mg)	Méthanol	GC/MS

6.5.2 Évaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h et VLCT-15min de la NMP

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour le suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min de la NMP. Les évaluations sont décrites dans les paragraphes suivants.

Tableau 51 : Classement des méthodes pour la comparaison à la VLEP-8h et la VLCT-15min

N°	Méthode	Protocole	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15 min
1	Prélèvement actif par barbotage Analyse par GC/FID ou GC/N-FID	MAK Air monitoring Methods, Vol. 1 (1984)	3	3
2	Prélèvement par diffusion Désorption par solvant Analyse par GC	ISO 16200-2 (2000) MDHS 88 (1997)	3	3

N°	Méthode	Protocole	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15 min
3	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS	MétroPol M-149 (2015) NIOSH 1302 (1988) OSHA PV2043 (1991) MDHS 96 (2000) NF X 43-267(2014) MétroPol M-15 (2016) DFG Method 1 (2014) DFG Method 2 (2007) DFG Method 3 (2007)	3	3

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h et de la VLCT-15min de la NMP, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 4 – 80 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VLEP-8h) sur 8 heures
- 8 – 160 mg.m⁻³ (0,1 à 2 * VLCT-15 min) sur 15 minutes

Il est à noter que la faible tension de vapeur de la NMP de 39 Pa à 20°C et 133 Pa à 40°C impose qu'un prélèvement de la phase mixte (particulaire et vapeur) soit réalisé. Ainsi seules les méthodes prélevant la phase mixte peuvent être recommandées.

L'utilisation d'une méthode ne permettant de prélever que la phase vapeur conduirait à une sous-estimation de la concentration de NMP et ne permettrait donc pas de conclure au respect de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

6.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif par barbotage suivi d'une analyse par GC/FID ou GC/N-FID

La méthode 1 est décrite par 1 seul protocole : MAK Air monitoring Method, Vol. 1.

Cette méthode consiste en un prélèvement actif dans 2 barboteurs en série contenant 6 mL d'acétone suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID ou GC/N-FID).

En conclusion, la méthode 1 permet uniquement un prélèvement de la phase vapeur de la NMP, et non le prélèvement en phase mixte nécessaire compte-tenu de sa faible tension de vapeur.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

6.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support diffusif suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par GC

La méthode 2 est décrite par la norme ISO 16200-2 et le protocole MDHS 88.

Ces protocoles correspondent à un prélèvement passif sur badge diffusif contenant du charbon actif (dosimètre 3M ou dispositif Assay Technology) suivi d'une désorption par solvant

(disulfure de carbone) et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou un spectromètre de masse (GC/MS) ou tout autre type de détecteur adapté.

En conclusion, la méthode 2 permet uniquement un prélèvement de la phase vapeur de la NMP, et non le prélèvement en phase mixte nécessaire compte-tenu de sa faible tension de vapeur.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

6.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par GC

La méthode 3 est décrite par 9 protocoles.

Quatre protocoles correspondent à un prélèvement sur tube de charbon actif suivi d'une désorption solvant (majoritairement le dichlorométhane) et d'une analyse par GC/FID ou GC/NPD : MétroPol M-149, NIOSH 1302, OSHA PV2043 et MDHS 96.

Deux protocoles correspondent à un prélèvement actif sur résine XAD7 suivi d'une désorption à l'acétone et d'une analyse par GC/NPD : NF X 43-267 et MétroPol M-15.

Trois protocoles correspondent à un prélèvement actif sur gel de silice suivi d'une désorption solvant (Solution d'Hydroxyde de potassium à 2% dans méthanol ou méthanol) et d'une analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS.

En conclusion, la méthode 3 permet uniquement un prélèvement de la phase vapeur de la NMP, et non le prélèvement en phase mixte nécessaire compte-tenu de sa faible tension de vapeur.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

6.6 Conclusions et recommandations

Conclusions

Trois méthodes de mesure ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif par barbotage suivi d'une analyse par GC/FID ou GC/N-FID,
- Méthode n°2 : Prélèvement passif sur support diffusif suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par GC,
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par GC.

Aucune des méthodes identifiées ne répond aux critères d'évaluation de la méthodologie du GT Métrologie pour être classée en catégorie 1A, 1B ou 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et de la VLEP-8h.

Le GT Métrologie a classé en catégorie 3 l'ensemble des méthodes recensées car elles ne permettent pas d'évaluer l'exposition à la 1-méthyl-2-pyrrolidone sous forme de phase mixte.

Recommandations

Le GT ne recommande donc aucune méthode pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et de la VLEP-8h et conseille la mise au point et la validation d'une méthode de mesure permettant de prélever conjointement la fraction inhalable et les vapeurs de la substance aux fins de comparaison à la VLEP-8h et la VLCT-15 min de la directive européenne.

6.7 Bibliographie

Anses (2011). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail des substances listées par la directive européenne 2009/161/UE du 21 décembre 2009, à l'exception du phénol (Saisine n° 2010-SA-0275) - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Anses. 391p.

INRS (2020) – Fiche toxicologique n°213 – Nitrovenzène – 5^{ème} édition : décembre 2020. https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_213
https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_84§ion=generalites, consulté le 16/06/2022.

Protocoles de mesures (Date du recensement : septembre 2022) :

AFNOR NF X43-267 (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, Juin 2014.

DFG Method number 1. N-Alkyl-2-pyrrolidones (N-methyl-2-pyrrolidone, N-ethyl-2-pyrrolidone), vapeur. In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 2. (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527600418.am87250e1816a>, consulté le 16/06/2022).

DFG Method number 2. N-methyl-2-pyrrolidone. In The MAK-Collection Part III : Air Monitoring Methods, Vol. 12. 2011. (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527600418.am87250e0012a>, consulté le 16/06/2022).

DFG Method number 3. N-methyl-2-pyrrolidone. In The MAK-Collection Part III : Air Monitoring Methods, Vol. 12. 2011. (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527600418.am87250e0012b>, consulté le 16/06/2022).

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> , consulté le 16/06/2022)

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography, 24 p., consulté le 16/06/2022).

INRS MétroPol M-149. 2015. N-méthyl-2-pyrrolidone.
(https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_149,
consulté le 16/06/2022).

INRS MétroPol M-15. 2016. NMP.
(https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_15, consulté
le 16/06/2022).

ISO 16200-2 (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, Juin 2000, 34 p.

MAK Air Monitoring Methods, Vol. 1. N-Methyl-2-pyrrolidone. 1984.
(<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/3527600418.am87250e0001>, consulté le
16/06/2022).

7 Conclusions et recommandations du groupe de travail

Conclusions

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 5 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2022/431 au regard des valeurs établies a conduit aux conclusions suivantes :

- parmi les cinq méthodes de mesure du benzène dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées : deux sont classées en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h ;
- parmi les cinq méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées : deux sont classées en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- parmi les quatre méthodes de mesures du nickel et ses composés sous forme particulaire dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées : trois méthodes de mesures sont classées en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire des VLEP-8h pour la fraction inhalable et la fraction alvéolaire. La méthode de mesure du tétracarbonyle de nickel recensée et évaluée est classée en catégorie 1B pour le contrôle d'une VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³ ou de 0,05 mg.m⁻³. Toutefois, la question de l'applicabilité des VLEP-8h fixées dans la directive européenne pour cette substance se pose au regard de ses propriétés physico-chimiques.
- les quatre méthodes de mesure recensées et évaluées pour le nitrobenzène et les trois méthodes de mesure recensées et évaluées pour la 1-méthyl-2-pyrrolidone, sont classées en catégorie 3 car elles ne permettent pas d'évaluer l'exposition sous forme de phase mixte ou ne permettent pas de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.

Recommandations

Le tableau synthétique ci-après présente pour l'ensemble des substances les méthodes de mesures recommandées par le GT Métrologie en fonction de leur classement.

Concernant le benzène, le groupe de travail attire l'attention sur le fait que parmi les 2 méthodes partiellement validées recommandées, l'une des deux méthodes permet, en utilisant la désorption thermique, de s'affranchir de l'utilisation du CS₂ classé reprotoxique de catégorie 2 d'une part et contenant une quantité résiduelle de benzène pouvant induire un biais non négligeable même pour des indices de qualité de CS₂ "low in benzene" d'autre part.

Concernant les composés du nickel sous forme particulaire, les trois méthodes indicatives consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre/membrane, une digestion acide puis une analyse par AAS, ou par ICP-AES, ou par ICP-MS sont recommandées, sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable ou alvéolaire recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b).

Dans la mesure où il n'existe pas de méthodes de mesure adaptées au suivi de la VLEP-8h pour le nitrobenzène, ni de méthode pour le suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour la 1-méthyl-2-pyrrolidone, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure

permettant de prélever conjointement la fraction inhalable et les vapeurs pour chacune de ces substances.

Tableau 52 : Méthodes de mesure recommandées par le GT Métrologie

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Benzène	71-43-2	Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50 ou 300/600-700) Désorption CS ₂ Analyse par GC/MS ou FID	INRS MétroPol M-40 (2019) INSST MTA/MA-030 (1992) NIOSH 1501 (2003) OSHA 1005V2.1 (2020) OSHA 5000 (2021) IRSST 369 (2012) HSE MDHS 96 (2000) HSE MDHS 104 method 3 (2016) NF ISO 16200-1 (2001) DGUV 213-504 Verfahren 4 (2019) BGIA 6265 method 1 (2013) MAK DFG method 1 (1995) NF X43-267 (2014) NF EN 14662-2 (2005)	1B	NA	NA	Tube de charbon actif 100/50 mg : 100 mL.min ⁻¹ (8 h) ou 200 mL.min ⁻¹ (4 h); désorption 1 mL CS ₂ Tube de charbon actif 300/700 mg : 333 mL.min ⁻¹ (8h); désorption 2 mL CS ₂ Attention : utilisation de CS ₂ , solvant reprotoxique de catégorie 2
		Prélèvement actif sur tube désorbable thermiquement Désorption thermique Analyse par GC/MS ou FID	MAK DFG Solvent mixture 5 (2005) DGUV 213-504 Verfahren 3 (2019) BGIA 6265 method 2 (2019) NF EN ISO 16017-1 (2001) HSE MDHS 72 (1993) HSE MDHS104 method 1 (2016) NF EN 14662-1 (2005) NF ISO ISO 16000-6 (2021) EPA TO-1 (1984) EPA TO-2 (1999) EPA TO-17 (1999) INRS MétroPol M-338 (2016) NIOSH 2549 (1996)	1B	NA	NA	Tube Tenax TA : 13 mL.min ⁻¹ (8 h) Tube Chromosorb 106 : 25 mLmin ⁻¹ (8 h) Tube Carboxpack X 10 mL.min ⁻¹ (8 h)

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Acrylonitrile	107-13-1	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS	NIOSH 1604 (1994)	1B	3 (non recommandée)	3 (non recommandée)	Attention : utilisation de CS ₂ , solvant reprotoxique de catégorie 2
			OSHA ORG-37 (1982) IRSST 147-2 HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001)				
DGUV Information 213-501-03 (2021) BGI 505-1E (2004)	1B						
		Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	INRS MétroPol M-338 DGUV Information 213-501-04 (2021) HSE MDHS 72 (1993) NF EN ISO 16017-1 (2001)	1B	1B	1B	NA
Composés du nickel sous forme particulaire	7440-02-0	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS	DGUV Information 213-510-04 (2020) INSST MTA/MA 025/A16 (2016)	2	NA	NA	Prélèvement : Les dispositifs de prélèvement sont classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable ou alvéolaire, sous réserve d'utiliser un dispositif de prélèvement recommandé par l'expertise PSES (Anses, 2020b) Analyse : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B.
		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES	NIOSH 7302 (2014) NIOSH 7304 (2014) NIOSH 7306 (2015) OSHA ID-125G (2002) INSST MTA/MA 065/A16 (2016) MétroPol M 122 (INRS)	2	NA	NA	
		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS	IRSST MA 362 (2011) IRSST MA-394 (2018) OSHA 1006 (2005)	2	NA	NA	

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Composés du nickel : Tétracarbonyle de nickel	13463-39-3	Prélèvement actif sur tube adsorbant, extraction acide et analyse par AAS	NIOSH 6007 (1994)	1B	NA	NA	La question de l'applicabilité des VLEP-8h établies par la directive européenne (UE) 2022/431 se pose
Nitrobenzène	98-95-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					
1-Méthyl-2-pyrrolidone	872-50-4	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					
<p><i>En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes</i></p> <p><i>NA : non applicable</i></p>							

Date de validation du rapport d'expertise collective par le groupe de travail : 9 mai 2023

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du benzène dans l'air des lieux de travail

Annexe 1.1 : Méthode A - Prélèvement actif sur tube charbon actif, désorption solvant CS₂ puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID ou spectrométrie de masse

Tableau 53 : Paramètres descriptifs de la méthode A - Benzène

Description		Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS ₂ , chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles		INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 5000, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200- 1	DGUV 213-504, BGIA 6265 method 1, MAK DFG method 1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	
	Système de prélèvement	Tube charbon actif 100/50 mg dit « type NIOSH »	Tube charbon actif Dräger type B, 300/600-700 mg
	Débit	NIOSH 1501 : 10 à 200 mL.min ⁻¹ OSHA 1005 & 5000 : 50 mL.min ⁻¹ INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, IRSST 369 : 200 mL.min ⁻¹ NF ISO 16200-1 : < à 200 mL.min ⁻¹	DGUV 213-504, BIA 6265 : 20 L .h ⁻¹ soit 333,3 L.min ⁻¹ MAK DFG Method 1 : 24 L.h ⁻¹ soit 400 mL.min ⁻¹
	Volume	INSST MTA/MA-030 : 5 L en forte copollution de COV NIOSH 1005 : 5 à 30 L max HSE MDHS 104 : 10 L NF ISO 16200-1 : 10 L max OSHA 1005 & 5000, IRSST 369 : 12 L INRS MétroPol M-40 : 96L	DGUV 213-504, BIA 6265: 40 L - 160 L possible MAK DFG Method 1 : 192 L
	Durée recommandée	INSST MTA/MA-30 : 25 min NF ISO 16200-1 : 50 min max. HSE MDHS 104 : 50 à 500 min IRSST 369 : 60 min OSHA 1005 & 5000 : 240 à 600 min INRS MétroPol M-40, NIOSH 1501 : 480 min	DGUV 213-504 : 120 min BIA 6265 : 120 min prolongeable à 480 min MAK DFG Method 1 : 480 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CS ₂ : INRS MétroPol M-40 4 mL, tous les autres protocoles 1 mL.	Désorption CS ₂ : DGUV 213-504 - 2 mL, BIA 6265 - 5 mL, MAK DFG Method 1 - 10 mL.

Description		Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS₂, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse
Protocoles		INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 5000, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200- 1 DGUV 213-504, BGIA 6265 method 1, MAK DFG method 1
	Technique d'analyse	Chromatographie gazeuse avec détection FID ou spectrométrie de masse
	Paramètres analytiques	<p>INRS MétroPol M-40 : Colonne polaire, 220 °C, 1 µL inj., détection masse</p> <p>INSST MTA/MA-030 : Colonne acier 6,1 m x 3,17 mm, 10% FFAP Chromosorb W AW DMCS 80/100, 100 °C, 1 à 5 µL inj. Détection FID</p> <p>NIOSH 1501 : Colonne capillaire 30 m x 0,32 mm, 100% PEG, 40 à 230 °C, 1 µL inj., détection FID</p> <p>OSHA 1005 : Colonne DB-1, 60 m x 0,32 mm, 60 °C à 220 °C, 1 µL inj., détection FID</p> <p>IRSST 369 : Colonne DB1-MS, 40 m x 0,18 mm ID, 35 à 200 °C, 0,2 µL inj., détection masse</p> <p>HSE MDHS 96 : Colonne 50 m x 0,22 mm, BP-1 à BP-10, 50 à 200 °C, 1 à 5 µL inj., détection FID</p> <p>HSE MDHS 104 : Colonne 50 m, 0,25 mm 100% diméthylpolysiloxane, 50 à 250 °C, 1 µL inj., détection FID, MS</p> <p>NF ISO 16200-1 : Colonne 50 m x 0,22 mm BP-1 à BP-10, 50 à 200 °C, 1 à 5 µL inj., détection FID ou masse</p> <p>DGUV 213-504 : Colonne 60 m x 0,25 mm, ZB-624, 50 à 180 °C, 1 µL inj., détection masse</p> <p>BGIA 6265 : Colonne 60 m x 0,25 mm HP-5 et HP-Innowax, 50 à 180 °C, 1 µL inj., détection FID</p> <p>MAK DFG Method 1 : Colonne 30 m x 0,32 mm, DB-5, 35 à 110 °C, 3 µL inj., détection FID</p>

Tableau 54 : Données de validation de la méthode A - Benzène

Description	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS ₂ , chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles	INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 500, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200-1	DGUV 213-504, BGIA 6255 method 1, MAK DFG method 1
Domaine de validation	<p>INRS MétroPol M-040 : 10 à 670 µg par tube, pour 8 h : 0,11 à 6,98 mg.m⁻³. Dopage par transfert gazeux au débit de 0,2 L.min⁻¹, 48 L (4h) à 0,21 mg.m⁻³ et 96 L (8h) à 6,98 mg.m⁻³.</p> <p>MTA/MA-030 : 3 à 65,08 mg.m⁻³ atmosphère avec toluène, éthylbenzène, p-xylène et triméthylbenzène pour une concentration totale de 3,035 g.m⁻³; 3 à 164,6 mg.m⁻³ dans une atmosphère de benzène et 82 % HR.</p> <p>NIOSH 1501 : 42 à 165 mg.m⁻³ @ 5 L soit 7 à 27,5 mg.m⁻³ pour 30 L (table 3, range at vol-min). 0,13 à 11,7 mg.m⁻³ (table 4, measurement range).</p> <p>OSHA 1005 & 5000 : 0,32 à 72,8 mg.m⁻³ @ 12 L, 240 min @ 0,05 L.min⁻¹, génération d'atmosphères à 80 % HR, 22 °C,</p> <p>IRSST 369 : Entre 25 et 100% de la TWAEV de 3mg.m⁻³ @ 12 L, 0,75 à 3 mg.m⁻³. Working range de la limite de quantification à la capacité du tube, 2 à 90 µg sur le tube soit 0,17 à 7,5 mg.m⁻³ @ 12 L.</p>	<p>DGUV 213-504-4 : gamme de mesures couvrant 0,004 à 4,2 mg.m⁻³ @ 40 L prélevés. Les données de validation sont obtenues par dopage seringue directement sur le tube.</p> <p>MAK DFG Method 1 : de 0,495 à 5,82 mg.m⁻³, sans précision de la durée de l'exposition et du volume prélevé. La validation a été réalisée lors d'un circuit d'inter-comparaison organisé par le VITO (B).</p> <p>BIA 6265 : 0,1 à 15 mg.m⁻³, à priori sur 40 L prélevés sur 2 heures. Le prélèvement peut être prolongé pour couvrir 8 heures sans évoquer un changement de débit. Dans ce cadre, le domaine couvre 0,025 à 3,75 mg.m⁻³ @160 L.</p>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	<p>INRS MétroPol M-40 : Dopage liquide puis prélèvement de 48 L d'air, 6 essais par niveau, 0,2, 0,26, 1 et 7 mg.m⁻³, taux de recouvrement entre 94,2 et 100,3%.</p> <p>INSST MTA/MA-30 : Dopage liquide, conservation une nuit à 4 °C, 2 concentrations 18,1 et 281,7 µg, taux moyen 100,7 et 97,6%.</p> <p>NIOSH 1501 : Dopage liquide, concentrations 5 LQ et 325 µg.m⁻³, taux notifié comme acceptable, sans plus de précision.</p> <p>OSHA 1005 & 5000 : Dopage liquide à 7 niveaux entre 0,13 et 79,1 µg, soit 0,01 à 6,6 mg.m⁻³ @ 12 L, taux moyen 97%.</p> <p>IRSST 369 : 30 tubes dopés avec solutions de concentrations étagées entre 25 à 100% de la VL de 3 mg.m⁻³, taux de récupération moyen 99,3%.</p> <p>HSE MDHS 104 : 100% si concentration nulle dans la seconde page.</p>	<p>DGUV 213-514 : Dopage liquide avec solution étalon diluée, 4 niveaux étagés entre 0,004 et 2 mg.m⁻³ @ 40L. Taux compris entre 98 et 105 %.</p> <p>MAK DFG Method 1 : Dopage liquide avec 2 dépôts 20 et 100 µg représentant 0,1 et 0,52 mg.m⁻³ @ 192L., taux de 98%.</p> <p>BIA 6265 : Pour des concentrations entre 0,1 et 15 mg.m⁻³ @ 40 L, taux de 88% sans précision sur les conditions de l'essai.</p>

Description	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS ₂ , chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles	INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 500, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200-1	DGUV 213-504, BGIA 6255 method 1, MAK DFG method 1
Capacité / Volume de claquage	<p>HSE MDHS 104 : Contrôle à posteriori, vérification de la concentration nulle dans la seconde plage.</p> <p>INRS MétroPol M-40 : Aucun claquage à 670 µg sur le tube soit 7 mg.m⁻³ @ 96 L. Les essais de claquage effectués par transfert gazeux au débit de 0,2 L.min⁻¹ @ 96 L (8h).</p> <p>INSST MTA/MA-30 : Détermination avec des atmosphères contrôlées à 82 % HR. Plusieurs cas de figure : Le plus favorable, seul le benzène est généré à 164,58 mg.m⁻³, le claquage survient après 41 L @ 0,2 L.min⁻¹ (soit 200 min de prélèvement), capacité de 6,75 mg. Le moins favorable, le benzène est généré à 65,08 mg.m⁻³ avec toluène, éthylbenzène, p-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène, concentration totale en VOC 3,035 g.m⁻³. Le claquage survient après 7 L @ 0,25 L.min⁻¹, 28 min.</p> <p>NIOSH 1501 : Pas de claquage pour une atmosphère à 149 mg.m⁻³ et 45 L prélevés à un débit < 0,2 L.min⁻¹, capacité minimale >6,70 mg.</p> <p>OSHA 1005 & 5000 : Prélèvement à 0,05 L.min⁻¹ atmosphère à 22 °C et 80 % HR renfermant 72,8 mg.m⁻³ de benzène. Pas de claquage à 30 L prélevés, capacité > 2,18 mg.</p> <p>IRSST 369 : Prélèvement de 12 L, 0,2 L.min⁻¹, pour une atmosphère à 7,5 mg.m⁻³, capacité > 0,09 mg.</p>	<p>DGUV 213-504 : Prélèvement de 40 L, 0,33 L.min⁻¹, atmosphère à 4,2 mg.m⁻³, pas de claquage, capacité > 0,105 mg.</p> <p>MAK DFG Method 1 : Essais inter-laboratoires menés par le VITO à 1,79 ppm, soit 5,82 mg.m⁻³. Pas de claquage, aucune indication sur la durée de l'essai et le volume prélevé.</p> <p>BIA 6265 : Pas de claquage observé pour un prélèvement de 40 L, 0,33 L.min⁻¹, atmosphère à 15 mg.m⁻³, pas de claquage, capacité >0,375 mg.</p>
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	INRS MétroPol M-40 vérifie la linéarité de la réponse du benzène dans le CS ₂ avec la détection par spectrométrie de masse de la LQ à 1000 µg sur le tube. MAK DFG Method 1 vérifie la linéarité de la réponse FID entre 10 et 10000 µg.L ⁻¹ . Les autres protocoles, hormis ceux généraux aux VOC et les normes de procédures, indiquent une réponse linéaire du détecteur sur le domaine étudié.	

Description	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS ₂ , chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles	INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 500, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200-1	DGUV 213-504, BGIA 6255 method 1, MAK DFG method 1
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	<p>INRS MétroPol M-40 : Taux moyens de récupération après 8 j. à T_{amb}, 3 essais à 14,5 µg par tube, 0,151 mg.m⁻³ @ 96 L et 3 essais à 670 µg par tube, 6,98 mg.m⁻³ @ 96 L, respectivement 95,4 % et 90,5 %. Taux pour des tubes chargés aux mêmes concentrations et conservés 8 j. à T_{amb} suivie de 22 j. à 4 °C, respectivement de 94,0 et 99,3 %.</p> <p>INSST MTA/MA-30 : Concentrations entre 65,6 et 68,5 mg.m⁻³ @ 5 L, taux de récupération de 102,9 % pour 7 j. à T_{amb}. En milieu réfrigéré, 98,6 % pour 7 j., 99,9 % pour 14 j. et 101,3 % pour 21 j.</p> <p>NIOSH 1501 : Conservation mentionnée comme « acceptable » après 30 j. à 5 °C.</p> <p>OSHA 1005 & 5000 : Conservation étudiée avec génération d'une atmosphère à 80 % HR, 22 °C, à la concentration de 3,25 mg.m⁻³. 33 tubes prélevés, 3 analysés à T₀, 15 tubes conservés à 22 °C et analysés par 3 à T+5j, T+8j, T+12j, T+15 j et T+19j. ; les 15 autres tubes conservés à 4 °C et analysés selon les mêmes modalités. Taux de récupération à T_{amb} varient entre 96,8 et 100,4 % ; à 4 °C, entre 97,7 et 100,4 %.</p> <p>DGUV 213-504 : Les tubes peuvent être conservés 7 j. à T_{amb}. Aucune donnée chiffrée appuie cette affirmation.</p>	

Description	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS ₂ , chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles	INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 500, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200-1	DGUV 213-504, BGIA 6255 method 1, MAK DFG method 1
Conditions environnementales	<p>INSST MTA/MA-30 : Influence sur la capacité de piégeage de l'humidité et de la présence de copolluants L'humidité réduit de 30 % la capacité de piégeage dans les atmosphères très chargées. Pour une atmosphère renfermant 65,08 mg.m⁻³ de benzène et 3,035 g.m⁻³ d'autres composés aromatiques, le volume de claquage est de 10,6 L à 10 % HR et 7,0 L à 82 % HR. L'influence de la copollution est majeure, la capacité est de 41 L pour une atmosphère à 82 % HR renfermant uniquement 164,6 mg.m⁻³ de benzène, 7,0 L pour une atmosphère à 82 % HR, renfermant 65,08 mg.m⁻³ de benzène associé avec 2970 mg.m⁻³ d'autres aromatiques.</p> <p>NIOSH 1501 : Le volume de prélèvement doit être réduit en présence d'humidité et d'autres copolluants.</p> <p>OSHA 1005 : Une atmosphère polluée par une concentration en benzène de 31,9 mg.m⁻³ et une concentration d'essence de 890 mg.m⁻³ sous 80 % HR et à 22 °C a été prélevée sur 3 tubes, 240 minutes @ 50 mL.min⁻¹. Les concentrations retrouvées sur les tubes représentent 99,8 %, 100,1 % et 98,9 % de la valeur théorique, aucune trace de benzène n'est détectée dans la seconde plage du tube alors que 5,25 % de la concentration en essence est retrouvée.</p>	BIA 6265 : L'humidité, à 80 % HR, n'a pas d'influence sur la qualité du prélèvement.
Sélectivité / Interférences	Les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. L'influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates et l'utilisation d'une colonne chromatographique de polarité adaptée à la séparation désirée ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.	
Spéciation	Oui	Oui

Description		Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant du charbon actif, désorption CS₂, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles		INRS MétroPol M-40, INSST MTA/MA-030, NIOSH 1501, OSHA 1005 & 500, IRSST 369, HSE MDHS 96 & 104, NF ISO 16200-1	DGUV 213-504, BGIA 6255 method 1, MAK DFG method 1
Conditions de détermination de la VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	<p>NIOSH 1501 : Biais de -0,4 ; Incertitude élargie de 0,059, précision de ± 11,4%.</p> <p>OSHA 1005 & 5000 : Incertitude élargie pour un prélèvement d'une atmosphère à 3,84 mg.m⁻³, conservé 19 j. à T_{amb}, est de ± 9,94 % incluant 5 % de variabilité de la pompe.</p> <p>IRSST 369 : Pour 30 prélèvements réalisés à 5 à 7 niveaux entre 0,75 et 3 mg.m⁻³, reproductibilité analytique 1 %, répétabilité 2,0 %, précision 97,3 %, incertitude analytique 3,6 % et incertitude globale incluant 5 % de variabilité de la pompe, 12 %.</p>	<p>MAK DFG Method 1 : Valeurs d'incertitudes analytiques, déviation standard 5,6%, variation moyenne 12,5 %. Des valeurs de précisions (accuracy) sont données suite à la participation à des circuits d'inter-comparaison du VITO, 97,1 à 101,2 % pour des concentrations de 0,5 à 5,4 mg.m⁻³.</p> <p>BIA 6265 : Incertitude élargie selon EN 482, 18,1 et 17,7 % pour 0,1 et 13 mg.m⁻³.</p>
	Limite de détection	<p>NIOSH 1501 : LD = 0,5 µg sur le tube</p> <p>OSHA 1005 : LD = 38 ng sur le tube</p> <p>OSHA 5000 : LD = 0,499 µg sur le tube</p> <p>IRSST 369 : LD = 0,5 µg sur le tube</p>	<p>MAK DFG Method 1: LD = 0,03 mg.m⁻³, désorption 10 mL.</p>
	Limite de quantification	<p>HSE MDHS 104 : VOC 0,1 ppm 120 à 480 L.</p> <p>NF ISO 16200-1 : la limite inférieure d'applicabilité de 1 mg.m⁻³ @ 10 L, sans précision du composé concerné.</p> <p>INRS MétroPol M-40 : LQ = 1,6 µg sur le tube soit 0,017 mg.m⁻³ @ 96 L.</p> <p>INSST MTA/MA-30 : Limite inférieure du domaine recommandé de 3 mg.m⁻³ @ 5 L soit 15 µg tube.</p> <p>NIOSH 1501 : LQ de 0,5 x 3,3 = 1,65 µg @ 30 L, soit 0,055 mg.m⁻³.</p> <p>OSHA 1005 : LQ = 127 ng soit pour 12 L prélevés, 0,011 et 0,004 mg.m⁻³ @ 30 L.</p> <p>OSHA 5000 : LQ de 0,499 x 3,3 = 1,65 µg 0,14 et 0,055 mg.m⁻³ @ 12 et 30 L.</p> <p>IRSST 369 : LQ = 0,5 x 3,3 = 1,65 µg @ 12 L 0,14 mg.m⁻³.</p>	<p>DGUV 213-504-4 : LQ = 0,16 µg d sur le tube soit 0,004 mg.m⁻³ @ 40 L, désorption 2 mL de CS₂.</p> <p>MAK DFG Method 1: LQ de 0,03 x 3,3 = 0,1 mg.m⁻³ @ 192 L.</p> <p>BIA 6265 : LQ = 0,1 mg.m⁻³ @ 40 L, 0,025 mg.m⁻³ @ 160 L, désorption 5 mL.</p>

Annexe 1.2 : Méthode C - Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID ou spectrométrie de masse.

Tableau 55: Paramètres descriptifs de la méthode C - Benzène

Description		Prélèvement passif par diffusion sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ou MS
Protocoles		HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000), INRS MétroPol M-243 (2015), INRS MétroPol M-237 (2016), OSHA 1005 (2020)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif
	Système de prélèvement	Badges GABIE, 3M 3520, SKC 575-002
	Protocoles	GABIE : INRS MétroPol M-237 & M-243 3M 3520 : OSHA 1005, HSE MDHS 88, ISO 16200-2 SKC 575-002 : OSHA 1005
	Débit	GABIE : 43,9 mL.min ⁻¹ à 25 °C sous 1 atm, 3M 3520 : 34,6 mL.min ⁻¹ à 25 °C sous 1 atm, OSHA 1005 - 35,5 mL.min ⁻¹ , HSE MDHS 88, NF ISO 1600-2 SKC 575-002 : 17,05 mL.min ⁻¹ OSHA 1005
	Volume	GABIE : testé jusqu'à 24 L, 3M 3520 : 8,3 L, testé jusqu'à 20,7 L, OSHA 1005 - 17 L HSE MDHS 88 et ISO 16200-2. SKC 575-002 : 4,08 L testé jusqu'à 10,2 L OSHA 1005.
	Durée recommandée	GABIE : 480 min, testé jusqu'à 547 min, 3M 3520 : 10 & 240 min, testé jusqu'à 600 min OSHA 1005 – 480 min HSE MDHS 88 & ISO 16200-2. SKC 575-002 : 10 & 240 min, testé jusqu'à 480 min, OSHA 1005.
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CS ₂ : GABIE : 2 à 5 mL 3M 3520 et SKC 575-002 : 2 mL
	Technique d'analyse	Chromatographie gazeuse avec détection FID ou spectrométrie de masse
	Paramètres analytiques	INRS MétroPol M-237 : Colonne polaire, détection FID INRS MétroPol M-243 : Colonne apolaire, 30 m x 0,25 mm, 100 °C, 1 µL inj., détection masse, ion dos. m/z 78, ref. 1 m/z 52, ref. 2 m/z 63 OSHA 1005 : Colonne DB-1, 60 m x 0,32 mm, 60 °C à 220 °C, 1 µL inj., détection FID HSE MDHS 88 : Colonne 50 m x 0,22 mm, BP-1 à BP-10, 50 à 200 °C, 1 à 5 µL inj., détection FID ISO 16200-2 : Colonne 50 m x 0,22 mm BP-1 à BP-10, 50 à 200 °C, 1 à 5 µL inj., détection FID ou masse.

Tableau 56 : Données de validation de la méthode C - Benzène

Description	Prélèvement passif par diffusion sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ou MS
Protocoles	HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000), INRS MétroPol M-243 (2015), INRS MétroPol M-237 (2016), OSHA 1005 (2020)
Domaine de validation	GABIE : à partir des éléments figurant dans la ND 2076, débit de diffusion validé entre 1,6 et 16 mg.m ⁻³ durées d'exposition 1 et 6 heures, soit 1,2 à 12 mg.m ⁻³ @ 8 h. Circuit d'inter-comparaison GABIE vs 3M 3500 et prélèvement actif sur tubes charbon actif réalisé avec des générations de 6,4 et 31,9 mg.m ⁻³ @ 7 h, équivalents à 5,6 à 27,9 mg.m ⁻³ @ 8 h. SKC 575-002 & 3M 3520 : Dans le protocole OSHA 1005 la plus faible génération de benzène est réalisée à la concentration de 3,25 mg.m ⁻³ , la plus forte à 73,4 mg.m ⁻³ @ 22 °C sous 80 % HR, exposition de 4 h, soit 1,63 à 37,4 mg.m ⁻³ @ 8 h.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / Taux récupération analytique	SKC 575-002 et 3M 3520 : OSHA 1005 par dopage liquide de 4 badges sur six niveaux de concentration compris entre la LQ et 24,6 mg par support pour le badge SKC 575-002 et 54,5 pour 3M 3520, ce qui 3 mg.m ⁻³ @ 8 h, désorption 2 mL de CS ₂ , efficacité > 93 % pour SKC 575-002 et 97 % pour le 3M 3520. Les données d'efficacité de désorption du charbon actif contenu dans les autres badges par le CS ₂ ne sont pas renseignées par les autres protocoles, mais cette efficacité est prise en compte dans le calcul du débit de diffusion du benzène dans les badges considérés. GABIE est désorbé avec 2 à 5 mL de CS ₂ .
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Les badges GABIE, SKC 575-002 répondent aux exigences de l'EN 838, niveau de validation A. Le 3M 3520 au niveau B.
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	GABIE : pas d'influence de la durée d'exposition, de la concentration entre 1,6 et 16 mg.m ⁻³ , de la vitesse d'air entre 0,2 et 0,6 m.s ⁻¹ et la présence de copolluants issus d'une essence à 150 ppm. SKC 575-002 : baisse du débit de 10,0 % et 9,2 % entre 15 ^{ième} et 480 ^{ième} min pour 7,5 et 75 mg.m ⁻³ , 3M 3520 : 3,0 et 9,5 % dans les mêmes conditions.
Rétrodiffusion	GABIE : après exposition 30 min @ 16 mg.m ⁻³ suivie de 450 min @ 0 mg.m ⁻³ , rétrodiffusion < 2 %. OSHA 1005 : Rétrodiffusion des badges SKC 575-002 et 3M 3520, détermination du taux de récupération après exposition au benzène de 2 sets de badges à 80 % HR et 22,2 °C, 1 h. Un des sets et ensuite été exposé 3 h à la même atmosphère mais non polluée. La charge sur le badge est de 75,3 µg de benzène, la rétrodiffusion est inférieure au pourcent.
Capacité / Volume de claquage	GABIE : Le débit est validé à 16 mg.m ⁻³ @ 6 h 0,25 mg sur le support. La concentration la plus forte générée pour le circuit d'inter-comparaison décrit dans la ND 2076 est de 32 mg.m ⁻³ pour 420 minutes soit 0,59 mg par support. SKC 575-002 & 3M 3520 : pour OSHA 1005, exposition de plus de 10 h à 73,4 mg.m ⁻³ , capacité respectivement supérieure à 748 et 1524 µg de benzène.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	INRS MétroPol M-40 : linéarité de la réponse du benzène dans le CS ₂ , détection par spectrométrie de masse, LQ à 1000 µg sur le tube. MAK DFG Method 1 : linéarité de la réponse FID entre 10 et 10000 µg.L ⁻¹ . Les autres protocoles, hormis ceux généraux aux VOC et les normes de procédures, indiquent une réponse linéaire du détecteur sur le domaine étudié.
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	GABIE : obturé à l'abri de sources de solvants, à 5 °C, pertes négligeables à 21 j. SKC 575-002 chargé à 3,25 mg.m ⁻³ @ 22 °C sous 80 % HR perte maximale de 4,2 % à T _{amb} à 19 j (n=3) et de 2,5 % à 4 °C (n=3). Même essai avec 3M 3520, pertes de 4,5 et 2,7 %. L'ISO 16200-2 et HSE MDHS 88 préconisent pour les COV un stockage dans un environnement réfrigéré.
Conditions environnementales	GABIE : ND 2076 indique pas ou peu de sensibilité à T °C, % HR, à la vitesse d'air de 0,1 à 0,6 m.s ⁻¹ et 150 ppm de copolluants issus d'une essence, variation maximum mesurée < 2%. SKC 575-002 et 3M 3520 : OSHA 1005, essais à 10 et 80 % HR et 22,2 °C, en présence d'une essence, moins de 1 %

Description		Prélèvement passif par diffusion sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ou MS
Protocoles		HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000), INRS MétroPol M-243 (2015), INRS MétroPol M-237 (2016), OSHA 1005 (2020)
		de variation du débit. Le calcul du débit prend en compte la pression atmosphérique et T °C. L'ISO 16200-2 et HSE MDHS 88 indiquent pour 3M 3520, aucune variation significative pour des vitesses d'air supérieures à 0,1 m.s ⁻¹ , mais une influence de T °C sur le débit de 2,5 % par °C et qu'une forte humidité peut influencer l'efficacité du préleveur lorsqu'il renferme du charbon actif.
Sélectivité / Interférences		Les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. L'influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates et l'utilisation d'une colonne chromatographique de polarité adaptée à la séparation désirée ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de la VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	GABIE : ND 2076, incertitude globale relative de 6,8%. OSHA 1005, incertitude globale élargie (precision of overall procedure) à 3,9 mg.m ⁻³ avec et sans correction de température et de pression et à 19 j de conservation : SKC 575-002, 17,2 % avec corrections de température et de pression, 23,6 % sans correction, 3M 3520, respectivement de 12,6 et 20,6 %.
	Limite de détection	SKC 575-002 : OSHA 1005, LD = 41 ng, désorption 2 mL de CS ₂ et détection FID. 3M 3520: OSHA 1005, LD = 49 ng, désorption 2 mL de CS ₂ et détection FID.
	Limite de quantification	GABIE : LQ = 0,5 µg soit 23,7 µg.m ⁻³ @ 8 h, désorption 2 mL de CS ₂ et détection MS. Pas de précision sur la LQ en détection FID. SKC 575-002, OSHA 1005, LQ = 180 soit 22,1 µg.m ⁻³ @ 8 h, désorption 2 mL de CS ₂ et détection FID. 3M 3520, OSHA 1005, LQ = 136 soit 8,2 µg.m ⁻³ @ 8 h, désorption 2 mL de CS ₂ et détection FID.

Annexe 1.3 : Méthode D - Prélèvement actif sur tube désorbable thermiquement, désorption thermique puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID ou spectrométrie de masse.

Tableau 57 : Paramètres descriptifs de la méthode D - Benzène

Description		Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant une ou plusieurs phases granulaires adsorbantes désorbables thermiquement, désorption thermique, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles		Air des lieux de travail : HSE MDHS 72 (1993), NF EN ISO 16017-1 (2001), HSE MDHS 104 method 1 (2016), MAK DFG Solvent mixture 5 (1997), DGVU 213-504 – Verfahren 3 (2019), BGIA 6265 method 2 (2019), INRS MétroPol M-338 (2016), NIOSH 2549 (1996) Air intérieur/air ambiant : NF EN 14662-1 (2005), NF ISO 16000-6 (2021), EPA TO-1 (1984), EPA TO-2 (1999), EPA TO-17 (1999)	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	
	Système de prélèvement	Tube acier, 89 mm, Ø _{ext.} 6,3 mm, Ø _{int} 5 mm ou verre, 89 mm, Ø _{ext.} 6,3 mm, Ø _{int} 4 mm	
		Phase Tenax TA, 220-230 mg, 60/80 mesh	Phase Chromosorb 106, 200-300 mg, 20/80 mesh
	Protocoles	MAK DFG Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1, NF ISO 16000-6, NF EN 14662-1, HSE MDHS 72 & 104, EPA TO-1 & TO-17.	MAK DFG Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1, NF EN 14662-1, HSE MDHS 72 & 104, EPA TO-17.
	Débit	MAK DFG Solvent mixture 5 : 1 à 4 mL.min ⁻¹ NF EN ISO 16017-1 : 5 à 500 mL.min ⁻¹ HSE MDHS 72, NF ISO 16000-6 : <200 mL.min ⁻¹ , optimum 50	
	Volume	MAK DGF Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1, EPA TO-1 : < 6,25 L	MAK DGF Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1 : < 26,5 L EPA TO-1 : < 28 L
	Durée recommandée	MAK DGF Solvent mixture 5 : < 1562 min :	MAK DGF Solvent mixture 5 : < 6625 min
Analyse	T °C de désorption	MAK DGF Solvent mixture 5 : 250 °C NF EN ISO 16017-1 : 250 à 350 °C EPA TO-1 : 120 °C	EPA TO-1 : 160 °C NF EN ISO 16017-1 : 250 à 350 °C
	Technique d'analyse	Chromatographie gazeuse avec détection FID ou spectrométrie de masse	
	Paramètres analytiques	MAK DGF Solvent mixture 5 : Colonne capillaire (ex. DB-Wax) 30 m, 0,5 µm, 0,23 ou 0,32 mm. He, gradient 50 à 200 °C, FID. NF EN ISO 16017-1 & NF EN 14662-1 : Colonne 50 m, 0,22 mm, 1 à 5 µm. Gradient 50 à 250 °C, FID ou MS NF ISO 16000-6 : Colonne 30 à 60 m, 0,25 à 0,32 mm, 0,25 à 0,5 µm. Programmation T °C, FID ou MS HSE MDHS 72 : Colonne 50 m, 0,22 mm (ex. BP-1), gradient 50 à 250 °C, FID HSE MDHS 104 : Colonne 50 m, 0,25 mm, 0,5 à 1 µm, non polaire, gradient 50 à 250 °C, FID ou MS EPA TO-1 : Colonne 50 m, 0,3 mm, non polaire, gradient 30 à 200 °C, MS EPA TO-17 : Colonne non ou peu polaires, 0,25 à 0,53 mm, -50 à 200 °C, MS (EPA TO-15)	

Tableau 58 : Données de validation de la méthode D - Benzène

Description	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant une ou plusieurs phases granulaires adsorbantes désorbables thermiquement, désorption thermique, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles	Air des lieux de travail : HSE MDHS 72 (1993), NF EN ISO 16017-1 (2001), HSE MDHS 104 method 1 (2016), MAK DFG Solvent mixture 5 (1997), DGUV 213-504 – Verfahren 3 (2019), BGIA 6265 method 2 (2019), INRS MétroPol M-338 (2016), NIOSH 2549 (1996) Air intérieur/air ambiant : NF EN 14662-1 (2005), NF ISO 16000-6 (2021), EPA TO-1 (1984), EPA TO-2 (1999), EPA TO-17 (1999)	
Phase adsorbante	Tenax TA	Chromosorb 106
Domaine de validation	MAK DFG Solvent mixture 5 : 2 à 15 mg.m ⁻³ @ 1 à 4 mL.min ⁻¹ , 0,96 à 7,2 µg piégés sur le tube pour 0,48 L prélevés et 3,84 à 28,8 µg pour 1,92 L. En prenant la plus faible masse prélevée et la plus forte pour un prélèvement à 4 mL.min ⁻¹ @ 8h, le domaine couvre 0,5 à 15 mg.m ⁻³ .	MAK DFG Solvent mixture 5 : le Chromosorb 106 peut être utilisé en remplacement du Tenax TA dès lors que le volume de prélèvement de sécurité vis-à-vis de la substance à doser est défini.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	MAK DFG Solvent mixture 5 : Efficacité considérée supérieure à 99 % pour des dopages gazeux (100 ou 200 mL) aux concentrations de 2 et 15 mg.m ⁻³ . HSE MDHS 72, NF EN ISO 16017-1 : Les réglages des paramètres de la désorption thermique doivent garantir une efficacité supérieure à 95 %.	HSE MDHS 104, NF EN 14662-1 : 82,7 à 105,9 % pour dopage liquide sur le tube de 80 et 200 ng de benzène. HSE MDHS 72, NF EN ISO 16017-1 : Les réglages des paramètres de la désorption thermique doivent garantir une efficacité supérieure à 95 %.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NA	
Rétrodiffusion	NA	
Capacité / Volume de claquage	MAK DFG Solvent mixture 5, NF EN ISO 16017-1, NF ISO 16000-1, NF EN 14662-1, HSE MDHS 72 & 104 : SSV 6,25 L pour 200 mg d'adsorbant, à 20 °C, environ 625 µg sur le tube. EPA TO-1: SSV 2,5 L à 35 °C.	MAK DFG Solvent mixture 5, HSE MDHS 72 & 104 : SSV 26,5 L pour 300 mg à 20 °C, environ 2650 µg sur le tube, NF EN ISO 16017-1, NF EN 14662-1 : SSV 28 L.

Description		Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant une ou plusieurs phases granulaires adsorbantes désorbables thermiquement, désorption thermique, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles		Air des lieux de travail : HSE MDHS 72 (1993), NF EN ISO 16017-1 (2001), HSE MDHS 104 method 1 (2016), MAK DFG Solvent mixture 5 (1997), DGVU 213-504 – Verfahren 3 (2019), BGIA 6265 method 2 (2019), INRS MétroPol M-338 (2016), NIOSH 2549 (1996) Air intérieur/air ambiant : NF EN 14662-1 (2005), NF ISO 16000-6 (2021), EPA TO-1 (1984), EPA TO-2 (1999), EPA TO-17 (1999)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		MAK DFG Solvent mixture 5 : la linéarité de la réponse de la détection par FID est vérifiée mais avec 5 autres COV que le benzène pour la. La calibration est réalisée par dopage gazeux ou liquide de l'étalon à plusieurs niveaux de concentration entre 0,1 et 2 fois la valeur limite considérée à la parution du protocole. NF EN ISO 16017-1 et NF ISO 16000-6 : préconisation de la détection FID et/ou MS avec dopage par transfert gazeux ou liquide, l'étalon en solution dans le méthanol. La linéarité est à vérifier lors de l'étalonnage.	
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		MAK DFG Solvent mixture 5 : 12 j à T _{amb} , NF EN ISO 16017-1 & NF ISO 16000-6 : 5 mois à T _{amb} HSE MDHS 104 : 98,7 % et 98,6 % de récupération après 5 et 11 mois à la T _{amb} , 10 ng/tube EPA TO-1 : stockage recommandé à -20 °C	MAK DFG Solvent mixture 5 : 12 j à T _{amb} NF EN ISO 16017-1 & NF ISO 16000-6 : 5 mois à T _{amb}
Conditions environnementales		L'influence de T °C, % HR et du débit a été étudiée dans plusieurs protocoles. Le volume de prélèvement de sécurité est divisé par un facteur 2 pour une élévation de T °C de 10 °C au-dessus de 20 °C (HSE MDHS 72) et pour % HR à 90 % (EPA TO-17), 95 % (NF EN ISO 16017-1). Pas d'influence de % HR entre 5 et 80 % (MAK DFG Solvent mixture 5). Ce volume est aussi influencé par les très faibles ou très forts débits, inférieurs à 10 ou supérieurs à 200 mL.min ⁻¹ (EPA TO-17), 5 et 500 mL.min ⁻¹ (NF EN ISO 16017-1, NF ISO 16000-6).	
Sélectivité / Interférences		Les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. Leur influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates indiquées dans les protocoles. Pour s'en affranchir, il est également possible d'utiliser une autre colonne chromatographique de différente polarité ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.	
Spéciation		Oui	Oui
Conditions de détermination de la VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	MAK DFG Solvent mixture 5 : écart type pour la précision de la méthode de 2,4 et 5,8 % aux concentrations de 2 et 15 mg.m ⁻³ pour 0,24 à 0,48 L prélevés. NF EN ISO 16017-1 : incertitude globale selon EN 482 de 8,9 %, moyenne de 5 déterminations donne après dopage avec une atmosphère d'hexane à 1 mg.m ⁻³ à 50 % HR et 20 °C.	NF EN ISO 16017-1 : incertitude globale selon EN 482 de 8,9 % moyenne de 5 déterminations donne après dopage avec une atmosphère d'hexane à 1 mg.m ⁻³ à 50 % HR et 20 °C. HSE MDHS 72 : incertitude combinée, prélèvement et analyse, de 7 % et 13 %. Le dopage réalisé par piquage d'une solution de 10 COV dont le

Description		Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube renfermant une ou plusieurs phases granulaires adsorbantes désorbables thermiquement, désorption thermique, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse	
Protocoles		Air des lieux de travail : HSE MDHS 72 (1993), NF EN ISO 16017-1 (2001), HSE MDHS 104 method 1 (2016), MAK DFG Solvent mixture 5 (1997), DGUV 213-504 – Verfahren 3 (2019), BGIA 6265 method 2 (2019), INRS MétroPol M-338 (2016), NIOSH 2549 (1996) Air intérieur/air ambiant : NF EN 14662-1 (2005), NF ISO 16000-6 (2021), EPA TO-1 (1984), EPA TO-2 (1999), EPA TO-17 (1999)	
		HSE MDHS 72 : incertitude combinée, prélèvement et analyse, de 7 % et 13 %. Dopage réalisé par piquage d'une solution de 10 COV dont le benzène, gamme de concentration pour chaque composant de 0,5 à 500 µg sur le tube, erreur assumée de 5 % sur le débit de la pompe.	benzène, gamme de concentration pour chaque composant de 0,5 à 500 µg sur le tube, erreur assumée de 5 % sur le débit de la pompe.
	Limite de détection	LD de la valeur de blanc inférieure à 2 ng	HSE MDHS 104 : 2 ng en LD du blanc soit 0,26 µg.m ⁻³ @ 26 L
	Limite de quantification	MAK DFG Solvent mixture 5 :2 mg.m ⁻³ @ 0,48 L, soit 0,96 µg piégés Soit @ 0,192 L, 0,50 mg.m ⁻³	NF EN ISO 16017-1 : estimée par rapport à l'étendue de 50 blancs, 5,63 à 10,38 ng par tube soit pour 26 L prélevés 0,22 à 0,4 µg.m ⁻³ ,
Informations complémentaires			

Annexe 1.4 : Méthode E - Prélèvement passif par diffusion au travers d'un tube désorbable thermiquement, désorption thermique puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID ou spectrométrie de masse.

Tableau 59 : Paramètres descriptifs de la méthode E - Benzène

Description		Prélèvement passif par diffusion du polluant au travers d'un badge renfermant du charbon actif, désorption CS₂, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse
Protocoles		MAK DFG Solvent mixture 5, INSST MTA/MA-066/A19, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif
	Système de prélèvement	Tube acier, 89 mm, Ø _{ext.} 6,3 mm, Ø _{int.} 5 mm ou verre, 89 mm, Ø _{ext.} 6,3 mm, Ø _{int.} 4 mm, phase Tenax TA, 220-230 mg, 60/80 mesh
	Débit	INSST MTA/MA-066/A19 : 0,499 mL.min ⁻¹ NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 : 0,41 mL.min ⁻¹
	Volume	Déduit du débit : INSST MTA/MA-066/A19 : 1,20 L pour 4 h NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 : 1,97 L pour 8 h
	Durée recommandée	INSST MTA/MA-066/A19 : 4 h, 30 min à 6 h validés NF EN ISO 16017-2 : 8 h HSE MDHS 80 : 30 min à 8 h HSE MDHS 104 : 15 min à 8 h
Analyse	Température de désorption	INSST MTA/MA-066/A19 : 250 °C NF EN ISO 16017-2 : 250 à 325 °C HSE MDHS 80 : 250 °C HSE MDHS 104 : 200 à 320 °C selon phase adsorbante
	Technique d'analyse	Chromatographie gazeuse avec détection FID ou spectrométrie de masse ou autres capables de détecter le benzène
	Paramètres analytiques	INSST MTA/MA-066/A19 : Colonne 30 m, 0,32 mm, Elite-Wax, 1 µm, T colonne 100 °C, He, détection FID. NF EN ISO 16017-2 : Colonne 50 m, 0,22 mm, film 1 à 5 µm, peu polaire, gradient 50 à 250 °C, détection, FID, MS, PID ou autres capables de détecter le benzène HSE MDHS 80 : Colonne 50 m, 0,22 mm, film épais, ex. BP-1 ou BP-10, gradient 50 à 250 °C, détection, FID. HSE MDHS 104 : Colonne apolaire, 50 m, 0,25 mm, film 0,1 à 0,5 µm, gradient 50 à 250 °C, détection, FID, MS, PID ou autres capables de détecter le benzène

Tableau 60 : Données de validation de la méthode E - Benzène

Description	Prélèvement passif par diffusion du polluant au travers d'un badge renfermant du charbon actif, désorption CS₂, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse
Protocoles	MAK DFG Solvent mixture 5, INSST MTA/MA-066/A19, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.
Domaine de validation	INSST MTA/MA-066/A19 : Intervalle d'application validé 0,325 à 6,50 mg.m-3 @ 4 h soit 39 à 778 ng sur le tube. NF EN ISO 16017-2 : Domaine générique pour les COV, 0,002 à 100 mg.m-3 @ 8 h. HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Domaine générique pour les COV, 1 à 1000 mg.m-3 @ 8 h.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	INSST MTA/MA-066/A19 : Le taux de récupération est pris en compte dans la calibration. NF EN ISO 16017-2 & 104 method 2 : Par dopage de tubes Chromosorb 106, 82,7 % pour 80 ng sur le tube, 93,1 % à 104,8 % pour 200 ng déposés. HSE MDHS 80: Exigence d'une efficacité d'au moins 95 %.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	INSST MTA/MA-066/A19 : Validation du débit sur le tube Tenax TA a été réalisée expérimentalement pour des concentrations générées entre 2,98 et 3,2 mg.m-3 avec 50 % HR et 20 °C, 6 tubes exposés par génération. Le débit moyen mesuré pour 4 h d'exposition est de 0,499 ± 5,08 %. NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Le débit sur le tube Tenax TA est validé pour le benzène au regard des exigences de l'EN 838, niveau A.
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	INSST MTA/MA-066/A19 : L'influence de la vitesse d'air entre 0,2 et 2 m.s-1 a été vérifiée ainsi que celle de la durée d'exposition, 0,532 ± 5,08 % à 30 min, 0,482 ± 3,05 % à 6 h dans une atmosphère proche de 3 mg.m-3 de benzène. L'influence de la concentration pour 4 concentrations étagées entre 0,25 et 6,27 mg.m-3, de la température à 15 et 30 °C et de l'humidité à 20 et 80 % HR, ont été mesurées. NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Répond aux exigences de l'EN 838, niveau A.
Rétrodiffusion	INSST MTA/MA-066/A19 : Assume un biais maximal dû à la rétrodiffusion de 10 %. NF EN ISO 16017-2 : Problème signalé mais non étudié. HSE MDHS 80 : Pas d'effet significatif après 16 h d'exposition alternée air pollué COV/air zéro COV.
Capacité / Volume de claquage	INSST MTA/MA-066/A19 : Protocole validé jusqu'à 778 ng de benzène sur le tube.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	INSST MTA/MA-066/A19 : La linéarité vérifiée entre 29,4 et 1059 ng de benzène sur le tube (R ² > 0,999).
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	INSST MTA/MA-066/A19 : sur une durée maximum de 14 jours à Tamb le taux de récupération pour 6 tubes exposés 6 h à 0,3 mg.m-3 est de 103,3 ± 1,8 % ; 103,6 ± 4,2 % pour une exposition à 6,37 mg.m-3. NF EN ISO 16017-2 : tubes scellés à 25 °C, avec un niveau de charge de 11 µg. 98,7 % pour 5 mois, 98,6 % pour 11 mois, 100 à 104% pour 14 mois à 0-4 °C, Tamb et 40°C. HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Reprise partielle des données de la NF EN ISO 16017-2.
Conditions environnementales	INSST MTA/MA-066/A19 : étudiées lors de la validation du débit, vitesse de l'air, température, humidité.

Description		Prélèvement passif par diffusion du polluant au travers d'un badge renfermant du charbon actif, désorption CS2, chromatographie gazeuse et détection FID et spectrométrie de masse
Protocoles		MAK DFG Solvent mixture 5, INSST MTA/MA-066/A19, NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 & 104 method 2.
		NF EN ISO 16017-2 : baisse légère du débit observé pour le benzène de 1,33 ng/ppm/min (20 °C) à 1,23 ng/ppm/min (60 °C). Pas d'influence de la pression atmosphérique. Peu d'effet des vitesses faibles sur les échantillonneurs de type tubes. Fonctionnement normal démontré en environnement intérieur pour vitesses d'air typiques de 0,05-0,1 m.s ⁻¹ . HSE MDHS 80 & 104 method 2 : le prélèvement doit être réalisé à % HR < 95 % et une vitesse d'air > 0,01 m.s ⁻¹ . Impact léger de T °C sur le débit de 0,2 % par °C.
Sélectivité / Interférences		Pour l'ensemble des protocoles, les interférences sont essentiellement liées à la présence d'autres COV ayant le même temps de rétention que le benzène. Leur influence est minimisée par l'emploi de conditions chromatographiques adéquates. Pour s'en affranchir, il est également possible d'utiliser une autre colonne chromatographique de différente polarité ou de vérifier la présence de co-élution par l'intermédiaire d'un GC/MS.
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de la VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	INSST MTA/MA-066/A19 : incertitude globale avec un facteur d'élargissement de 2 de 32,42 % sur le domaine 0,325 à 65 mg.m ⁻³ (durée d'exposition 5,82 %, débit de diffusion 2,07 %, étalonnage 2 %, précision analytique 2,88 %, biais de la méthode 2,91 %, rétrodiffusion 10 %, effet de la température 4,61 %, et de l'humidité 8,96 %). NF EN ISO 16017-2 : incertitude globale sur des essais en laboratoire comprise entre 6 et 24 %, données générique aux COV et mesurées sur les tubes Tenax TA et Chromosorb 106 sur des durées d'exposition de 2 à 4 h. L'incertitude globale est inférieure à 30 % pour les débits de diffusion validés aux niveaux A et B. HSE MDHS 80 : aucune donnée hormis la fidélité analytique sur des tubes Tenax TA dopés à 11 µg, CV = 2,5 %. HSE MDHS 104 method 2 : reprise des données de la norme NF EN ISO 16017-2.
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	INSST MTA/MA-066/A19 : LQ = 0,009 µg de benzène soit 0,003 mg.m ⁻³ @ 4 h. HSE MDHS 80 & 104 method 2 : Seule donnée, une LD reposant sur un seuil acceptable du blanc fixée inférieure à 10 ng.

Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'acrylonitrile dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : Méthode 1 : Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) / désorption solvant / analyse par GC/FID ou NPD ou MS

Tableau 61 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – Acrylonitrile

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS						
Protocoles		OSHA ORG-37 (1982)	DGUV Information 213-501 – 03 (2021)	BGI 505-1 ^E (2004)	NIOSH 1604 (1994)	IRSST 147-2	HSE MDHS 96 (2000)	NF ISO 16200-1 (2001)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur						
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif						
	Système de prélèvement	Tube charbon actif (100 mg/50 mg)		Tube charbon actif (400 mg/200 mg)		Tube charbon actif (100 mg/50 mg)		
	Débit	Débit recommandé : 0,2 L/min Débit recommandé pour un prélèvement de 15 min : 0,5 L/min	40 mL/min	0,01 to 0,2 L/min	0,2 L/min maximum	NR	NR	
	Volume	20 L	10 L environ	3,5 à 20 L	20 L	NR	NR	
	Durée	NR Durée calculée : 100 minutes	4h	NR Durée calculée : 17,5 à 2000 min	NR	NR	NR	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption chimique (1h agitation intermittente) Acétone (1 mL)	Désorption chimique (20 min on a shaker) Mélange 95/5 CS ₂ /1-propanol (4 mL)	Désorption chimique (30 min avec agitation occasionnelle) Mélange 98/2 CS ₂ /acétone (1 mL)	Désorption chimique	Désorption chimique (1 mL for 30 min agitation occasionnelle) CS ₂ (HSE MDHS 1) Mélange 98/2 CS ₂ /acétone (NIOSH 1604)	Désorption chimique CS ₂ (HSE MDHS 60) Mélange 98/2 CS ₂ /acétone (NIOSH 1604)	
	Technique d'analyse	GC/NPD		GC/FID		GC/FID ou MS		

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS						
Protocoles		OSHA ORG-37 (1982)	DGUV Information 213-501 – 03 (2021)	BGI 505-1 ^E (2004)	NIOSH 1604 (1994)	IRSST 147-2	HSE MDHS 96 (2000)	NF ISO 16200-1 (2001)
	Paramètres analytiques	Température injecteur : 200 °C Volume injecté : 1 µL Colonne : 20-ft x 1/8-in. Colonne en acier inoxydable avec 10% de SP-1000 sur Supelcoport 80/100 ou colonne en acier inoxydable de 4ft x 1/8-in avec Porapak QS. Température du four : 100 °C Température détecteur : 200 °C	Température injecteur : 200 °C Volume injecté : 2 µL Split ratio : 1/15 Colonne : DB-WAX (30 m x 0,25 mm x 0,5 µm) et DB-1 (30 m x 0,25 mm x 1 µm) Programme thermique du four : 45 °C (3 min), up to 65 °C at 2 °C/min, up to 220 °C at 22 °C /min, hold 5 min Gaz vecteur : He Température détecteur : 250 °C	Température injecteur : 200 °C Volume injecté : 2 µL Colonne : 3 m x 3 mm acier inoxydable, 20% SP-1000 sur 80/100 Chromosorb WHP ou silice fondue capillaire, 30 m x 0,32 mm, recouvert de 0,5 µm DB-WAX ou 1 µm DB-5 Température colonne : 85 °C Gaz vecteur : N ₂ ou He, 25 mL/min Température détecteur : 200 °C	NR	NR	NR	

Tableau 62 : Données de validation de la méthode 1 - Acrylonitrile

Description	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS						
	OSHA ORG-37 (1982)	DGUV Information 213-501 - 03 (2021)	BGI 505-1E (2004)	NIOSH 1604 (1994)	IRSST 147-2	HSE MDHS 96 (2000)	NF ISO 16200-1 (2001)
Domaine de validation	0,01 à 0,1 µL/mL	0,6 à 16,1 mg/m ³ pour un volume d'air de 10 L soit 6 à 161 µg par échantillon		1 à 100 mg/m ³ pour un volume d'air de 20 L soit 20 à 2000 µg par échantillon		NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	<p>Efficacité de désorption de l'acrylonitrile non linéaire en dessous de 40 µg chargés sur la section de charbon de 100 mg et en dessous de 16 µg chargés sur la section de 50 mg, et dépendante de la masse d'acrylonitrile adsorbée sur le support</p> <p>DE évaluée par dopage du support (100 mg) à 9 niveaux (0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,24, 0,4, 0,5, 1 et 2 fois la concentration ciblée de 4,5 mg/m³, soit 0,806, 4,03, 9,67, 15,1, 19,34, 30,2, 40,3, 80,6 et 161,2 µg par échantillon) : 89% pour les trois niveaux les plus hauts puis baisse jusqu'à 63% pour le niveau le plus bas</p> <p>DE évaluée par dopage du support (50 mg) à 6 niveaux (0,01, 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 et 1 fois la concentration ciblée de 4,5 mg/m³, soit 0,806, 4,03, 8,06, 16,1, 40,3 et 80,6 µg par échantillon) : 89% pour les trois niveaux les plus hauts puis baisse jusqu'à 64% pour le niveau le plus bas</p> <p>Taux de récupération évalués par dopage du support (16, 32 et 80 µg sur la section de 100 mg, et 8 µg sur la section de 50 mg) : Taux moyen (n= 6) : 98% RSD (n=6) : 3,4%</p>	<p>Désorption non quantitative et dépendante du support utilisé et de la masse d'acrylonitrile adsorbée sur le support</p> <p>Taux de récupération évalués à trois niveaux (0,73, 7,3 et 14,6 mg/m³) par dopage du support + passage de l'air du labo (30-50% d'humidité relative) au travers du support pendant 4h à 40 mL/min :</p> <p>Taux de récupération moyen = 97%</p> <p>RSD = 0,9% (0,73 mg/m³), 1,7% (7,3 mg/m³) et 1,8% (14,6 mg/m³)</p>	<p>Évaluation à 3 niveaux : 480, 950, et 1910 µg / échantillon (dopage liquide et passage flux d'air)</p> <p>Évaluation at 8,6 et 16,6 µg/échantillon (dopage vapeur)</p> <p>Taux de récupération moyen : 94% (> 16 µg) : 79% (8,6 µg dopage vapeur) 94% (dopage liquide)</p>			NR	

Description	Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS						
	OSHA ORG-37 (1982)	DGUV Information 213-501 - 03 (2021)	BGI 505-1E (2004)	NIOSH 1604 (1994)	IRSST 147-2	HSE MDHS 96 (2000)	NF ISO 16200-1 (2001)
Capacité / Volume de claquage	<p>Volume de claquage évalué par pompage d'une atmosphère contrôlée à environ 8 mg/m³, 80% d'humidité relative et 0,2 L/min : 36,7 L (0,295 mg) soit 183,5 min</p> <p>Volume de claquage évalué par pompage d'une atmosphère contrôlée à 21,7 mg/m³ (10 ppm) et 0,5 L/min : environ 35 min soit 17,5 L</p>	NR		36,7 L pour 8 mg/m ³ à 0,2 L/min à 80% d'humidité relative Pas de claquage observé en air sec pour 92 mg/m ³ pendant 4h à 0,2 L/min		NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	40,3 à 161,2 µg soit 0,5 à 2 fois la concentration ciblée (2,25 à 9 mg/m³)	0,6 à 16,1 mg/m³ pour un volume d'air de 10 L soit 6 à 161 µg par échantillon		15 à 1000 µg par échantillon soit 0,75 à 50 mg/m³ pour un volume d'air de 20 L		NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	Essais de conservation réalisés par pompage (20 L) d'une atmosphère contrôlée à 4,5 mg/m ³ et 80 % d'humidité relative Taux de récupération > 81% après stockage à température ambiante pendant 15 jours	Au moins 14 jours à température ambiante		Au moins 7 jours à température ambiante (25 °C)		NR	
Conditions environnementales	HR> 80% et T> 25°C peut diminuer la capacité d'adsorption du charbon actif	NR		Volume de claquage évalué à 80% d'humidité relative et en air sec	NR	Une humidité élevée peut affecter la récupération de certains composés à partir des échantillonneurs et réduire de manière significative le volume de claquage pour les composés non polaires.	Une humidité élevée peut affecter la récupération de certains composés à partir des échantillonneurs, en particulier ceux utilisant du charbon actif.

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS						
Protocoles		OSHA ORG-37 (1982)	DGUV Information 213-501 - 03 (2021)	BGI 505-1E (2004)	NIOSH 1604 (1994)	IRSST 147-2	HSE MDHS 96 (2000)	NF ISO 16200-1 (2001)
Sélectivité / Interférences		Aucune interférence connue avec une autre substance au niveau du prélèvement	Utilisation de deux colonnes si présence de composés interférents		Aucune interférence connue	NR	Les composés polaires réduire de manière significative le volume de claquage pour les composés non polaires.	NR
Spéciation		Oui						
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Measurement precision at 0,5, 1 and 2 times the target concentration (4,5 mg/m ³) : 0,0051 Overall precision at the target concentration (storage test) : 12,6% Standard error of estimate at the target concentration : 6,4%	NR Les seules données d'incertitude sont les écart-types relatifs de répétabilité (n=6) déterminés lors des essais de détermination du taux de récupération (0,9% pour 0,73 mg/m ³ , 1,7% pour 7,3 mg/m ³ et 1,8% pour 14,6 mg/m ³)		Bias : -4,8% Accuracy : +- 14,1% Overall precision : 0,06 Measurement precision : 0,06 @ 16 µg per sample	Incertitude analytique : 4%	NR	NR
	Limite de détection	0,51 µg par échantillon, soit 0,026 mg/m ³ pour 20 L d'air échantillonné à 0,2 L/min pendant 100 min	NR		1 µg par échantillon, soit 0,050 mg/m ³ pour 20 L d'air échantillonné à 0,2 L/min pendant 100 min	NR	NR	NR
	Limite de quantification	LQ = 13,2 µg par échantillon soit 0,66 mg/m ³ (0,3 ppm) pour 20 L d'air échantillonné à 0,2 L/min pendant 100 min	LQ absolue : 3 ng LQ relative : 0,6 mg/m ³ pour 10 L d'air échantillonné à 40 mL/min pendant 240 min (6 µg)		NR LQ estimée à partir de la LD à : 0,167 mg/m ³ pour 20 L d'air échantillonné à 0,2 L/min pendant 100 min	NR	NR	NR

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (CA) Désorption solvant Analyse par GC/FID ou NPD ou MS					
		OSHA ORG-37 (1982)	DGUV Information 213-501 - 03 (2021)	BGI 505-1E (2004)	NIOSH 1604 (1994)	IRSST 147-2	HSE MDHS 96 (2000)
Conditions de détermination de VLCT- 15min	Estimation de l'incertitude élargie	Measurement precision at 0,5, 1 and 2 times the target concentration (4,5 mg/m ³) : 0,0051 Overall precision at the target concentration (storage test) : 12,6% Standard error of estimate at the target concentration : 6,4%	NR Les seules données d'incertitude sont les écart-types relatifs de répétabilité (n=6) déterminés lors des essais de détermination du taux de récupération (0,9% pour 0,73 mg/m ³ , 1,7% pour 7,3 mg/m ³ et 1,8% pour 14,6 mg/m ³)	Bias : -4,8% Accuracy : +- 14,1% Overall precision : 0,06 Measurement precision : 0,06 @ 16 µg per sample	Incertitude analytique : 4%	NR	NR
	Limite de détection	0,51 µg par échantillon soit 0,068 mg/m³ pour 7,5 L d'air prélevé (0,5 L/min pendant 15 min)	NR	1 µg par échantillon, soit 0,333 mg/m³ pour 3 L d'air échantillonné à 0,2 L/min pendant 15 min,	NR	NR	NR
	Limite de quantification	13,2 µg par échantillon soit 1,76 mg/m³ pour 7,5 L d'air prélevé (0,5 L/min pendant 15 min)	LQ absolue : 3 ng LQ relative : 0,6 mg/m³ pour 10 L d'air échantillonné à 40 mL/min pendant 240 min (6 µg), soit 10 mg/m³ pour 0,6 L d'air échantillonné à 40 mL/min pendant 15 min ou 0,6 mg/m³ pour 10 L d'air échantillonné à 666 mL/min pendant 15 min	NR	NR	NR	NR
Informations complémentaires		Possibilité d'utiliser un autre solvant de désorption pour obtenir une efficacité de désorption linéaire (95/5 DCM/MeOH) Possibilité d'utiliser une colonne capillaire de type DB-1 pour gagner en sensibilité et du coup d'utiliser un détecteur FID moins sensible qu'un détecteur NPD	Manipulation de CS ₂		Valeur minimum rapportée : 8 µg	Protocoles génériques COV / pas de données spécifiques à l'acrylonitrile Manipulation de CS ₂	

Annexe 2.2 : Méthode 2 : Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) / désorption solvant / analyse par GC/NPD

Tableau 63 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - Acrylonitrile

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) Désorption solvant Analyse par GC/NPD
Protocoles		DFG Acrylnitril meth 2 (1980)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Tube de gel de silice (7 g)
	Débit	1 à 2 L/min
	Volume	Volume recommandé : 50 L
	Durée	Durée recommandée : 30 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption chimique (1 journée) Acétone (20 mL)
	Technique d'analyse	GC/NPD
	Paramètres analytiques	Température injecteur : 100 °C Volume injecté : 0,5 µL Colonne : 2 m x 2,7 mm inox, 15% PPG UCON LB-550X on 80/100 terre diatomées ou 80/100 Chromosorb W (AW-DMCS) Température du four : 80°C Gaz vecteur : He (30 mL/min) Température détecteur : 110 °C

Tableau 64 : Données de validation de la méthode 2 - Acrylonitrile

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) Désorption solvant Analyse par GC/NPD
Protocoles		DFG Acrylnitril meth 2 (1980)
Domaine de validation		0,04 à 2 mg soit 0,8 à 40 mg/m ³ pour 50 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique		Taux de récupération évalués par pompage de 50 L d'une atmosphère contrôlée à 1-2 L/min (0,33, 0,66 et 1,32 mg, soit 6,6, 13,2 et 26,4 mg/m ³) : Taux de récupération : 95-103% Écart-type relatif (n=6) : 1,6% Intervalle de dispersion pour une concentration moyenne de 0,77 mg : 4,1%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		/
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		/
Rétrodiffusion		/
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		0,04 à 2 mg soit 0,8 à 40 mg/m ³ pour 50 L d'air prélevé
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		NR
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		NR
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR La seule donnée disponible est l'écart-type relatif de répétabilité (n=6) déterminé lors des essais de détermination des taux de récupération (1,6%)
	Limite de détection	0,02 mg soit 0,4 mg/m ³ pour 50 L d'air prélevé

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant (silicagel) Désorption solvant Analyse par GC/NPD
Protocoles		DFG Acrylnitril meth 2 (1980)
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR La seule donnée disponible est l'écart-type relatif de répétabilité (n=6) déterminé lors des essais de détermination des taux de récupération (1,6%)
	Limite de détection	0,02 mg soit 0,4 mg/m ³ pour 50 L d'air prélevé
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		Une colonne capillaire DB-WAX de 30 m (diamètre intérieur de 0,25 mm) peut être utilisée à la place de la colonne à garnissage spécifiée. Le programme de température suivant est recommandé : 50 °C (2 min), 15 °C/min à 80 °C (6 min).

Annexe 3.3 : Méthode 3 : Prélèvement actif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS

Tableau 65 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 – Acrylonitrile

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS			
Protocoles		INRS MétroPol M-338	DGUV Information 213-501 - 04 (2021)	HSE MDHS 72 (1993)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Tube multi-lits avec 3 phases absorbantes, deux phases graphitées et un tamis moléculaire	Tube à adsorption Chromosorb 106 (300 mg)	Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone, 500 mg)	Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone, 500 mg)
	Débit	0,025 à 0,100 L/min Débit recommandé : 0,050 L/min	20 mL/min	NR	NR
	Volume	2 à 6 L à 20°C	2,4 L	NR	NR
	Durée	4h max	Durée recommandée pour un débit de 20 mL/min : 120 min	NR	NR
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique (15 min à 330 °C)	Désorption thermique (170 °C pendant 10 min)	Désorption thermique (180 °C)	Désorption thermique (30 mL/min à 180 °C)
	Technique d'analyse	GC/MS	GC/FID et MS	GC/FID	GC/FID ou MS
	Paramètres analytiques	Colonne semi-polaire (6% cyanopropylphényl 94% méthylpolysiloxane / 60 m x 0,25 mm x 1,8 µm)	Colonne : DB-624 (30 m x 0,25 mm x 1,4 µm) Programme thermique du four : 35 °C (10 min), up to 240 °C at 10 °C/min, hold 10 min Gaz vecteur : He Température détecteur FID : 320 °C Type d'ionisation : impact électronique (EI), 70eV Mode d'acquisition : fullscan et SIM	NR	NR

Tableau 66 : Données de validation de la méthode 3 - Acrylonitrile

Description	Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS			
	INRS MétroPol M-338	DGUV Information 213-501 - 04 (2021)	HSE MDHS 72 (1993)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
Domaine de validation	NR	0,004 à 3,1 mg/m ³	NR	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	NR	Taux de récupération évalués à quatre niveaux (0,0296, 0,148, 0,739 et 5,91 µg, soit 0,0123, 0,0617, 0,308 et 2,46 mg/m ³ pour 2,4 L d'air prélevé) par dopage du support + aspiration de 2,4 L d'air (50-60% d'humidité relative) au travers du support (n=6) : Taux de récupération moyen = 104% Écarts-types relatifs = 7,8% (0,0123 mg/m ³), 2,5% (0,0617 mg/m ³), 2,7% (0,308 mg/m ³) et 0,6% (2,46 mg/m ³)	NR	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	/	/	/	/
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	/	/	/	/
Rétrodiffusion	/	/	/	/
Capacité / Volume de claquage	NR	Évaluation par dopage du support (7,4 µg) + aspiration de 4 L d'air ambiant : moins de 1 % de la masse dopée d'acrylonitrile détectée dans le tube de contrôle	Volume de rétention extrapolé à 20 °C : 16 L Volume d'échantillonnage de sécurité (SSV) à 20 °C : 8 L	Volume de rétention extrapolé à 20 °C : 16 L Volume d'échantillonnage de sécurité (SSV) à 20 °C : 8 L (HSE MDHS 72 (1992))
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	0,004 à 3,1 mg/m ³ La fonction d'étalonnage n'est pas linéaire (FID et MS), mais légèrement incurvée.	NR	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	Conservation 15 jours à température ambiante	Évaluation sur des périodes de stockage de 1, 2 et 4 semaines à deux niveaux (0,518 et 4,44 µg, soit 0,216 et 1,85 mg/m ³ pour 2,4 L d'air prélevé) par dopage du support + aspiration de 2,4 L d'air (22 °C, 30-55% d'humidité relative) au travers du support (n=6) : Taux de récupération moyen = 90% Selon les résultats des tests de stockage, les analyses des échantillons doivent être effectuées le plus rapidement possible après le prélèvement.	NR	NR

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS			
Protocoles		INRS MétroPol M- 338	DGUV Information 213-501 - 04 (2021)	HSE MDHS 72 (1993)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
Conditions environnementales		NR	Taux de récupération évalués par aspiration de 2,4 L d'air à 50-60% d'humidité relative Essais de conservation menés par aspiration de 2,4 L d'air à 22 °C et à 30-55% d'humidité relative	Le protocole peut être utilisé dans des atmosphères présentant une humidité relative allant jusqu'à 95 %. Une humidité élevée peut réduire les volumes de pénétration.	Le protocole convient à l'utilisation dans des atmosphères ayant une humidité relative inférieure ou égale à 95 % pour les adsorbants hydrophobes. Pour les adsorbants moins hydrophobes, attention à l'interférence de l'eau dans le processus d'analyse dans le cas d'atmosphères ayant une humidité relative supérieure à 65 %.
Sélectivité / Interférences		NR	L'utilisation d'un spectromètre de masse permet d'éliminer un maximum d'interférences.	NR	NR
Spéciation		Oui	Oui	Oui	Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	Incertitude de mesure élargie déterminée en tenant compte de toutes les variables d'influence pertinentes liées à l'échantillonnage (par exemple le volume) et au traitement analytique (désorption complète, dispersion de la fonction d'étalonnage, fluctuation des récupérations et des reproductibilités) Incertitudes élargies = 26 à 26,6 % sur toute la plage de mesure (0,0123, 0,308 et 2,46 mg/m ³)	NR	NR
	Limite de détection	NR	Limite de détermination absolue : 0,010 µg Limite de détermination relative : 0,0042 mg/m³ pour 2,4 L d'air échantillonné à 20 mL/min pendant 120 min (conditions recommandées) ou 1 x 2,4 L d'air échantillonné à 5 mL/min pendant 480 min ou 2 x 2,4 L d'air échantillonné à 10 mL/min pendant 240 min ou 4 x 2,4 L d'air échantillonné à 20 mL/min pendant 120 min	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR LQ estimée à partir de la LD à 0,014 mg/m³ pour 2,4 L d'air échantillonné à 20 mL/min pendant 120 min (conditions recommandées) ou 1 x 2,4 L d'air échantillonné à 5 mL/min pendant 480 min	NR	NR

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS			
		INRS MétroPol M- 338	DGUV Information 213-501 - 04 (2021)	HSE MDHS 72 (1993)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
			<p>ou 2 x 2,4 L d'air échantillonné à 10 mL/min pendant 240 min ou 4 x 2,4 L d'air échantillonné à 20 mL/min pendant 120 min</p>		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	<p>Incertitude de mesure élargie déterminée en tenant compte de toutes les variables d'influence pertinentes liées à l'échantillonnage (par exemple le volume) et au traitement analytique (désorption complète, dispersion de la fonction d'étalonnage, fluctuation des récupérations et des reproductibilités)</p> <p>Incertitudes élargies = 26 à 26,6 % sur toute la plage de mesure (0,0123, 0,308 et 2,46 mg/m³)</p>	NR	NR
	Limite de détection	NR	<p>Limite de détermination absolue : 0,010 µg Limite de détermination relative : 0,033 mg/m³ pour 0,3 L d'air échantillonné à 20 mL/min pendant 15 min ou 0,0042 mg/m³ pour 2,4 L d'air échantillonné à 160 mL/min pendant 15 min</p>	NR	NR
	Limite de quantification	NR	<p>NR LQ estimée à partir de la LD à : 0,11 mg/m³ pour 0,3 L d'air échantillonné à 20 mL/min pendant 15 min ou 0,014 mg/m³ pour 2,4 L d'air échantillonné à 160 mL/min pendant 15 min</p>	NR	NR
Informations complémentaires		<p>Protocole générique COV / pas de données spécifiques à l'acrylonitrile / protocole screening permettant l'identification de COV et leur semi-quantification</p>	<p>Données fournies obtenues en GC/MS</p> <p>Si l'on s'attend à des concentrations supérieures à 3 mg/m³, on peut soit raccourcir la durée du prélèvement, soit réduire le débit volumique.</p> <p>Dans le cas de la détection par FID, la plage de mesure est limitée vers le haut à environ 3 µg d'acrylonitrile. Il en résulte une plage de mesure pour 2,4 L d'air prélevé allant de 0,004 mg/m³ à 1,1 mg/m³.</p>	<p>Protocole générique COV / pas de données spécifiques à l'acrylonitrile</p>	<p>Protocole générique COV / pas de données spécifiques à l'acrylonitrile</p>

Annexe 2.4 : Méthode 4 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS

Tableau 67 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 – Acrylonitrile

Description		Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS		
		NF EN ISO 16017-2 (2003)	HSE MDHS 80 (1995)	HSE MDHS 104 (2016) / method 2
Protocoles		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif	Prélèvement passif	Prélèvement passif
	Système de prélèvement	Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone)	Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone)	Tube à adsorption Porapak N (vinylpyrrolidone)
	Débit	0,62 cm ³ /min 1,35 ng (μL/L) ⁻¹ min ⁻¹	0,62 cm ³ min ⁻¹ 1,35 ng ppm ⁻¹ min ⁻¹	0,62 cm ³ min ⁻¹ 1,35 ng ppm ⁻¹ min ⁻¹
	Volume	NR	NR	NR
	Durée	NR	NR	15-30 minutes jusqu'à 8 heures
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	Désorption thermique	Désorption thermique
	Technique d'analyse	GC/FID ou MS	GC/FID	GC/FID ou MS
	Paramètres analytiques	NR	NR	NR

Tableau 68 : Données de validation de la méthode 4 – Acrylonitrile

Description	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS		
Protocoles	NF EN ISO 16017-2 (2003)	HSE MDHS 80 (1995)	HSE MDHS 104 (2016) / method 2
Domaine de validation	NR		
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	NR		
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Niveau d'évaluation A (Full)		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR		
Rétrodiffusion			
Capacité / Volume de claquage			
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)			
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage			
Conditions environnementales	Le protocole convient à l'utilisation dans des atmosphères ayant une humidité relative inférieure ou égale à 95 % pour les adsorbants hydrophobes. Pour les adsorbants moins hydrophobes, attention à l'interférence de l'eau avec le processus d'analyse dans le cas d'atmosphères ayant une humidité relative supérieure à 65 %. Une forte humidité peut affecter la capacité d'adsorption des adsorbants hydrophiles comme le charbon et les tamis moléculaires	Le protocole convient à l'utilisation dans des atmosphères ayant une humidité relative inférieure ou égale à 95 %	Une humidité élevée peut affecter la récupération de certains composés
Sélectivité / Interférences	NR		
Spéciation	Oui		
Conditions de détermination de VLEP- 8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection		

Description		Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS		
Protocoles		NF EN ISO 16017-2 (2003)	HSE MDHS 80 (1995)	HSE MDHS 104 (2016) / method 2
Conditions de détermination de VLCT-15min	Limite de quantification			
	Estimation de l'incertitude élargie			
	Limite de détection			
	Limite de quantification			
Informations complémentaires		Protocole générique COV / pas de données spécifiques à l'acrylonitrile		

Annexe 2.5 : Méthode 5 : Prélèvement passif sur support adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID ou MS

Tableau 69 : Paramètres descriptifs de la méthode 5 – Acrylonitrile

Description		Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS	
		ISO 16200-2 (2000)	HSE MDHS 88 (1997)
Protocoles		ISO 16200-2 (2000)	HSE MDHS 88 (1997)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif	Prélèvement passif
	Système de prélèvement	Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC avec Anasorb 747 Radiello Assay Technology	Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC 575-002 with Anasorb 747 Radiello
	Débit	Dräger ORSA-5 : 7,94 cm ³ /min 3M 3500/20 : 43,8 cm ³ /min SKC avec Anasorb 747 : 20,4 cm ³ /min Radiello : 75 cm ³ /min Assay Technology : 8,36 cm ³ /min	Dräger ORSA-5 : 7,94 cm ³ /min 3M 3500/20 : 43,8 cm ³ /min SKC 575-002 : 19,7 cm ³ /min Radiello : 75 cm ³ /min
	Volume	NR	
	Durée		
Analyse	Préparation échantillon	Désorption chimique	
	Technique d'analyse	GC/FID ou MS	
	Paramètres analytiques	NR	

Tableau 70 : Données de validation de la méthode 5 – Acrylonitrile

Description	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS	
Protocoles	ISO 16200-2 (2000)	HSE MDHS 88 (1997)
Domaine de validation		
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	NR	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Dräger ORSA-5 : niveau d'évaluation C (théorique) 3M 3500/20 : niveau d'évaluation C (théorique) SKC niveau d'évaluation A (Full) Type D sampler : niveau d'évaluation B (Partiel) Assay technology : niveau d'évaluation C (théorique)	Dräger ORSA-5 : niveau d'évaluation C (Theoretical) 3M 3500/20 : niveau d'évaluation C (Theoretical) SKC 575-001 : niveau d'évaluation C (Theoretical) Radiello : niveau d'évaluation B (Partial)
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		
Rétrodiffusion		
Capacité / Volume de claquage		
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales	Une humidité élevée peut affecter la récupération de certains composés des échantillonneurs	
Sélectivité / Interférences	NR	
Spéciation	Oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	
	Limite de quantification	

Description		Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou MS	
Protocoles		ISO 16200-2 (2000)	HSE MDHS 88 (1997)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie		
	Limite de détection		
	Limite de quantification		
Informations complémentaires		Protocole générique COV / pas de données spécifiques à l'acrylonitrile	

Annexe 3 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure des composés du nickel dans l'air des lieux de travail

Annexe 3.1 : Méthode 1 : spectrométrie d'absorption atomique (AAS)

Tableau 71 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – Composés du nickel

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS				
Protocoles		BGI 505-10-3 (2009) et DGUV inf 213-510-03 (2007)	DGUV inf 213-510-04 (2020)	OSHA ID-121 (2002)	INSHT MTA/MA 025/A16 (2016)	NIOSH 6007 / Ni(CO) ₄ (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol				
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif				
	Système de prélèvement	GSP 10 / MCE	FSP 10 ou GSP 3.5 / Filtre en fibre de quartz	MCE / CFC	MCE	Préfiltre MCE + tube CA (120/60)
	Débit	10 l/min	10 et 3,5 l/min	2 l/min	2 - 10 l/min	0,05 à 0,2 l/min
	Volume	1200 litres	1200 l (GSP 10) et 420 L (GSP 3,5)	NR	140 l inh et 700 l alveo	7L à 0,001 ppm a 80L (mais évalué entre 3 et 40 L)
	Durée	2H	2h	NR	Minimum: Inhalable: 14 - 70 min alvéolaire: 70 - 350 min	NR
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ / HCl, bloc chauffant	HNO ₃ / HCl, micro-onde (programme détaillé)	HNO ₃ / plaque chauffante V final = 25 ml	HNO ₃ et HCl / micro-onde V final = 25 ml	HNO ₃ + ultrasons
	Technique d'analyse	AA four	AA four	AA flamme et AE flamme	AA flamme	AA four
	Paramètres analytiques	231,1 nm (abs) / lampe deuterium, injection 16µl	lampe cathode creuse Ni, 232 nm	int avec le Fe, Cr Co et Fe ou HCl, HClO ₄ . Utilisation d'un mélange air/ C ₂ H ₂ et d'une raie secondaire à 352,4 nm	232 nm / air C ₂ H ₂ (bleu)	inj 20 µl, 232 nm avec corr de fond

Tableau 72 : Données de validation de la méthode 1 – Composés du nickel

Description	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS					
	Protocoles	BGI 505-10-3 (2009) et DGUV inf 213-510-03 (2007)	DGUV inf 213-510-04 (2020)	OSHA ID-121 (2002)	INSHT MTA/MA 025/A16 (2016)	NIOSH 6007 / Ni(CO) ₄ (1994)
Domaine de validation		6 à 120 µg de Ni soit entre 5 et 100 µg/m ³ (V=80 ml après dilution de facteur 4)	0,1 à 19 µg/m ³ (1200 L air prélevé) et 0,29 à 283 µg/m ³ (420 L) ; soit de 0,12 à 22,8 µg pour 1200 L et entre 0,12 et 119 µg pour 420 L	entre 100 et 150 µg (VF=25 ml)	5 à 50 µg/échantillon / 0,012 à 0,12 mg/m ³	0,0007 à 0,017 ppm (de 3 à 40 l) gamme de travail de 0,0025 à 0,05 mg/m ³ pour 20 l (0,00036 à 0,007 ppm) ; 0,05 à 0,6 µg a l'analyse
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique		98 ou 96 % pour 2 mg de Ni (n=3) et 0,6 mg d'oxyde de Ni II (n=3) ; RSD pour solution de 6, 60 et 120 µg de Ni de 4,0 ; 3,5 ; et 2,9 %	répétabilité à 29µg/l pdt 6j (résolution de 1,4% pour la solution et 2,1% pour l'échantillon), récupération sur 12 filtres ; 7,2 µg de Ni récupération 0,87 et RSD 2,4 % 100 µg récupération 0,84 et RSD 7,1% + essais inter-laboratoires (0,31% de Ni écart type de 9,2 et 10,7% dans 6 labos)	n=18 entre 100 et 150 µg/échantillon ; CV 0,065 et 99,1 % de recouvrement		précision analytique de 0,028 à 0,08 à 0,5 µg/Ni ; 24 échantillon entre 5 et 121 µg/m ³ (soit 0,0007 à 0,017 ppm) recouvrement 93% eff de désorption pour n=18 entre 0,08 et 0,5 µgde Ni moyenne 0,934 et S 0,029.
Capacité / Volume de claquage		Np	Np	Np	Np	pas de claquage après 240 min à 0,475 l/min à une atmosphère de 34 µg/m ³ (0,005 ppm) à 22°C et 19% HR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Np					
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		Np	stable Ni sur filtre 22j à température ambiante et solution à 29µg/l de Ni stable pdt 40j	Np		95% après 17j a tep ambiante

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par AAS				
Protocoles		BGI 505-10-3 (2009) et DGUV inf 213-510-03 (2007)	DGUV inf 213-510-04 (2020)	OSHA ID-121 (2002)	INSHT MTA/MA 025/A16 (2016)	NIOSH 6007 / Ni(CO) ₄ (1994)
Conditions environnementales		Np				
Sélectivité / Interférences		non valable pour les vapeurs de nickel (tetracarbonylnickel) ; interférence du Fe et Cr	propose ajout dosé pour correction matrice	Interférence avec le Fe, Cr Co et Fe ou HCl, HClO ₄ . Utilisation d'un mélange air/ C ₂ H ₂ et d'une raie secondaire à 352,4 nm	Interférence avec le Fe, Cr Co et Fe ou HCl, HClO ₄	les particules de Ni créent des interférences (recommandation pré-filtre)
Spéciation		analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)				
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Np	U combinée pour la fraction alvéolaire U=12,8 @ 20µg/l (0,48 µg/m ³) et 12,7 @ 40 µg/l (096 µg/m ³) 8,5 % pour la fraction inhalable	Np	U élargie = 25,6 % en inhalable; 30,6 % en alvéolaire (mais indépendant de l'élément considéré)	biais -7%, précision globales 0,099 et accuracy =/- 26,4 %
	Limite de détection	Np	Np	0,1 µg/ml (LD analytique) soit 2,5 µg si V=25 ml	0,2 µg/échantillon	0,01 µg/échantillon
	Limite de quantification	14µg/l soit 0,22 µg de Ni (0,47 µg/m ³)	82 pg par injection soit 0,098 µg/m ³ ou 0,1 µg par échantillon	Np	0,7 µg/échantillon	Np

Annexe 3.2 : Méthode 2 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES)

Tableau 73 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 – Composés du nickel

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES						
Protocoles		NIOSH 7300 (2003)	NIOSH 7301 (2003)	NIOSH 7302 (2014)	NIOSH 7303 (2003)	NIOSH 7304 (2014)	NIOSH 7306 (2015)	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol	Aérosol	Aérosol	Aérosol	Aérosol	Aérosol	
Prélèvement	actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	
	Système de prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec MCE ou PVC	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec MCE ou PVC	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec MCE	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec MCE	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec PVC	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec capsule MCE	
	Débit	1 à 4 l/min						
	Volume	5 à 1000 L			2 à > 2000 L			
	Durée	de 2,5 min à 8 h @ 2l/min			de 1 min à 16h @ 2l/min			
Analyse	Préparation échantillon	HCl HNO ₃ HClO ₄ plaque chauffante	HCl HNO ₃ plaque chauffante	HNO ₃ micro-onde	HCl HNO ₃ Bloc chauffante	HNO ₃ micro-onde	Méthodes 7300 à 7303	
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES ou ICP OES)						
	Paramètres analytiques (longueur d'onde)	231,6	231,6	Np	Np	231,6	231,6	

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES				
Protocoles		OSHA ID 125 G (2002)	MTA/MA 065/A16 (2016)	MetroPol M122 (2015)	MetroPol M124 et M125	ISO 15202(2020)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol	Aérosol	Aérosol	Aérosol	Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec MCE	Échantillonneurs de poussière inhalable avec MCE	Pompage sur cassette porte-filtre Ø avec QMA	Pompage sur cassette avec MEC (M124) ou capsules avec MEC (M125)	Échantillonneurs de poussière inhalable / tous filtres supports mais quelques données de validation avec MCE selon annexe G de 15202-2
	Débit	2 l/min	2 - 10 l/min	2 l/min	2 l/min	2 l/min
	Volume	30 à 480 L		30 - 960 l	30 - 960 l	
	Durée	4h	Np	8h	8h	
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ (+HCl) Plaque chauffante	HNO ₃ et HCl plaque chauffante	HF + HNO ₃ Ultrasons		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 AES ou ICP OES)	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES ou ICP OES)	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES ou ICP OES)	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES ou ICP OES)	Spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP AES ou ICP OES)
	Paramètres analytiques (longueur d'onde)	232,003	221,648 nm / axial	174,8	174,8	221,648 / radial

Tableau 74 : Données de validation de la méthode 2 – Composés du nickel

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES					
Protocoles		NIOSH 7300 (2003)	NIOSH 7301 (2003)	NIOSH 7302 (2014)	NIOSH 7303 (2003)	NIOSH 7304 (2014)	NIOSH 7306 (2015)
Domaine de validation		0,31 - 1,27 µg/filtre (MCE) 0,31 - 1,29 µg/filtre (PVC) volume final = 25ml	0,31 - 1,27 µg/filtre (MCE) 0,31 - 1,29 µg/filtre (PVC) volume final = 25ml	0,75-225 µg/filtre volume final = 25ml	5-50 µg/filtre volume final = 25ml	1,5 - 450,4 µg/filtre volume final = 50ml	2 à 14,9 µg/échantillon (Vf non précisé car dépendant de la procédure de mise en solution)

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES					
Protocoles		NIOSH 7300 (2003)	NIOSH 7301 (2003)	NIOSH 7302 (2014)	NIOSH 7303 (2003)	NIOSH 7304 (2014)	NIOSH 7306 (2015)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique		109,6% et 101,2 % à 3 LD et 10 LD respectivement (avec n=25) pour MEC 111,0% et 103,6 % à 3 LD et 10 LD respectivement (avec n=25) pour PVC	112,2% et 94,2 % à 3 LD et 10 LD respectivement (avec n=25) pour MEC 86,2% et 100,8 % à 3 LD et 10 LD respectivement (avec n=25) pour PVC	98,3% (n=6) pour charge faible et 97,7% (n=6) pour charge élevée	Np	102,93% et précision Sr 0,0475 (n=5) pour charge faible et 110,59% précision Sr 0,0080 (n=6) pour charge élevée	charge faible à 2µg/échantillon 108 % (n=9), charge moyenne à 7,1 µg/échantillon 104% (n=9) et charge élevée à 15µg/échantillon 103% (n=9)
Capacité / Volume de claquage		Np. cf domaine de validation et coefficient désorption, etc					
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Np					
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		Np					
Conditions environnementales		Np					
Sélectivité / Interférences		Np					
Spéciation		analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)					
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Np	Np	biais -0,0063, S _r ^T (%) 0,672, accuracy 1,73	Np	biais 0,0787, S _r ^T (%) 0,0338, accuracy 13,8 % et biais 0,0645, S _r ^T (%) 0,0159, accuracy 9,2 % selon l'appareil utilisé (Fisons ou P.E. Optima)	biais 0,0498, précision (S _r ^M) 0,055 et précision globale S _r ^T ^N , accuracy 17,2 %
	Limite de détection	0,02 µg/échantillon estimée (vérifiée avec tx de recup)	0,02 µg/échantillon estimée (vérifiée avec tx de recup)	0,2 µg/échantillon	Np	0,3 µg/échantillon	0,56 µg/échantillon
	Limite de quantification	Np	Np	Np	0,98 µg/échantillon estimée	Np	Np

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES				
Protocoles		OSHA ID 125 G (2002)	MTA/MA 065/A16 (2016)	MetroPol M122 (2015)	MetroPol M124 et M125	ISO 15202(2020)
Domaine de validation		105 à 420 µg (Vf 50 ml)	0,475 à 209,2 µg (Vf= 25 ml)	7,5 à 750 µg/filtre (Vf = 15 ml)		Basé sur la VLEP en vigueur (sans précision de la valeur) v= 25 ml (annexe G) prob 1 mg/m ³ donc de 96 µg à 1920 µg
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique		n=6 à 0,5, 1 et 2 X VLEP(soit 1 mg/m ³) et pour un vol = 200 L ; soit entre 105 et 420 µg + analyse NIST 1648 (urban part matter) avec recouvrement de 85,3, 85,9 et 87,9 % pour une prise d'échantillon de 100 mg	Récupération sur CRM à 3,7% CV 3,2%, RA 96,8% et biais -3,2 essais d'aptitude entre 66,4 et 197 µg/filtre CV 2,2% biais 4,2%	répétabilité à 5 mg/l (soit 0,16 mg/m ³ pour 4h a 2 l/min) et pour 10 mesures étalon ds matrice pdt 3h) 1,7% ; rep intralot 1,2 µg/filtre ; interlot 1,6 µg/filtre, LD inst 3,6 µg/filtre ; TR 101,2% @ 7,5 mg/m ³ ; 102,2% @75 mg/m ³ et 96,5% @750 mg/m ³ avec n=1 par charge		Np
Capacité / Volume de claquage		Np. cf domaine de validation et coeff desorption, etc	Np. cf domaine de validation et coeff desorption, etc	Np. cf domaine de validation et coeff desorption, etc	Np. cf domaine de validation et coeff desorption, etc	Np. cf domaine de validation et coeff desorption, etc
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Np	Np	Np	Np	Np
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		bcp d'information sur les Ghostwipes (stockage, stabilité des échantillon digérés, interferences) mais procédure de digestion différente	Np	Np	Np	Np
Conditions environnementales		Np	Np	Np	Np	Np
Sélectivité / Interférences		Np	Np	Np	Np	Np
Spéciation		analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)	analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)	analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)	analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)	analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV 0,025, biais 0,017, analytical error +/- 6,6%	Composantes de U détaillée avec U (k=2) = 25,2% en fraction inh (mais independant de l'element considéré)	Np	Np	conforme à EN482 et EN13890 (évaluation basée sur la VLEP en vigueur)

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-AES				
Protocoles		OSHA ID 125 G (2002)	MTA/MA 065/A16 (2016)	MetroPol M122 (2015)	MetroPol M124 et M125	ISO 15202(2020)
	Limite de détection	qualitative 0,59µg/échantillon et quantitative 2,0 µg/échantillon	0,17 µg/filtre	0,0002 mg/m ³ pour prt de 4h/2l/min soit 0,1 µg/échantillon		10 µg/l (25 ml)
	Limite de quantification	Np	0,36 µg/filtre	0,0006 mg/m ³ pour prelt de 4h/2l/min soit 0,29 µg/échantillon		34 µg/l (25 ml)

Eléments complémentaires extraits du protocole MTA/MA 065/A16 :

Domaine de validation :

Elemento	Nivel	m _a µg/filtro	m _R µg/filtro	RA _i (%)	CV (%)	Sesgo, B _i (%)	RA _i (%)	$\sqrt{\frac{\sum B_i^2}{n}}$ (%)	CV _p (%)
Ni	0,1 VLA-ED	0,499	0,475	95,2	3,72	-4,8	101,7	4,9	2,2
	VLA-ED	99,8	104,9	105,1	0,4	5,1			
	2 VLA-ED	199,6	209,2	104,8	0,67	4,8			

Calcul de l'incertitude élargie :

Tabla B.6
Cuantificación de las componentes de la incertidumbre

		Fracción inhalable	Fracción respirable
COMPONENTE DE LA INCERTIDUMBRE	Fuente de información	u (%)	u (%)
Incertidumbre volumen muestreo			
- Calibración del caudal (medidor de caudal másico)	UNE 13890 (B.2.2)	0,61	0,61
- Lectura del caudal (medidor de caudal másico)	UNE 13890 (B.2.2)	2	2
- Estabilidad del caudal de la bomba;	UNE EN ISO 13137 (± 5%) para la fracción inhalable/ Incluido en la desviación respecto al caudal nominal para los preseparadores en la fracción respirable UNE 13890 (B.3.2.6)	2,89	--
- tiempo de toma de muestra.	UNE EN ISO 13137 (± 0,5 %)	0,27	0,27
u_v		3,6	2,2
Incertidumbre asociada a la eficacia de muestreo			
- Calibración del sistema de ensayo del muestreador	UNE 13890 (B.3.4.1) y B.3.4.2	0,5	1
- Estimación de la concentración muestreada	UNE 13890 (B.3.4.2)	4	1
- Sesgo respecto al convenio	UNE 13890 (B.3.4.2)	7,5	8
- Desviación respecto al caudal nominal para los preseparadores (caudal promedio)	UNE 13890 (B.3.4.2)		6
- Variabilidad individual de los muestreadores	UNE 13890 (B.3.4.2)		7
u_{em}		8,5	12,3
Incertidumbre asociada al transporte y al almacenamiento			
- Transporte	UNE 13205	2,89	2,89
- Almacenamiento	estables	---	---
u_t		2,9	2,9
Incertidumbre del muestreo u_m		9,7	12,8
Incertidumbre analítica			
Sesgo analítico	Calculado a partir de los datos de participación en ensayos de aptitud (12.21)	5,20	5,20
Precisión analítica	5%	5	5
Función de calibración	2% UNE 13890	2,00	2,00
Deriva instrumental	5%	2,89	2,89
u_a		8,02	8,01
Incertidumbre combinada, u_c		12,6	15,1
Incertidumbre expandida, U (k = 2)		25,2	30,2

Annexe 3.3 : Méthode 3 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Tableau 75 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 – Composés du nickel

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS			
Protocoles		OSHA 1006 (2005)	IRSST MA 362 (2011)	IRSST MA 394 (2018)	ISO 30011 (2010)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol			
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif			
	Système de prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre support MCE	Pompage sur cassette porte-filtre support MCE	Pompage sur cassette porte-filtre Capsules Solu-Sert	renvoi à la norme 15202-2 (-membranes esters de cellulose, fibre de quartz, PVC et PTFE) support MCE pour la détermination des LD et LQ
	Débit	2 L/min	1,5L/min	1,5L/min	Basé sur la norme 15202-1 2 l/min
	Volume	480 l	180 l	180 l	Np (60 à 960 L)
	Durée	240 min	120 min	120 min	de 30 à 480 min
Analyse	Préparation échantillon	protocole très détaillé (programme température micro-onde) : micro-onde avec HNO ₃ et H ₂ O ₂ puis HCl V final = 50 ml	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl au choix ("Acid digestion of samples (Solu-Sert + collected particles)." + chauffage sur plaque avec agitation et volume final à 10 ml avec HNO ₃ à 1% + dilution 1/10 dans HNO ₃ 1%	HNO ₃ +HCl plaque HF+ HNO ₃ Ultrasons H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque HClO ₄ +HNO ₃ plaque (-> non conseillé car chlorures) HNO ₃ ± HF μ-ondes LD et LQ déterminées avec traitement micro-onde 4 % (fraction volumique) d'acide nitrique.
	Technique d'analyse	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICPMS)			
	Paramètres analytiques	Ni 60	Ni 60 / mode DRC avec NH ₃	Ni 60 (mode DEC/KED avec He)	Ni 60

Tableau 76 : Données de validation de la méthode 3 – Composés du nickel

Description	Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS			
	OSHA 1006 (2005)	IRSST MA 362 (2011)	IRSST MA 394 (2018)	ISO 30011 (2010)
Domaine de validation	Concentration cible à 1 mg/m ³ ; de 0,1 à 2 X concentration cible donc de 0,1 à 2 mg/m ³ (masse cible à 500 µg/support)	de 20 à 400 µg/l (soit de 1 à 22 µg/m ³ pour 180 L et 10 ml de solution d'extraction)	de 0,0011 mg/m ³ à 2,2 mg/m ³	Np
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / Taux récupération analytique	<p>* EC dopées à 0,2, 50, 250, 500 et 1000 µg (n=6 pour chaque niveau de concentration) : 99,4 % toute charge confondue (avec une minéralisation HNO₃/H₂O₂/HCl et un chauffage microondes et un taux variant de 95,7 à 104 % selon les concentrations). Le taux de recouvrement par minéralisation H₂SO₄/H₂O₂/HCl et chauffage par plaque est peu satisfaisant avec un rendement moyen de 92,8 % (et pour des concentrations de dopage allant de 250 à 1000 µg).</p> <p>* Efficacité de rétention à 500 µg de Ni soluble + aspiration d'air humide 80 % humidité pdt 5 h à 2 L.min-1 : 98,9 %,</p> <p>* Taux de récupération du PAD (backup) avec 500 µg de Ni : 100 %,</p> <p>* Taux de recouvrement des membranes EC utilisées pour essuyer les parois dopées avec 500 µg de Ni : 102 %,</p> <p>* La digestion du CRM 1648 (en plaque chauffante et micro-onde) comportant 8,366µg de Ni (n=6) : 75 % au micro-onde et 77,7% à la plaque chauffante.</p>	<p>Exactitude (n=10) 93,5 %</p> <p>Fidélité (n= 44 avec 11 membrane à 4 concentration Mais valeurs non mentionnées) : avec répétabilité 2,5 % et répliquabilité à 0,73 %)</p>	taux de récupération est de 102,7% sans plus d'information (charge ? n= ?)	Np
Capacité / Volume de claquage	Np	Np	Np	Np
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Np	Np	Np	Np
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	La conservation a été testée par dopage des filtres à charge équivalente à 1 mg/m ³ et en cassettes (n=3 par charge et pas durée de stockage) puis passage d'un flux d'air (4h à 2L.min-1, HR = 80% et T =		le protocole mentionne que les échantillons sont stables à température ambiante et que la durée maximale de	

Description		Prélèvement actif sur filtre/membrane, digestion acide et analyse par ICP-MS			
Protocoles		OSHA 1006 (2005)	IRSST MA 362 (2011)	IRSST MA 394 (2018)	ISO 30011 (2010)
		22,2°C), puis stockage à température ambiante et analyse après 0, 3, 6, 10, 13, 17 jours. Les taux recouvrement varient de 99,7 à 103%		conservation n'a pas été déterminée.	
Conditions environnementales		Np			
Sélectivité / Interférences		⁴⁴ Ca ¹⁶ O -> ajuster le débit du nébuliseur pour minimiser le taux d'oxydes			Équations correction d'interférences et cellules de réaction et/ou collision
Spéciation		analyse du Ni total (pas de détermination des composés du Ni)			
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude type composée relative (standard error estimate) : ± 5,37 %, Incertitude globale élargie (precision) : ±10,5%	Incertitude analytique (CVa) : 1,8% Incertitude étendue (CVE) 10,4% Exactitude (n=10) 93,5 % Fidélité (n= 44 avec 11 membrane à 4 concentration) : avec répétabilité 2,5 % et réplicabilité à 0,73 %)	Incertitude analytique (CVa) : 3.3 % , précision : 2,6% (replicabilité) et 2,1 % (repetabilité) ; justesse : 99,4 % ; récupération : 102,7 % (n= ?)	En ce qui concerne les mesurages réalisés à des fins de comparaison avec les Threshold Limit Values (TLV, valeurs limites tolérables, voir Référence [15]) moyennes pondérées sur une période de 8 h, la méthode s'est avérée conforme aux exigences relatives à l'incertitude spécifiées dans l'EN 482[9] pour tous les métaux et métalloïdes sélectionnés, à l'exception du manganèse, de l'argent et de l'uranium. Les données obtenues lors de ces expériences, y compris la moyenne, l'écart-type, la répétabilité et le reproductibilité, ont été calculées conformément à l'ASTM E 691
	Limite de détection	37 ng/filtre soit 77 ng.m-3 pour 480 L (et 38 ng.m-3 pour 960 L)	1,3 ng/filtre (pour 10 ml) soit 7,2 ng/m ³ pour 180L (et 1,35 ng.m-3 pour 960l)	0,31 µg.L-1 soit 3,1 ng/filtre soit 17,2 ng.m-3 pour 180 L (et 3,2 ng.m-3 pour 960l)	mentionne plusieurs limites de détection issues de plusieurs références(dont l'OSHA 1006) : Isotope 60 / 0,0034 µg/l -> 0,034 ng/filtre (pour 10 mL) soit 0,035 ng/ m ³ pour 960 L
	Limite de quantification	120 ng/filtre soit 0,25 µg.m-3 pour 480 L d'air prélevés	4,3 ng/filtre (pour 10 ml) soit 23,9 ng/m ³ pour 180L	1 µg.L-1 soit 10 ng/filtre soit 55,5 ng.m-3 pour 180 L	isotope 60 / 0,12 µg/l -> 1,2 ng/filtre (pour 10 mL) soit 1,25 ng/m ³ pour 960 L

Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du nitrobenzène dans l'air des lieux de travail

Annexe 4.1 : Méthode 1 - Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption par solvant puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID ou NPD

Tableau 77 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - Nitrobenzène

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant			
		Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD			
Protocoles		NIOSH 2005 (2016) ; NF ISO 16200-1 (2000) ; MDHS 96 (2000)	INSST MTA/MA-037/A96 (1996)	MetroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	NIOSH 2017 (1998)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Tube de gel de silice (150/75 mg ; 20-40 mesh) 7cm de long, 6 mm ID, 4 mm ID avec bouchon de laine de verre silanisé qui précède la partie avant et mousse en polyuréthane séparant les 2 sections du gel de silice	Tube de gel de silice (520/260 mg) de 11 cm et 8 cm de diamètre extérieur, précédé d'un bouchon de laine de verre silanisé	Filtre en fibre de verre traité à l'acide sulfurique 0,26N) en cassette fermée 37 mm en polystyrène + Tube gel de silice 11 cm, 8 mm de diamètre (520/260 mg) avec bouchon de laine de verre silanisé qui précède la partie avant et mousse en polyuréthane séparant les 2 sections du gel de silice	Filtre en fibre de verre traité à l'acide sulfurique 0,26N) en cassette fermée 37 mm en polystyrène + Tube gel de silice 11 cm, 8 mm de diamètre (520/260 mg) avec bouchon de laine de verre silanisé qui précède la partie avant et mousse en polyuréthane séparant les 2 sections du gel de silice
	Débit	0,01 à 1 L/min (pour 8h de prélèvement : 0,02 L/min pour un volume de 10L et 0,3125 mL/min pour un volume de 150L)	max 0,4 L/min	0,2 L/min	0,2 L/min
	Volume	10 à 150 L	12 L	entre 5 et 50 L	entre 5 et 50 L
	Durée	non recommandée ; selon débit et volume	non recommandée : selon débit et volume, 30 min	25 min (pour 5 L) et 4,17h (pour 50 L)	25 min (pour 5 L) et 4,17h (pour 50 L)

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD			
Protocoles		NIOSH 2005 (2016) ; NF ISO 16200-1 (2000) ; MDHS 96 (2000)	INSST MTA/MA-037/A96 (1996)	MetroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	NIOSH 2017 (1998)
Analyse	Préparation échantillon	désorption dans le méthanol avec bain à ultrasons 30 min	désorption dans 2 mL d'acétate d'éthyle	désorption dans 2 mL d'éthanol avec bain à ultrasons 60 min	désorption dans 2 mL d'éthanol avec bain à ultrasons 60 min
	Technique d'analyse	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID
	Paramètres analytiques	Volume d'injection 1 µL Température d'injection 250°C Température du détecteur : 300°C Gradient : 80°C (1 min), 8°C/min jusqu'à 180°C Gaz vecteur : He 2,5 à 3 mL/min Colonne capillaire 30 m x 0,53 mm ID crossbonded 5% diphenyl 95% dimethylpolysiloxane	colonne chromatographique en silice fondue de 25 m x 0,2 mm ID remplie de FFAP ou autre Température d'injection 250°C ; 5 µL Température du détecteur 10°C	Injection 1 µL ; température d'injection 250°C, température du détecteur 300°C ; gradient de température 35 à 150°C (8°C/min) ; gaz vecteur hélium à 2,4 mL/min ; colonne capillaire 30m, 0,32 mm, 1 µm (Rtx-5 ou équivalent)	Injection 1 µL ; température d'injection 250°C, température du détecteur 300°C ; gradient de température 35 à 150°C (8°C/min) ; gaz vecteur hélium à 2,4 mL/min ; colonne capillaire 30m, 0,32 mm, 1 µm (Rtx-5 ou équivalent)

Tableau 78 : Données de validation de la méthode 1 - Nitrobenzène

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD			
Protocoles		NIOSH 2005 (2016) ; NF ISO 16200-1 (2000) ; MDHS 96 (2000)	INSST MTA/MA-037/A96 (1996)	MetroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	NIOSH 2017 (1998)
Domaine de validation	Pour 30 L : 1,98 à 9,60 mg/m ³ (données de validation) Adaptation pour 150 L : 0,396 à 1,92 mg/m ³ Adaptation pour 100 L : 0,594 à 2,88 mg/m ³	entre 0,5 et 11 mg/m ³ (pour 12 L d'air)	entre 3 et 60 µg/échantillon Pour un volume de 30 L : 0,1 à 2 mg/m ³	27 à 460 µg / échantillon Pour 50 L : 0,54 à 9,2 mg/m ³ Pour 48 L : 0,56 à 9,6 mg/m ³	

Description	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD			
	NIOSH 2005 (2016) ; NF ISO 16200-1 (2000) ; MDHS 96 (2000)	INSST MTA/MA-037/A96 (1996)	MetroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	NIOSH 2017 (1998)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	98,70%	100% (à vérifier à chaque lot de gel de silice)	98% entre 3 et 60 µg/éch (n=3)	Efficacité de désorption de 98% à 10 x LD
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NR	NR	NR	NR
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR	NR	NR	NR
Rétrodiffusion	NR	NR	NR	NR
Capacité / Volume de claquage	capacité > 2,8 mg/éch	à 75% d'humidité, pour une concentration de 63,13 mg/m ³ = 2,9L	non évalué	non connu
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	oui	NR	vérifiée jusqu'à 2 mg/m ³ pour un prélèvement de 30 L	non mentionné mais FID linéaire
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	30 jours à 0°C	jusqu'à 14 jours suivant le prélèvement avec conservation au réfrigérateur (stabilité étudiée pour un prélèvement à environ 10 mg/m ³ avec humidité 91%)	8 jours à température ambiante pour 3 à 60 µg/échantillon (n=3)	60 jours (taux de récupération à 95% pour une charge à 0,12 mg soit 2,4 à 24 mg/m ³ pour des prélèvements respectivement de 50 ou de 5 L)
Conditions environnementales	Forte humidité durant l'échantillonnage peut réduire le volume de claquage	Essais (données interlaboratoires) effectués pour des humidité entre 2 et 91% => biais < 10%	non évalué	baisse importante de la capacité de piégeage du nitrobenzène sur tube de silice dans des conditions d'humidité élevée
Sélectivité / Interférences	Tout composé au même temps de rétention peut interférer	NR	même temps de rétention	Aucune interférence identifiée. Possible interférence d'autres

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou NPD			
		NIOSH 2005 (2016) ; NF ISO 16200-1 (2000) ; MDHS 96 (2000)	INSST MTA/MA-037/A96 (1996)	MetroPol-M-17/V01 (2016) NFX 43-267 (2014)	NIOSH 2017 (1998)
					composés sortant au même temps de rétention
Spéciation		NR	NR	NR	NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Précision : 12,3% (1,98 à 9,6 mg/m ³ pour 30 L d'air) Sr = 0,12 (unité?)	CV de la méthode (données interlaboratoires) < 5% sur l'ensemble du domaine d'application	précision analytique (Sr) = 0,033	NR
	Limite de détection	LD = 0,6 µg/échantillon Pour 100 L : 0,006 mg/m ³	LD = 5 ng (rapport signal/bruit 5/1)	1 µg/échantillon Pour 50 L : 0,02 mg/m ³ Pour 48 L : 0,021 mg/m ³ (calculée à partir des blancs ?)	NR
	Limite de quantification	Par le calcul (10/3 de la LD) Pour 100 L : 0,02 mg/m ³	NR	Par le calcul (10/3 de la LD) Pour 50 L : 0,067 mg/m ³ Pour 48 L : 0,069 mg/m ³	NR
Informations complémentaires		2 à 10 blancs par série	NR	NR	NR

Annexe 4.2 : Méthode 2 - Prélèvement passif sur support diffusif, désorption solvant puis analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou détection FID

Tableau 79 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - Nitrobenzène

Description	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles	ISO 16200-2 (2000)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Gaz/vapeur
Actif / passif	Prélèvement passif
Système de prélèvement	Badge diffusif (Assay technology, préleveur de type E) avec charbon
Débit	5,68 mL/min
Volume	NR
Durée	NR
Préparation échantillon	solvant
Technique d'analyse	GC-FID ou MS
Paramètres analytiques	NR

Tableau 80 : Données de validation de la méthode 2 - Nitrobenzène

Description	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles	ISO 16200-2 (2000)
Domaine de validation	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	NR

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles		ISO 16200-2 (2000)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NR
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NR
Rétrodiffusion		NR
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		NR
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		NR
Spéciation		NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		NR

Annexe 4.3 : Méthode 3 – Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID

Tableau 81 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - Nitrobenzène

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles		NF EN ISO 16017-1 (2001) MDHS 72 (1993) MDHS 104 - Méthode 1 (2016)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Tube adsorbant Tenax TA (200mg, 35 à 80 mesh)
	Débit	50 à 100 mL/min
	Volume	1 à 10 L
	Durée	de quelques minutes à 2 heures
Analyse	Préparation échantillon	désorption thermique à 200°C
	Technique d'analyse	GC-FID, MS ou détecteur approprié
	Paramètres analytiques	colonne capillaire

Tableau 82 : Données de validation de la méthode 3 - Nitrobenzène

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre	
		Désorption thermique Analyse par GC/FID	
Protocoles		NF EN ISO 16017-1 (2001) MDHS 72 (1993) MDHS 104 - Méthode 1 (2016)	
Domaine de validation		NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique		NR	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NR	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NR	
Rétrodiffusion		NR	
Capacité / Volume de claquage		SSV extrapolé = 14 000 L Retention volume = 28 000 L	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage		NR	
Conditions environnementales		NR	
Sélectivité / Interférences		NR	
Spéciation		NR	
Conditions de déterminatio	Estimation de l'incertitude élargie	NR	

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles		NF EN ISO 16017-1 (2001) MDHS 72 (1993) MDHS 104 - Méthode 1 (2016)
n de VLEP-8h	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		NR

Annexe 4.4 : Méthode 4 – Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre, désorption thermique puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID

Tableau 83 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 - Nitrobenzène

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles		MAK method number 1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Préleveur fraction inhalable GGP mini avec filtre en fibres de quartz 37mm + Tube adsorbant Tenax TA® (75 mg, 35-60 mesh ; 6,3 mm x 90 mm, 5 mm ID) en aval
	Débit	4 L/h <=> 0,066 L/min en tête de prélèvement
	Volume	4 L
	Durée	1h
Analyse	Préparation échantillon	filtre ajouté au tube désorption thermique à 280°C pendant 20 min ; piège à froid Tenax TA
	Technique d'analyse	GC-FID avec MS en parallèle (rapport de division 1:1)
	Paramètres analytiques	colonne capillaire DB-624 : 20m, 1,4 µm, 0,25 mm (par exemple) température du FID 320°C Gaz de détection Hydrogène (45 mL/min)/air synthétique (450 mL/min) Gradient de température : 10 min (35°C) avec 10°C min jusqu'à 240°C (10 min) MS ionisation électronique 70 eV ; 180/200°C ; 35 à 520 uma

Tableau 84 : Données de validation de la méthode 4 - Nitrobenzène

Description	Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles	MAK method number 1
Domaine de validation	0,06 à 1,2 mg/m ³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	Taux de récupération de 100% (n=6, dopage sur filtre)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NR
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR
Rétrodiffusion	NR
Capacité / Volume de claquage	Dopage sur le tube d'absorption de 6 µg (1,5 mg/m ³), place d'un 2 ^{ème} tube derrière le 1er et aspiration de 8L d'air avec humidité relative de 80% et 23°C => aucun claquage
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	oui
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	À 0,06 et 1,2 mg/m ³ (dopage sur le tube Tenax puis passage de 4L d'air avec humidité 80%) ; stockage à température ambiante (tubes fermés) => stable sur au moins 4 semaines (pas d'essais au-delà)
Conditions environnementales	pas d'influence de l'humidité 80% (dopage de filtres (n=6) à 0,06 ; 0,6 et 1,2 mg/m ³ puis passage d'air à 80% d'humidité et 23°C) pas d'influence de la température à 10 et 40°C (dopage de filtres à 6 µg soit 1,5 mg/m ³ (n=3), humidité = 50%)
Sélectivité / Interférences	MS utilisée en parallèle du FID afin de détecter d'éventuelles interférences chromatographiques au même temps de rétention en FID

Description		Prélèvement actif sur tube adsorbant et filtre Désorption thermique Analyse par GC/FID
Protocoles		MAK method number 1
Spéciation		NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Écart-type : 1,6 à 5,5% U = 21% de 0,06 à 1,2 mg/m ³ et n=6 déterminations (80% d'humidité et 23°C)
	Limite de détection	non calculable car LQ non définie par les blancs
	Limite de quantification	0,0085 mg/m ³ pour 4 L d'air prélevé Détermination selon la norme DIN 32645 (dopage de filtres)
Informations complémentaires		NR

Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la 1-méthyl-2-pyrrolidone dans l'air des lieux de travail

Annexe 5.1 : Méthode 1 – Prélèvement actif par barbotage, puis analyse par chromatographie gazeuse, détection FID ou N-FID

Tableau 85 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – 1-méthyl-2-pyrrolidone

Description		Prélèvement actif par barbotage Analyse par GC/FID ou GC/N-FID
Protocoles		MAK Air monitoring Methods, Vol. 1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte
Prélèvement	Actif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Prélèvement par barbotage 2 barboteurs en série contenant 6 mL d'acétone. Présence de frittés. Les barboteurs sont refroidis.
	Débit	0,5 L/min
	Volume	Volume recommandé de 1 L (soit 2 min à 0,5 L/min)
	Durée	> 5min (désaccord avec débit et volume recommandé)
Analyse	Préparation échantillon	Le contenu de chaque barboteur est versé dans un ballon de 10 mL. Le volume est complété avec de l'acétone.
	Technique d'analyse	GC FID ou GC N-FID
	Paramètres analytiques	Colonne acier longueur 2,4m diamètre interne 2,36 mm 10% carbowax 20M on chromosorb W. Le protocole recommande l'utilisation d'un détecteur N-FID (moins d'interférents).

Tableau 86 : Données de validation de la méthode 1 – 1-méthyl-2-pyrrolidone

Description	Prélèvement actif par barbotage Analyse par GC/FID ou GC/N-FID
Protocoles	MAK Air monitoring Methods, Vol. 1
Domaine de validation	GC N-FID : 0,15 à 19 mg/m ³ GC FID : 0,6 à 13,5 mg/m ³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	Une quantité connue de NMP a été introduite dans une bouteille contenant 0,5L d'acétone. La bouteille a été chauffée à 35°C. Les vapeurs ont été prélevées par passage dans 2 barboteurs. Taux de recouvrement être 78 et 96% (NMP retrouvée dans le 1er barboteur)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	non concerné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	non concerné
Rétrodiffusion	non concerné
Capacité / Volume de claquage	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée pour 20µg de NMP dans 10 mL d'acétone
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	NR
Conditions environnementales	NR
Sélectivité / Interférences	Pas d'interférence avec benzène, trichlorométhane, diéthyl éther, dichlorométhane, N,N-diméthyl formamide, 1,4-dioxane, éthyl acétate, méthanol, n-hexane, n-heptane, méthylisobutylcétone, xylène, tétrachlorométhane, acétonitrile, 1-butanol, éthanol, cyclohexane, pyridine, carbon disulfide, tétrachloroéthène en GC N-FID
Spéciation	Oui

Description		Prélèvement actif par barbotage Analyse par GC/FID ou GC/N-FID
Protocoles		MAK Air monitoring Methods, Vol. 1
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	N-FID : standard deviation = 4,0 - 3,7% variation moyenne = 8,4 - 7,7% pour un domaine de concentration 0,88-19 mg/m ³ FID / standard deviation = 6,1% variation moyenne = 13,2% pour une concentration de 13,5 mg/m ³
	Limite de détection	0,15 mg/m ³ pour un volume de 1 L soit 0,15 µg en GC N-FID 0,6 mg/m ³ pour un volume de 1 L soit 0,6 µg en GC N-FID
	Limite de quantification	3*LD = 0,45mg/m ³ - 0,45 µg en GC N-FID 3*LD = 1,8 mg/m ³ - 1,8 µg en GC FID
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	
	Limite de détection	
	Limite de quantification	
Informations complémentaires		

Annexe 5.2 : Méthode 2 – Prélèvement passif, désorption par solvant puis analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou détection FID

Tableau 87 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 – 1-méthyl-2-pyrrolidone

Description		Prélèvement par diffusion Désorption par solvant Analyse par GC/FID ou MS	
Protocoles		ISO 16200-2	MDHS 88
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement passif	Prélèvement passif
	Système de prélèvement	Dosimètre 3M : badge contenant du charbon actif avec membrane blanche en polypropylène (dispositif de type B) Dispositif de type E Assay technology. Charbon actif recouvert d'une grille d'échantillonnage contenant des orifices	Dosimètre 3M 3500/20 (badge contenant du charbon actif avec une membrane blanche en polypropylène)
	Débit	28,8 cm ³ /min pour dosimètre 3M 4,22 cm ³ /min pour dispositif Assay technology	28,8 cm ³ /min
	Volume	13,8 L pour 8 h (dosimètre 3M) 2,02 L pour 8 h (dispositif assay technology)	0,864 L pour 30 min à 13,8 L pour 8 h
	Durée	la norme recommande 8 heures durée inférieure possible jusqu'à 30 min	30 min à 8h (la possibilité de faire des prélèvements de durée inférieure à 30 min est citée. Il est toutefois indiqué que les données de validation sont toujours fournies pour des durées supérieures à 30 min)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption chimique (généralement CS ₂)	Désorption chimique avec 1,5 mL de solvant en agitant pendant 30 minutes (généralement CS ₂)
	Technique d'analyse	GC/FID ou MS ou autre type de détecteur adapté	GC/FID ou MS
	Paramètres analytiques	NR (conditions conseillées : 50m*0,22mm fused silica columns with thick film BP-1 or P-10 stationary phases)	NR (conditions conseillées : 50m*0,22mm fused silica columns with thick film BP-1 or BP-10 stationary phases)

Tableau 88 : Données de validation de la méthode 2 – 1-méthyl-2-pyrrolidone

Description	Prélèvement par diffusion Désorption par solvant Analyse par GC	
	ISO 16200-2	MDHS 88
Domaine de validation	NR (données non spécifiques 1 à 1000 mg/m ³ pour COV)	NR (données non spécifiques 1 à 1000 mg/m ³ pour COV)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	NR	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Niveau d'évaluation C pour les 2 dispositifs (débit calculés à partir de coefficients de diffusion connus ou estimés et à partir des caractéristiques géométriques du dispositif de prélèvement)	3M 3500/20 : niveau d'évaluation C (débit calculés à partir de coefficients de diffusion connus ou estimés et à partir des caractéristiques géométriques du dispositif de prélèvement)
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR	NR
Rétrodiffusion	NR	NR
Capacité / Volume de claquage	NR	NR
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 La fiche technique 3M indique de conserver les supports prélevés au frais
Conditions environnementales	NR	Pas de données spécifiques. Une vitesse supérieure à 0,1 m/s est suffisante et il est indiqué qu'aucun impact n'a été observé pour des vitesses de l'ordre de 2,5m/s. La fiche technique des badges 3M indique des plages d'utilisation entre -30 à 55 °C, et 0 à 95% d'humidité relative. Vitesse d'air indiquée de 7,62 m/min.
Sélectivité / Interférences	NR (juste mention des composés ayant un temps de rétention voisin)	NR
Spéciation	oui	Oui

Description		Prélèvement par diffusion Désorption par solvant Analyse par GC	
Protocoles		ISO 16200-2	MDHS 88
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			

Annexe 5.3 : Méthode 3 – Prélèvement actif sur support adsorbant, désorption par solvant puis analyse par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou détection FID ou NPD

Tableau 89 : Paramètres descriptifs méthode 3 – 1-méthyl-2-pyrrolidone

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant			
		Désorption par solvant Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS			
Protocoles		DFG Method 1	DFG Method 2	DFG Method 3	Métropol M15
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Silica gel tubes, type ADS, Dräger Safety AG & Co. KGaA, 23560 Lübeck, Germany (il est indiqué que seuls ces tubes peuvent être utilisés)	Silica gel tubes, de type ADS, Dräger Safety AG & Co. KGaA, 23560 Lübeck, Germany (il n'est pas indiqué que seuls ces tubes peuvent être utilisés)	Tubes de gel de silice 300/150 mg SKC silica gel 226-10-04 Les tubes avant utilisation sont dopés avec une solution de d9-NMP dans du méthanol. Conservation des tubes à +4°C	Résine Amberlite XAD7; TUBE 70 mm diam 4 mm; 80mg/ 40mg. Résine Amberlite XAD7 nettoyée pendant 4 heures au méthanol à l'aide d'un extracteur de Soxhlet puis étuvée à 100°C.
	Débit	20L/h soit 0,333 L/min	20L/h soit 0,333 L/min	20L/h soit 0,333 L/min	0,5L/min
	Volume	40L	40L	40L	120 L
	Durée	2 h	2 h	2 h	maximum 4h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption par 2,5 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium (à 2% dans le méthanol). Vial fermé puis ajout après 30mn d'un étalon interne 20µL d'une solution de Dibutylamine (3.04 mg/mL dans le méthanol)	Désorption par 2,5 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium (à 2% dans le méthanol). Vial fermé puis ajout après 30mn d'un étalon interne 20µL d'une solution de Dibutylamine (3.04 mg/mL dans le méthanol). Solution rapidement remuée puis filtrée avant analyse.	Désorption avec 20mL de méthanol. Agitation pendant 2 heures. 1mL récupéré après filtration pour analyse	Solvant de désorption : solution d'acétone avec 5 % eau. Désorption avec 10 mL et 4 min aux ultrasons.
	Technique d'analyse	GC/NPD	GC/N-FID	GC/MS	GC/NPD
	Paramètres analytiques	Colonne : Fused silica phase stationnaire: Rtx®-5 Amine (from Restek) longueur: 30 m diamètre interne: 0,25 mm détecteur : 200°C volume analysé : 1µL	Colonne : Fused silica phase stationnaire: Rtx®-5 Amine (from Restek) longueur: 30 m diamètre interne: 0,25 mm volume analysé : 1µL	Colonne : Fused silica phase stationnaire: 100% PEG longueur: 30 m diamètre interne: 0,25 mm volume analysé : 1µL	Colonne polaire. PEG 60m. Diamètre 0,32mm. Détecteur thermoionique

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant			
		Désorption par solvant Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS			
Protocoles		Métropol M149	OSHA PV2043	NIOSH 1302	MDHS96
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif	Prélèvement actif
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif 150mm et diamètre de 8 mm. 900mg dans plage de mesure et 300mg dans zone de garde.	Tube de charbon actif 7cm et diamètre de 6 mm. 100mg dans plage de mesure et 50mg dans zone de garde. Tubes SKC ou équivalent.	Tube de charbon actif 100mg dans plage de mesure et 50mg dans zone de garde.	Tube de charbon actif 7cm et diamètre de 6 mm. 100mg dans plage de mesure et 50 mg dans zone de garde. D'autres adsorbants peuvent être utilisés pour des applications particulières.
	Débit	0,5 à 1,0 L/min	0,2 L/min	0,05 à 0,2 L/min	Pas de données spécifiques NMP
	Volume	30 à 120L	10 L	0,5 à 125 L	Pas de données spécifiques NMP
	Durée	maximum 2h	50 minutes	10h max à 0,2L/min	Pas de données spécifiques NMP
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 10mL de dichlorométhane. Passage aux ultrasons pendant 10min (possibilité agitation mécanique pendant 30min). Séparation des plages de mesure pour la désorption.	Désorption avec 1 mL d'une solution de dichlorométhane / méthanol (95:5) pendant 30 min avec agitation ponctuelle.	Désorption avec 1 mL d'une solution de dichlorométhane / méthanol (95:5) pendant 30 min avec agitation ponctuelle.	Solution dichlorométhane méthanol (95:5). Protocole renvoyant à NIOSH1302
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID ou GC/NPD	GC
	Paramètres analytiques	Colonne polaire. Détecteur à ionisation de flamme. Étalonnage interne (undécane).	Colonne utilisée pour étude : 60m X 0,32 mm (0,5µm df DB-Wax). Étalonnage interne (n-hexanol)	Amine capillary, 30m, 0,32mm ID, 1-µm film, 5% diphenyl-95% dimethylpolysiloxane	Pas de données spécifiques NMP

Tableau 90 : Données de validation méthode 3 – 1-méthyl-2-pyrrolidone

Description	Prélèvement actif sur support adsorbant			
	Désorption par solvant			
	Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS			
Protocoles	DFG Method 1	DFG Method 2	DFG Method 3	MétoPol M15
Domaine de validation	9 à 130 mg/m ³ pour un prélèvement de 40L caractéristiques de la méthode calculées selon EN 482, EN 1076 et DIN 32645.	0,4 à 130 mg/m ³ pour un prélèvement de 40L caractéristiques de la méthode calculées selon EN 482, EN 1076 et DIN 32645.	10 à 80 mg/m ³ pour un prélèvement de 40L caractéristiques de la méthode calculées selon EN 482, EN 1076 et DIN 32645.	4 à 80 mg/m ³ pour prélèvement de 30L (120 à 2400 µg sur support)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption // taux récupération analytique	Taux de recouvrement de 99%	Taux de recouvrement de 99%	Taux de recouvrement de 80%. Tests en chambre de simulation à 10, 40 et 80 mg/m ³	entre 92,9 et 100% (essais à 4, 8 et 80 mg/m ³ pour 30 l)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage				
Données de stabilité du débit d'échantillonnage				
Rétrodiffusion				
Capacité / Volume de claquage	Validé jusqu'à 130 mg/m ³ pour prélèvement de 40L. Soit quantité maximale piégée de 5200 µg	Validé jusqu'à 130 mg/m ³ pour prélèvement de 40L. Soit quantité maximale piégée de 5200 µg	Validé jusqu'à 80 mg/m ³ pour prélèvement de 40L. Soit quantité maximale piégée de 3200 µg	2400 µg max pour un prélèvement de 30L soit 80 mg/m ³
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée (dilution des solutions si réponse en dehors du domaine de linéarité) 7 à 122 µg/mL	Linéarité vérifiée (dilution des solutions si réponse en dehors du domaine de linéarité) 18,5 à 307,8 µg/2,5mL	Linéarité vérifiée (jusqu'à 5000 µg/échantillon)	Linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à 160 mg/m ³ pour un prélèvement de 30 L
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	Le protocole indique de rapporter le plus rapidement possible les échantillons au laboratoire pour analyse. Essais de conservation avant analyse. Tubes à 1,4 et 35 mg/m ³ conservés à température ambiante ont été analysés à 1, 3, 7, 14 et 21 jours. Pas d'écart observé.	Le protocole indique de rapporter le plus rapidement possible les échantillons au laboratoire pour analyse. Essais de conservation avant analyse. Tubes à 1,4 et 35 mg/m ³ conservés 7 j à température ambiante puis au réfrigérateur à 4° ont été analysés à 1, 3, 7, 14 et 21 jours. Pas d'écart observé.	Pas d'information sur les durées de conservation.	Les tubes peuvent être conservés au moins 8 jours avant l'analyse mais obligatoirement à 4°C. Les essais de conservation à température ambiante ont mis en évidence une migration du polluant sur la deuxième plage.
Conditions environnementales	Étude de l'impact de l'humidité relative. Différents essais réalisés	Étude de l'impact de l'humidité relative. Différents essais réalisés entre 33 et 86%. Pas d'écart observé.	non renseigné	non renseigné

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant			
		Désorption par solvant Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS			
Protocoles		DFG Method 1	DFG Method 2	DFG Method 3	MétoPol M15
		entre 33 et 86%. Pas d'écart observé.			
Sélectivité / Interférences		Pas d'interférents observés dans les conditions analytiques du protocole	Pas d'interférents observés dans les conditions analytiques du protocole. Bonne séparation avec les autres amines	Pas de problème d'interférents car SM	non renseigné
Spéciation		Oui	Oui	Oui	Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Standard deviation (rel.): s = 2,3 to 5,8% Expanded uncertainty: U = 19 to 20% dans la gamme de concentration 9 à 130 mg/m ³ et pour n = 6 déterminations	Standard deviation (rel.): s = 2,2 to 4,1% Confidence interval u = 5,6 - 10,5% Expanded uncertainty: U = 11,6 to 15,8% dans la gamme de concentration 0,4 à 130 mg/m ³ et pour n = 6 déterminations	Standard deviation (rel.): s = 10% Expanded uncertainty: U = 23% dans la gamme de concentration 10 à 80 mg/m ³ et pour n = 18 déterminations	non renseigné
	Limite de détection				12 µg sur le support
	Limite de quantification	LQ = 1,6 ng soit 0,1 mg/m ³ pour un volume prélevé de 40 L	LQ = 6,77 ng soit 0,42 mg/m ³ pour un volume prélevé de 40 L	LQ= 0,14 µg. Pour raisons pratiques, LQ est donnée à 5µg ou 0,1 mg/m ³ pour prélèvement de 40L;	36 µg sur le support
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie				
	Limite de détection				
	Limite de quantification				

Description	Prélèvement actif sur support adsorbant			
	Désorption par solvant			
	Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS			
Protocoles	Métropol M149	OSHA PV2043	NIOSH 1302	MDHS96
Domaine de validation	4 à 80 mg/m ³ pour prélèvement de 30L (120 à 2400 µg sur support)	0,4 à 210 mg/m ³ pour un prélèvement de 10L	0,662 à 2066 µg (FID) 0,063 à 25,8 µg (NPD)	Pas de données spécifiques NMP
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / / taux récupération analytique	efficacité de piégeage (global adsorption désorption) valeur moyenne 95,7 %, écart type 1,4.	efficacité de désorption (tubes dopés avec 0,103 0,517 1,03 et 2,07 mg/ml NMP) : 99,4 +- 0,735 % Efficacité de rétention : 99,6% (6 tubes dopés avec 2,07 mg de NMP puis passage de 10L d'air : absence de NMP dans zone de garde)	98,80%	Pas de données spécifiques NMP
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage				
Données de stabilité du débit d'échantillonnage				
Rétrodiffusion				
Capacité / Volume de claquage	2400 µg max pour un prélèvement de 30L soit 80 mg/m ³ . Aucune donnée sur les essais pour déterminer cette quantité maximale sur support.	essais réalisés jusqu'à 2070 µg sur support soit 210 mg/m ³)	2066 µg (FID) 25,8 µg (NPD)	Pas de données spécifiques NMP
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	non précisé	non précisé	non précisé	Pas de données spécifiques NMP
Essais de conservation et de stockage avant analyse. Taux de récupération après stockage	durée de conservation testée et validée pour les prélèvements : 15 jours à 4°C.	conservation 15 jours à température ambiante (6 tubes dopés avec 2,07 mg NMP analysés à 7 et 15 jours : taux de recouvrement 99,3%)	conservation 14 jours à 5°C	Pas de données spécifiques NMP
Conditions environnementales	non renseigné	non renseigné	non renseigné	Pas de données spécifiques NMP
Sélectivité / Interférences	non renseigné	les paramètres de la méthode analytique doivent être optimisés pour éviter toutes interférences. Confirmation par GC/MS conseillée	non renseigné	Pas de données spécifiques NMP
Spéciation	oui	oui	oui	Pas de données spécifiques NMP

Description		Prélèvement actif sur support adsorbant			
		Désorption par solvant Analyse par GC/NPD ou GC/FID ou GC/N-FID ou GC/MS			
Protocoles		Métropol M149	OSHA PV2043	NIOSH 1302	MDHS96
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	non renseigné	précision vérifiée avec 6 injections de solutions : CV = 0,00731	précision : 0,01 (FID) 0,05 (NPD)	Pas de données spécifiques NMP
	Limite de détection		0,41 mg/m ³ (pour 10l d'air soit 4µg sur support)	0,3 µg (FID) 0,02 µg (NPD)	Pas de données spécifiques NMP
	Limite de quantification	100µg (issu de données de validation)			
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie				
	Limite de détection				
	Limite de quantification				



anses

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél : 01 42 76 40 40
www.anses.fr — @Anses_fr