

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



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

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mai 2011

Édition scientifique



anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



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

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mai 2011

Édition scientifique

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 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**

L'Anses a pour mission de contribuer à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'alimentation, de l'environnement et du travail et d'évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui 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).

1. PRESENTATION DE LA QUESTION POSEE

L'Afsset¹, devenue Anses² au 1er juillet 2010, a été saisie le 12/01/2010 par la direction générale du travail afin de réaliser l'expertise relative à la métrologie pour l'ensemble des substances figurant à l'annexe de la directive 2009/161/UE (à l'exception du phénol) afin de permettre la transposition de cette directive dans le droit national.

2. CONTEXTE

La Commission européenne fixe des valeurs limites indicatives européennes d'exposition professionnelle. Elle est assistée pour accomplir cette tâche par un comité scientifique d'experts européens (le Scoel³) qui émet des recommandations scientifiques pour des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

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

¹ Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

² Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

³ Scientific committee of occupational exposure limits

Pour toutes les valeurs limites européennes indicatives, les Etats-Membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales⁴.

Du fait des recommandations récentes du Scoel ayant conduit aux VLEP fixées pour les substances de la directive, l'Anses n'a pas été saisie par la direction générale du travail pour évaluer leurs effets sur la santé ni la pertinence des niveaux recommandés. En revanche, comme aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles n'est menée par le Scoel, l'Anses a été 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.

3. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

Cette problématique relève des compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP). L'agence a également mandaté le groupe de travail « métrologie » mis en place en décembre 2010 pour cette instruction.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le présent rapport a été établi à partir des rapports de synthèse élaborés individuellement par substance soit par le CES VLEP soit par le groupe de travail « métrologie ». Les rapports produits par le groupe de travail tiennent compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les critères de compétence, d'indépendance et de transparence tout en assurant la traçabilité.

Le présent avis se fonde pour les aspects scientifiques sur le rapport final issu de cette expertise collective (rapport « Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail des substances listées en annexe de la directive européenne 2009/161/UE du 17 décembre 2009 ») qui a été approuvé par le comité d'experts spécialisés lors de sa séance du 05/04/2011.

4. AVIS ET RECOMMANDATIONS

Le CES VLEP a été chargé d'évaluer les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. Les différents protocoles de mesure

⁴ Directive 2009/161/UE de la Commission du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE

sont recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières sont ensuite évaluées et classées en fonction de leur conformité à la norme NF EN 482 : 2006 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques ».

Le classement de ces méthodes est réalisé selon deux catégories :

- la catégorie 1 pour des méthodes validées : la majorité des critères de validation est satisfaite (étendue de mesure, incertitudes, sensibilité, conservation des prélèvements...)
- la catégorie 2 pour des méthodes indicatives : des critères majeurs de validation ne sont pas précisés dans les protocoles ou ne sont pas suffisamment explicités.

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 18 substances de la directive 2009/161/UE à expertiser indique que :

- 16 substances disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1 ; il s'agit de la N,N-diméthylformamide, du disulfure de carbone, du bisphénol A (poussières inhalables), du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de méthyle, de l'acétate de vinyle, du 2-méthoxyéthanol, de l'acétate de 2-méthoxyéthyle, du 2-éthoxyéthanol, de l'acétate de 2-éthoxyéthyle, du 1,4-dioxane, de l'acrylate d'éthyle, de l'isocyanate de méthyle, de l'éther butylique tertiaire de méthyle, du mercure et des composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique, du sulfure d'hydrogène ;
- 1 substance dispose d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 ; il s'agit de la N-méthyl-2-pyrrolidone ;
- 1 substance ne dispose pas de méthode de mesure permettant le suivi des VLEP établies par la directive européenne 2009/161/UE ; il s'agit de l'acide sulfurique (brouillard défini comme fraction thoracique).

En ce qui concerne le 2-éthoxyéthanol et son acétate (EGEE et EGEEA), l'Anses tient à rappeler qu'ils font actuellement l'objet d'un travail d'expertise des effets sur la santé au sein de l'agence en vue de recommander des VLEP. En effet, des experts du groupe de travail de l'Afsset en charge de la saisine relative à l'évaluation des expositions françaises aux éthers de glycol⁵ avaient fait part de leur désaccord quant aux valeurs recommandées dans le rapport du SCOEL relatif à l'EGEE et l'EGEEA⁶, lors de la phase de consultation organisée par la Commission européenne en 2007.

Par ailleurs, s'appuyant sur la synthèse et les conclusions du rapport d'expertise collective du CES VLEP d'avril 2011, l'Anses recommande :

⁵ Avis et rapport d'expertise collective de l'Afsset de septembre 2008. Les éthers de glycol : synthèse des connaissances sur les expositions de la population générale et professionnelle en France.

⁶ SCOEL/SUM116 d'octobre 2006

- de **mettre au point une méthode de mesure pour la fraction thoracique des brouillards d'acide sulfurique** afin de permettre le suivi de la VLEP-8 heures établie par la directive européenne 2009/161/UE ;

- **d'évaluer la nécessité de fixer une VLEP-8h pour l'isocyanate de méthyle**, afin de rester conforme aux précédentes recommandations déjà émises par l'Anses permettant de limiter l'importance et le nombre de pics d'exposition dans une journée de travail⁷ puisque la directive ne fixe qu'une valeur limite court-terme ;

- de revoir l'ensemble des données disponibles pour **le sulfure d'hydrogène** afin d'évaluer la nécessité de revoir les valeurs limites européennes, notamment au regard des effets toxiques possibles à très court terme ;

- de **réactualiser la valeur limite sur 8 heures du bisphénol A à l'issue de l'expertise visant à recommander des VLEP pour les poussières à effets non spécifiques**. En effet, la valeur recommandée par la directive européenne est égale à la valeur française actuellement en vigueur pour les poussières inhalables dites sans effets spécifiques, c'est-à-dire incapables de provoquer seules sur les poumons ou sur tout autre organe ou système du corps humain, d'autres effets que celui de la surcharge. Or, le bisphénol A est connu pour présenter des effets reprotoxiques⁸ ;

- d'évaluer la pertinence des valeurs recommandées dans les rapports du comité d'experts du Conseil de santé des Pays-Bas (le DECOS)⁹ mis en ligne pour consultation respectivement en janvier et février 2011 pour le **1,4-dioxane** et le **méthacrylate de méthyle**.

Le Directeur général

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Mortureux', is written over a horizontal line.

Marc Mortureux

⁷ Pour plus de détails, se reporter au rapport Anses d'octobre 2010: Recommandations relatives aux valeurs limites d'exposition professionnelle en vue de limiter l'importance et le nombre de pics d'exposition dans une journée de travail (Partie 2 : cas des substances ayant une VLCT-15 min et pas de VLEP-8h)

⁸ Le bisphénol A est notamment classé reprotoxique de catégorie 2 (H361f selon la classification CLP) et voir également la recommandation SCOEL/SUM 113 relative au bisphénol A de mai 2004.

⁹ Dutch Expert Committee on Occupational Health Safety

Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail des substances listées en annexe de la directive européenne 2009/161/UE du 17 décembre 2009

Mission permanente VLEP

**RAPPORT
D'EXPERTISE COLLECTIVE**

CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel »

Avril 2011

Mots clés

VLEP, valeurs limites, niveaux d'exposition, milieu professionnel, agents chimiques, expertise, métrologie, méthodes de mesure, air des lieux de travail, N,N-diméthylformamide, disulfure de carbone, bisphénol A (poussières inhalables), méthacrylate de méthyle, acrylate de méthyle, acétate de vinyle, 2-méthoxyéthanol, acétate de 2-méthoxyéthyle, 2-éthoxyéthanol, acétate de 2-éthoxyéthyle, 1,4-dioxane, acrylate d'éthyle, isocyanate de méthyle, N-méthyl-2-pyrrolidone, méthyle-tert-butyl-éther, mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, acide sulfurique (brouillard), sulfure d'hydrogène

Présentation des intervenants

GROUPE DE TRAVAIL (DECEMBRE 2010 – AVRIL 2011)

Le groupe de travail a élaboré les rapports de synthèse métrologie relatifs aux substances suivantes :

- Disulfure de carbone
- Bisphénol A
- Isocyanate de méthyle
- Mercure et composés organiques divalents du mercure
- Acide sulfurique (brouillard)
- Sulfure d'hydrogène

Ces rapports de synthèse ont été adoptés par le CES VLEP (mandat 2010-2013). Le détail de l'adoption de chaque rapport de synthèse métrologie est présenté dans le tableau ci-après.

Président

M. Raymond VINCENT : Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)) – Compétences : hygiène industrielle, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

Membres

M. Olivier BARBE : Responsable adjoint du laboratoire de chimie (CARSAT Normandie) – Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Pierre Louis LAMBERT : Responsable du laboratoire de chimie (CARSAT Aquitaine) : Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Benoît OURY : Responsable d'études (laboratoire de chimie analytique organique, INRS) – Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie organique

M. Eric PICQUE : Responsable des laboratoires de chimie générale, organique et minérale (Institut Pasteur de Lille (IPL)) – Compétences : métrologie des polluants

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

M. Michel SLOIM : Ingénieur chimiste (Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCP)) – Compétences : analyse chimique, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Alain SOYEZ : Ingénieur conseil, responsable de laboratoire (CARSAT Nord Picardie) – Compétences : chimie, hygiène industrielle, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

Mlle Celia TANARRO GOZALO : chef d'unité au département d'Hygiène Industrielle (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)) – Compétences : chimie, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. José TEJEDOR TRASPADERNE : chef de laboratoire d'analyse département d'Hygiène Industrielle (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)) – Compétences : chimie, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail (a démissionné le 27 janvier 2011)

Il est à noter que :

- Mlle Célia TANARRO GOZALO et M. José TEJEDOR TRASPADERNE n'ont pas participé aux travaux relatifs aux substances suivants : disulfure de carbone, bisphénol A,

isocyanate de méthyle, mercure et composés organiques divalents du mercure, acide sulfurique (brouillard), sulfure d'hydrogène.

- M. Eric PICQUE n'a pas participé aux travaux relatifs à l'acide sulfurique (brouillard) et au sulfure d'hydrogène.

COMITE D'EXPERTS SPECIALISES (2007-2010)

Président

M. François PAQUET – chef de laboratoire (institut de radioprotection et de sûreté nucléaire, IRSN) – Compétences : radiotoxicologie, dosimétrie interne, toxicocinétique

Membres

M. Stéphane BINET – Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement (INRS) – Compétences : Toxicologie

Mme Michèle BISSON – Responsable d'étude (INERIS) – Compétences : toxicologie

Mme Brigitte DIERS – Directrice de l'unité de prévention du risque chimique et chargée de mission pour le département Chimie du CNRS - Compétences : toxicologie

Mme Marie DONNADIEU-CLARAZ – Ingénieur de recherche (IRSN) – Compétences : radiotoxicologie, dosimétrie interne.

M. Michel FALCY – Adjoint au chef de département (INRS) – Compétences : toxicologie (clinique), toxicovigilance, évaluation des risques

Mme Françoise FALSON – Professeur des universités, directrice de laboratoire (Université Lyon 1). Compétences : toxicologie cutanée, pénétration cutanée, modélisation de l'absorption cutanée

M. Antony FASTIER – chef d'unité toxicologie et santé du travailleur (Afssa) – Compétences : toxicologie, évaluation des risques

Mme Sonia GRIMBUHLER : Chercheur (CEMAGREF) – Compétences : Chimie, toxicologie, exposition cutanée

M. Jean-Marie HAGUENOER – Professeur en toxicologie (Retraité) – Compétences : Toxicologie, surveillance biologique, IBE

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (Institut de veille sanitaire, IVS) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels.

Mme Saadia Kerdine-Roemer – Enseignant chercheur (université Paris Sud) – Compétences : toxicologie (immunotoxicologie, sensibilisation cutanée)

M. Christian Lecarpentier – Retraité Pharmacien général inspecteur (Service de Santé des Armées) – Compétences : toxicologie, chimie, surveillance biologique. (a démissionné le 1^{er} décembre 2009).

Mme Tatiana MACE – Ingénieur (Laboratoire de surveillance de la qualité de l'air du LNE) – Compétences : Chimie, métrologie atmosphérique.

Mme Mireille Matrat – Médecin, maître de conférence des universités et praticien hospitalier (CHI de Créteil) – Compétences : toxicologie (industrielle, respiratoire)

Mme Catherine Nisse – Maître de conférences et praticien hospitalier (Université de Lille 2) – Compétences : Toxicologie, surveillance biologique, IBE

Mme Florence Pilliere – Conseiller médical en toxicologie (INRS) – Compétences : Toxicologie, surveillance biologique, IBE

Mme Marie-Odile RAMBOURG – Evalueur senior (Afssa) – Compétences : toxicologie expérimentale/clinique, toxicovigilance, évaluation de risques, surveillance biologique (biométrologie)

M. Jean-Paul SANDINO – Chef du département « métrologie des polluants » (INRS) – Compétences : chimie, métrologie atmosphérique (a démissionné le 16 novembre 2009).

M. Michel SLOIM – Ingénieur chimiste au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) – Compétences : chimie, métrologie atmosphérique

M. Alain SOYEZ – ingénieur conseil, responsable de laboratoire (CRAM Nord Picardie) – Compétences : chimie, métrologie atmosphérique

Mme Muriel STOKLOV –Praticien hospitalier (CHU de Grenoble) – Compétences : métrologie atmosphérique, surveillance biologique, IBE.

Mme Maylis TELLE-LAMBERTON – Expert épidémiologiste (IRSN). Compétences : épidémiologie des risques professionnels (a démissionné le 14 décembre 2009)

M. Claude VIAU – Professeur (Université de Montréal) – Compétences : Chimie, surveillance biologique, métrologie atmosphérique, évaluation de risques, toxicologie industrielle/expérimentale

M. Raymond VINCENT – Chef du laboratoire caractérisation du risque chimique (INRS) – Compétences : chimie, métrologie atmosphérique, évaluation des expositions, modélisation de l'exposition professionnelle

.

ADOPTION DU RAPPORT PAR LE COMITE D'EXPERTS SPECIALISES (2010-2013)

Président

M. François PAQUET – Expert senior en radioprotection chargé d'évaluations scientifiques (IRSN) – Compétences : radiotoxicologie, dosimétrie interne, toxicocinétique, évaluation des risques

Membres

M. Billy AMZAL – Ingénieur de recherche (IRD) – Compétences : évaluation des risques sanitaires, modélisation

M. Marc BARIL – Conseiller scientifique (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail (IRSST)) – Compétences : Toxicologie, chimie

Mme Michèle BERODE – Chimiste PhD (IST) – Compétences : IBE, métrologie des polluants

M. Stéphane BINET –Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement (INRS) - Compétences : toxicologie

M. Patrick BRETON - Expert Adjoint au chef de la division "Risques" / Ingénieur de recherche Ministère de la Défense – Compétence : Toxicologie

Mme Fatiha ELGHISSASI – Professionnelle scientifique (IARC) - compétences : biochimie, évaluation de la cancérogénèse

M. Michel FALCY – Adjoint au chef de département (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie

M. Luc FONTANA – médecin PU/PH (CHU Saint-Etienne) – Compétences : médecine et santé au travail, toxicologie

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (InVS) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN - Directeur du Laboratoire de Dermatochimie (Université de Strasbourg) – Compétences : dermatochimie, allergies, immunologie

M. Renaud PERSOONS – Assistant hospitalo-universitaire (CHU Grenoble) – Compétences : toxicologie, IBE

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

M. David VERNEZ – Chef de groupe (IST) – Compétences : Hygiène industrielle

M. Claude VIAU – Professeur (Université de Montréal) – Compétences : Toxicologie, IBE, Hygiène industrielle, métrologie des polluants

M. Raymond VINCENT – Chargé de mission - Direction Déléguée aux Applications (INRS). Compétences : chimiste, métrologie des polluants

M. Adolf VYSKOCIL – Professeur (Université de Montréal) – Compétences : toxicologie, IBE, hygiène industrielle

ADOPTION DES RAPPORTS DE SYNTHÈSE MÉTROLOGIE

Le présent rapport d'expertise collective a été adopté par le CES « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » le 5 avril 2011.

Ce rapport global a été établi à partir des rapports de synthèse métrologie élaboré individuellement par substance. Le détail de l'adoption de chaque rapport de synthèse métrologie est présenté dans le tableau ci-après.

Substance	Elaboration rapport de synthèse	Adoption CES	Date d'adoption
N,N-diméthylformamide	CES VLEP (2007-2010)		17/09/09
Disulfure de carbone	GT métrologie VLEP	CES VLEP (2010-2013)	11/02/11
Bisphénol A (poussières inhalables)	GT métrologie VLEP	CES VLEP (2010-2013)	11/02/11
Méthacrylate de méthyle	CES VLEP (2007-2010)		03/12/09
Acrylate de méthyle			03/12/09
Acétate de vinyle			10/06/10
2-méthoxyéthanol			17/09/09
Acétate de 2-méthoxyéthyle			17/09/09
2-éthoxyéthanol			12/03/10
Acétate de 2-éthoxyéthyle			12/03/10
1,4-dioxane			04/12/09
Acrylate d'éthyle			10/06/10
Isocyanate de méthyle			GT métrologie VLEP
N-méthyl-2-pyrrolidone	CES VLEP (2007-2010)		10/06/10
Méthyl tert-butyl éther			10/06/10
Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure	GT métrologie VLEP	CES VLEP (2010-2013)	05/04/11
Acide sulfurique (brouillard)	GT métrologie VLEP	CES VLEP (2010-2013)	05/04/11
Sulfure d'hydrogène	GT métrologie VLEP	CES VLEP (2010-2013)	05/04/11

PARTICIPATION ANSES

Contribution scientifique

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet scientifique

Coordination scientifique

Mme Mounia El Yamani – secrétaire scientifique du CES

Mme Dominique Brunet – référente scientifique du CES

Mme Amandine PAILLAT – secrétaire scientifique du GT

Secrétariat administratif

Mme Véronique QUESNEL – Assistante

Mme Sophia SADDOKI - Assistante

SOMMAIRE

Présentation des intervenants.....	3
EXPERTISE COLLECTIVE :.....	16
SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS	16
▪ Présentation de la question posée.....	16
▪ Contexte scientifique et juridique	16
▪ Organisation de l'expertise	17
▪ Description de la méthode.....	17
▪ Conclusions de l'expertise collective	17
▪ Recommandations de l'expertise collective.....	18
Abréviations	20
Glossaire	21
Liste des tableaux	21
Préambule	23
1 N,N-Diméthylformamide.....	26
1.1 Informations générales.....	26
1.1.1 Identification de la substance	26
1.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	26
1.2 VLEP existantes	27
1.2.1 VLEP françaises	27
1.2.2 VLEP européennes.....	27
1.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du N,N-diméthylformamide dans l'air des lieux de travail.....	27
1.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure.....	27
1.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption acétone – analyse par GC/NPD (méthode 1)	28
1.3.3 Méthodes classées en catégorie 2	30
1.4 Conclusions et recommandations	30
2 Disulfure de carbone.....	32
2.1 Informations générales.....	32
2.1.1 Identification de la substance	32
2.1.2 Propriétés physico-chimiques	32
2.2 VLEP existantes	33
2.2.1 VLEP françaises	33
2.2.2 VLEP européennes.....	33

2.3	Utilisations professionnelles.....	33
2.4	Présentation et discussion des méthodes de mesure du disulfure de carbone dans l'air des lieux de travail.....	33
2.4.1	Recensement et classement des méthodes de mesure.....	33
2.4.1	Evaluation détaillée de la méthode de mesure.....	34
2.5	Conclusions et recommandations	36
3	Bisphénol A (poussières inhalables)	38
3.1	Informations générales.....	38
3.1.1	Identification de la substance	38
3.1.2	Propriétés physico-chimiques	38
3.2	VLEP existantes	38
3.2.1	VLEP françaises	38
3.2.2	VLEP européennes.....	39
3.3	Utilisations professionnelles.....	39
3.4	Présentation et discussion des méthodes de mesure du bisphénol A (poussières inhalables) dans l'air des lieux de travail	39
3.4.1	Recensement et classement des méthodes de mesure.....	39
3.4.2	Evaluation détaillée de la méthode de mesure.....	40
3.5	Conclusions et recommandations	41
4	Méthacrylate de méthyle.....	43
4.1	Informations générales.....	43
4.1.1	Identification de la substance	43
4.1.2	Propriétés physico-chimiques	43
4.2	VLEP existantes	43
4.2.1	VLEP françaises	43
4.2.2	VLEP européennes.....	44
4.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure du méthacrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail.....	44
4.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure.....	44
4.3.2	Méthodes classées en catégorie 1	45
4.3.3	Méthodes classées en catégorie 2	49
4.4	Conclusions et recommandations	51
5	Acrylate de méthyle.....	52
5.1	Informations générales.....	52
5.1.1	Identification de la substance	52
5.1.2	Propriétés physico-chimiques	52
5.2	VLEP existantes	52
5.2.1	VLEP françaises	52
5.2.2	VLEP européennes.....	53
5.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail.....	53
5.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure.....	53

5.3.2	Méthode classée en catégorie 1	54
5.3.3	Méthodes classées en catégorie 2	56
5.4	Conclusions et recommandations	58
6	Acétate de vinyle	59
6.1	Informations générales	59
6.1.1	Identification de la substance	59
6.1.2	Propriétés physico-chimiques	59
6.2	VLEP existantes	60
6.2.1	VLEP françaises	60
6.2.2	VLEP européennes	60
6.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acétate de vinyle dans l'air des lieux de travail	60
6.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	60
6.3.2	Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID (méthode 2)	61
6.3.3	Méthodes classées en catégorie 2	63
6.4	Conclusions et recommandations	64
7	2-Méthoxyéthanol	65
7.1	Informations générales	65
7.1.1	Identification de la substance	65
7.1.2	Propriétés physico-chimiques	65
7.2	VLEP existantes	65
7.2.1	VLEP françaises	65
7.2.2	VLEP européennes	66
7.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure du 2-méthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail	66
7.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	66
7.3.2	Méthodes classées en catégorie 1	67
7.3.3	Méthodes classées en catégorie 2 :	70
7.4	Conclusions et recommandations	72
8	Acétate de 2-méthoxyéthyle	74
8.1	Informations générales	74
8.1.1	Identification de la substance	74
8.1.2	Propriétés physico-chimiques	74
8.2	VLEP existantes	74
8.2.1	VLEP françaises	74
8.2.2	VLEP européennes	75
8.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure du disulfure de carbone dans l'air des lieux de travail	75
8.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	75
8.3.2	Méthodes classées en catégorie 1	76
8.3.3	Méthodes classées en catégorie 2 :	79

8.4	Conclusions et recommandations	81
9	2-Ethoxyéthanol	83
9.1	Informations générales	83
9.1.1	Identification de la substance	83
9.1.2	Propriétés physico-chimiques	83
9.2	VLEP existantes	83
9.2.1	VLEP françaises	83
9.2.2	VLEP européennes	84
9.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure du 2-éthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail	84
9.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	84
9.3.2	Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)	85
9.3.3	Méthodes classées en catégorie 2 :	89
9.4	Conclusions et recommandations	91
10	Acétate de 2-éthoxyéthyle	92
10.1	Informations générales	92
10.1.1	Identification de la substance	92
10.1.2	Propriétés physico-chimiques	92
10.2	VLEP existantes	92
10.2.1	VLEP françaises	92
10.2.2	VLEP européennes	93
10.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acétate de 2-éthoxyéthyle dans l'air des lieux de travail	93
10.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	93
10.3.2	Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)	94
10.3.3	Méthodes classées en catégorie 2 :	98
10.4	Conclusions et recommandations	100
11	1,4-Dioxane	102
11.1	Informations générales	102
11.1.1	Identification de la substance	102
11.1.2	Propriétés physico-chimiques	102
11.2	VLEP existantes	102
11.2.1	VLEP françaises	102
11.2.2	VLEP européennes	103
11.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure du 1,4-dioxane dans l'air des lieux de travail	103
11.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	103
11.3.2	Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID (méthode 2)	104
11.3.3	Méthodes classées en catégorie 2 :	106
11.4	Conclusions et recommandations	107

12 Acrylate d'éthyle	108
12.1 Informations générales	108
12.1.1 Identification de la substance	108
12.1.2 Propriétés physico-chimiques	108
12.2 VLEP existantes	108
12.2.1 VLEP françaises.....	108
12.2.2 VLEP Européennes.....	109
12.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acrylate d'éthyle dans l'air des lieux de travail	109
12.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure	109
12.3.2 Méthode classée en catégorie 1	110
12.3.3 Méthodes classées en catégorie 2.....	114
12.4 Conclusions et recommandations	115
13 Isocyanate de Méthyle	116
13.1 Informations générales	116
13.1.1 Identification de la substance	116
13.1.2 Propriétés physico-chimiques	116
13.2 VLEP existantes	116
13.2.1 VLEP françaises.....	116
13.2.2 VLEP européennes	117
13.3 Utilisations professionnelles	117
13.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'isocyanate de méthyle dans l'air des lieux de travail	117
13.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure	117
13.4.2 Méthode classée en catégorie 1	119
13.4.3 Méthodes classées en catégorie 2.....	125
13.5 Conclusions et recommandations	125
14 N-méthyl-2-pyrrolidone	128
14.1 Informations générales	128
14.1.1 Identification de la substance	128
14.1.2 Propriétés physico-chimiques	128
14.2 VLEP existantes	129
14.2.1 VLEP françaises.....	129
14.2.2 VLEP européennes	129
14.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de la N-méthyl-2-pyrrolidone dans l'air des lieux de travail	129
14.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure	129
14.3.2 Méthodes classées en catégorie 1.....	130
14.3.3 Méthodes classées en catégorie 2.....	130
14.4 Conclusions et recommandations	132
15 Ether butylique tertiaire de méthyle (MTBE)	133
15.1 Informations générales	133

15.1.1	Identification de la substance	133
15.1.2	Propriétés physico-chimiques	133
15.2	VLEP existantes	133
15.2.1	VLEP françaises	133
15.2.2	VLEP européennes	133
15.3	Présentation et discussion des méthodes de mesure du MTBE dans l'air des lieux de travail	134
15.3.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	134
15.4	Conclusions et recommandations	137
16	Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure)	138
16.1	Informations générales	138
16.1.1	Identification des substances	138
16.1.2	Propriétés physico-chimiques	139
16.2	VLEP existantes	140
16.2.1	VLEP françaises	140
16.2.2	VLEP européennes	140
16.3	Utilisations professionnelles	141
16.4	Présentation et discussion des méthodes de mesure du mercure et des composés inorganiques bivalents du mercure dans l'air des lieux de travail	141
16.4.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	141
16.4.2	Méthode classée en catégorie 1 :	142
16.4.3	Méthodes classées en catégorie 2	147
16.5	Conclusions et recommandations	148
17	Acide sulfurique (brouillard)	150
17.1	Informations générales	150
17.1.1	Identification de la substance	150
17.1.2	Propriétés physico-chimiques	150
17.2	VLEP existantes	150
17.2.1	VLEP françaises	150
17.2.2	VLEP européennes	151
17.3	Utilisations professionnelles	151
17.4	Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acide sulfurique (brouillard) dans l'air des lieux de travail	151
17.4.1	Recensement et classement des méthodes de mesure	151
17.4.2	Discussion des méthodes de mesure	153
17.5	Conclusions et recommandations	154
18	Sulfure d'hydrogène	156
18.1	Informations générales	156
18.1.1	Identification de la substance	156
18.1.2	Propriétés physico-chimiques	156

18.2 VLEP existantes	156
18.2.1 VLEP françaises	156
18.2.2 VLEP européennes	157
18.3 Utilisations professionnelles.....	157
18.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure du sulfure d'hydrogène dans l'air des lieux de travail.....	157
18.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure	157
18.4.2 Méthodes classées en catégorie 1	160
18.4.3 Méthodes classées en catégorie 2.....	163
18.5 Conclusions et recommandations	165
19 Synthèse des méthodes de mesure recommandées.....	167
19.1 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1	167
19.2 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2	171
19.3 Substances ne disposant pas de méthode de mesure suffisamment validée	171
Annexe 1 : Lettre de saisine	173
Annexe 2 : Présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	177
Annexe 2.1 : N,N-diméthylformamide.....	177
Annexe 2.2 : Disulfure de carbone	189
Annexe 2.3 : Bisphénol A (poussières inhalables)	193
Annexe 2.4 : Méthacrylate de méthyle	196
Annexe 2.5 : Acrylate de méthyle	214
Annexe 2.6 : Acétate de vinyle	229
Annexe 2.7 : 2-méthoxyéthanol.....	238
Annexe 2.8 : Acétate de 2 méthoxyéthyle	251
Annexe 2.9 : 2-éthoxyéthanol.....	265
Annexe 2.10 : Acétate de 2 éthoxyéthyle	280
Annexe 2.11 : 1,4-dioxane.....	297
Annexe 2.12 : Acrylate d'éthyle	306
Annexe 2.13 : Isocyanate de méthyle	318
Annexe 2.14 : N-méthyle-2-pyrrolidone.....	334
Annexe 2.15 : Ether butylique tertiaire de méthyle (MTBE)	340
Annexe 2.16 : Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure).....	347
Annexe 2.17 : Sulfure d'hydrogène	362
Annexe 3 : Support technique du rapport d'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail	374
Annexe 4 : Suivi des mises à jour du rapport	376
Annexe 5 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine	377

EXPERTISE COLLECTIVE :

SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

Relatif à l'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

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisés et du groupe de travail « métrologie »

■ Présentation de la question posée

L'Afsset¹, devenue Anses² au 1^{er} juillet 2010, a été saisie le 12/01/2010 par la direction générale du travail afin de réaliser l'expertise relative à la métrologie pour l'ensemble des substances figurant à l'annexe de la directive 2009/161/UE (à l'exception du phénol) afin de permettre la transposition de cette directive dans le droit national.

■ Contexte scientifique et juridique

La Commission européenne fixe des valeurs limites indicatives européennes d'exposition professionnelle. Elle est assistée pour accomplir cette tâche par un comité scientifique d'experts européens en charge des valeurs limites d'exposition professionnelle (le SCOEL³).

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

Pour toutes les valeurs limites européennes indicatives, les Etats-Membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales⁴.

Dans la mesure où il existe des recommandations récentes du Scoel pour l'ensemble des substances de la directive, une réévaluation des effets sanitaires de ces substances n'a pas été effectuée par l'Anses. Dans la mesure où aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles n'est réalisée par le Scoel, l'Anses a été 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.

¹ Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

² Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

³ Scientific committee of occupational exposure limits

⁴ Directive 2009/161/UE de la Commission du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE

■ Organisation de l'expertise

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

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES (tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques). Le présent rapport a été établi à partir des rapports de synthèse métrologie élaborés individuellement par substance soit par le CES VLEP soit par le groupe de travail métrologie. Les rapports produits par le groupe de travail tiennent compte des observations et éléments complémentaires transmis par les membres du CES. Au regard de la question posée, le CES VLEP n'a pas examiné la pertinence des valeurs fixées par la directive. Ces travaux d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « qualité en expertise » avec pour objectif de respecter les critères de compétence, d'indépendance et de transparence tout en assurant la traçabilité.

■ Description de la méthode

Le CES VLEP a été chargé d'évaluer les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. Les différents protocoles de mesure sont recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières sont ensuite évaluées et classées en fonction de leur conformité à la norme NF EN 482 : 2006 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques ».

Le classement de ces méthodes est réalisé selon deux catégories :

- la catégorie 1 pour des méthodes validées : la majorité des critères de validation est satisfaite (étendue de mesure, incertitudes, sensibilité, conservation des prélèvements...)
- la catégorie 2 pour des méthodes indicatives : des critères majeurs de validation ne sont pas précisés dans les protocoles ou ne sont pas suffisamment explicités.

■ Conclusions de l'expertise collective

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 18 substances de la directive 2009/161/UE indique que :

- 16 substances disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1 ; il s'agit de la N,N-diméthylformamide, du disulfure de carbone, du bisphénol A (poussières inhalables), du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate de méthyle, de l'acétate de vinyle, du 2-méthoxyéthanol, de l'acétate de 2-méthoxyéthyle, du 2-éthoxyéthanol, de l'acétate de 2-éthoxyéthyle, du 1,4-dioxane, de l'acrylate d'éthyle, de l'isocyanate de méthyle, de l'éther butylique tertiaire de méthyle, du mercure et des composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique, du sulfure d'hydrogène ;
- 1 substance dispose d'une méthode de mesure classée en catégorie 2 ; il s'agit de la N-méthyl-2-pyrrolidone
- 1 substance ne dispose pas de méthode de mesure permettant le suivi des VLEP établies par la directive européenne 2009/161/UE ; il s'agit de l'acide sulfurique (brouillard défini comme fraction thoracique).

Le Comité d'Experts Spécialisés « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » a adopté les travaux d'expertise collective ainsi que les conclusions et recommandations du présent rapport lors de sa séance du 05/04/2011.

Pour information, le 2-éthoxyéthanol et son acétate (EGEE et EGEEA) font actuellement l'objet d'un travail d'expertise des effets sur la santé au sein de l'Anses. En effet, des experts du groupe de travail de l'Afsset en charge de la saisine relative à l'évaluation des expositions françaises aux éthers de glycol⁵ avaient fait part de leur désaccord quant aux valeurs recommandées dans le rapport du SCOEL relatif à l'EGEE et l'EGEEA⁶ lors de la phase de consultation organisée par la Commission européenne en 2007.

Le CES tient par ailleurs à attirer l'attention sur certains éléments dont il a connaissance à ce jour en ce qui concerne les VLEP fixées par la directive européenne.

▪ **Recommandations de l'expertise collective**

L'évaluation des méthodes de mesure disponibles a conduit le CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » à émettre des recommandations pour les substances suivantes :

- **l'acide sulfurique (brouillard) :**

Dans la mesure où il existe des échantillonneurs permettant de prélever la fraction thoracique et au regard des limites de quantification des méthodes d'analyse existantes, il semble que la mise au point d'une méthode de mesure permettant d'évaluer l'exposition professionnelle à des fins de comparaison à la VLEP-8h établie par la directive européenne puisse être possible. Le CES recommande donc la mise au point et la validation d'une méthode de mesure permettant de prélever la fraction thoracique de l'aérosol d'acide sulfurique.

- **le bisphénol A (poussières inhalables) :**

La valeur limite européenne 8 heures fixée dans la directive de 10 mg.m⁻³ est égale à la valeur française actuellement en vigueur pour les poussières inhalables dites sans effets spécifiques, c'est-à-dire qui ne sont pas en mesure de provoquer seules sur les poumons ou sur tout autre organe ou système du corps humain d'autre effet que celui de la surcharge.

Or, le bisphénol A est connu pour présenter des effets reprotoxiques⁷. Dans la mesure où l'Anses a été saisie pour réévaluer les valeurs limites françaises existantes pour les poussières sans effets spécifiques, le CES recommande que la valeur limite du bisphénol A soit réactualisée à l'issue de l'expertise des poussières à effets non spécifiques.

- **l'isocyanate de méthyle :**

La directive fixe une valeur limite court terme de 0,05 mg.m⁻³ (soit 0,02 ppm) pour cette substance sans lui associer de VLEP-8h. Conformément aux travaux méthodologiques déjà menés par le CES VLEP afin de limiter l'importance et le nombre de pics d'exposition dans une journée de travail⁸, le CES recommande que les valeurs limites de l'isocyanate de méthyle soit réévaluées afin d'évaluer la nécessité de fixer ou non une VLEP-8h. En effet, la France dispose actuellement d'une VLEP-8h de 0,05 mg.m⁻³ (soit 0,02 ppm)⁹.

⁵ Avis et rapport d'expertise collective de l'Afsset de septembre 2008. Les éthers de glycol : synthèse des connaissances sur les expositions de la population générale et professionnelle en France.

⁶ SCOEL/SUM116 d'octobre 2006

⁷ Le bisphénol A est notamment classé reprotoxique de catégorie 2 (H361f selon la classification CLP) et voir également la recommandation SCOEL/SUM 113 relative au bisphénol A de mai 2004.

⁸ Pour plus de détails, se reporter au rapport Anses d'octobre 2010: Recommandations relatives aux valeurs limites d'exposition professionnelle en vue de limiter l'importance et le nombre de pics d'exposition dans une journée de travail (Partie 2 : cas des substances ayant une VLCT-15 min et pas de VLEP-8h)

⁹ Valeur fixée par la circulaire du 13 mai 1987 complétant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux concentrations admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail.

Par ailleurs, le CES tient à attirer l'attention sur les publications récentes du comité d'experts du Conseil de Santé des Pays-Bas (le DECOS¹⁰) qui recommandent des VLEP inférieures à celles de la directive pour :

- **le 2-Méthoxyéthanol (EGME) et l'acétate de 2-éthoxyéthyle (EGMEA) :**

Le DECOS a publié en janvier 2011 un rapport recommandant une VLEP-8h de 0,16 ppm (au lieu de 1 ppm pour la valeur européenne). Ce document, non encore définitif, a fait l'objet d'une consultation jusqu'au 1^{er} mars 2011. Cependant, dans la mesure où ces deux substances ne sont plus produites en France et ne figurent pas parmi la liste des principaux éthers de glycol utilisés en tant que solvant en France¹¹, le CES considère qu'une expertise nationale en vue de la révision de cette valeur limite n'est pas prioritaire au regard des expositions professionnelles françaises potentielles.

- **le 1,4-dioxane**

Le DECOS a publié en janvier 2011 un rapport recommandant une VLEP-8h de 20 mg.m⁻³ (soit 6 ppm) au lieu de 73 mg.m⁻³ (soit 20 ppm) pour la valeur européenne. Ce document, non encore définitif, a fait l'objet d'une consultation jusqu'au 1^{er} mars 2011. Il est à noter que la France dispose actuellement d'une valeur limite sur 8 heures de 35 mg.m⁻³ (soit 10 ppm) et d'une valeur court terme de 140 mg.m⁻³ (soit 40 ppm)¹². Le CES estime nécessaire d'examiner la pertinence des valeurs recommandées par le DECOS.

- **le sulfure d'hydrogène (H₂S) :**

Le DECOS a publié en juillet 2006 un rapport recommandant une VLEP-8h de 2.3 mg.m⁻³ (soit 1,6 ppm) au lieu de 7 mg.m⁻³ (soit 5 ppm) pour la directive européenne. Il est à noter que la France dispose actuellement d'une valeur limite sur 8 heures de 7 mg.m⁻³ (soit 5 ppm) et d'une valeur limite court terme de 14 mg.m⁻³ (soit 10 ppm)¹² et identiques à celles de la directive européenne. Le CES recommande de revoir l'ensemble des données disponibles afin d'évaluer la nécessité de revoir les valeurs limites européennes, notamment au regard des effets toxiques possibles à très court terme.

- **le méthacrylate de méthyle :**

Le DECOS a publié le 16 février 2011 un rapport recommandant une VLEP-8h de 40 mg.m⁻³ (au lieu de 205 mg.m⁻³ soit 50 ppm pour la valeur européenne). Ce document, non encore définitif, fait l'objet d'une consultation jusqu'au 18 mai 2011. La France dispose actuellement d'une valeur limite sur 8 heures de 410 mg.m⁻³ (soit 100 ppm) et d'une VLCT de 820 mg.m⁻³ (soit 200 ppm)¹³. En conséquence, le CES estime nécessaire d'examiner la pertinence des valeurs recommandées par le DECOS.

Maisons-Alfort, le 05/04/2011

Au nom des experts du CES
François Paquet, président du CES



¹⁰ Dutch Expert Committee on Occupational Health Safety

¹¹ Note documentaire 2230-199-05. Hygiène et sécurité du travail. cahier de notes documentaires Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS). 2^{ème} trimestre 2005-199, p. 65-97 et rapport Afsset de septembre 2008 sur les synthèses des connaissances sur les expositions de la population générale et professionnelle en France

¹² fixées par la circulaire du 10 mai 1984

¹³ fixée par la circulaire du 21 mars 1983

Abréviations

ACGIH : american conference of governmental industrial hygienists

AFNOR : association française de normalisation

AIHA : american industrial hygiene association

CE : commission européenne

CEN : comité européen de normalisation

CES : comité d'experts spécialisés

CLND: chemiluminescent nitrogen detection (détecteur spécifique azote a chimiluminescence)

CSLEP : comité scientifique en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques ou SCOEL en anglais

CVAAS : cold vapor atomic absorption spectrometry (spectrométrie à absorption atomique en vapeur froide)

CVAFS : cold vapor atomic fluorescence spectrometry (spectrométrie à fluorescence atomique en vapeur froide)

DFG : deutsche forschung gemeinschaft (Allemagne)

ECD: electron capture detection (détection à capture d'électrons)

EINECS : european inventory of existing commercial substances (inventaire européen des substances chimiques commerciales existantes)

FDP: flame photometric detection (détection à photométrie de flamme)

FID : flame ionisation detector (détecteur à ionisation de flamme)

GC : gas chromatography (chromatographie en phase gazeuse)

GESTIS : gefahrstoffinformationssystem (système d'information sur les substances dangereuses)

HPLC: high performance liquid chromatography (chromatographie liquide à haute performance)

HSE : health and safety executive

INRS : institut national de recherche et de sécurité (France)

INSHT : instituto nacional de seguridad e higiene en el trabajo (Espagne)

ISO : international standard organisation

LC: liquid chromatography (chromatographie liquide)

LD : limit of detection (limite de détection)

LQ : limit of quantification (limite de quantification)

MAK : maximale arbeitsplatz-konzentration (concentration maximale des lieux de travail)

MDHS : methods for the determination of hazardous substances (méthodes définies par le HSE)

MS : mass spectroscopy detection (détection par spectrométrie de masse)

NA : non applicable

NIOSH : national institut for occupational safety and health (USA)

NMAM : nIOSH manual of analytical methods

NR : non renseigné

OSHA : occupational safety and health administration (USA)

PEL : permissible exposure limits (valeurs définies par l'OSHA)

ppm : parties par millions

REL : recommended exposure limits (valeurs définies par le NIOSH)

SCOEL : scientific committee for occupational exposure limits (ou CSLEP en français)

STEL : short term exposure limit (limite d'exposition court terme)

TWA : time weighted average (moyenne pondérée dans le temps)

UV : ultraviolet

VLCT : valeur limite court terme

VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle

Glossaire

Numéro CAS (numéro du Chemical Abstract Service) d'une substance chimique : c'est le numéro d'enregistrement de cette substance auprès de la banque de données du Chemical Abstract Service, qui est une division de l'American Chemical Society. Un numéro unique et spécifique est ainsi assigné à chaque substance qui a été décrite dans la littérature.

Numéro CE : il s'agit suivant le cas du numéro EINECS ou du numéro ELINCS. Le numéro EINECS identifie la substance dans l'inventaire des substances chimiques existantes commercialisées en Europe avant le 18 septembre 1981. Le numéro ELINCS identifie la substance dans la liste des substances chimiques introduites sur le marché européen après le 18 septembre 1981 et notifiées conformément à la directive 67/548/CEE.

Numéro Index : il s'agit du numéro attribué aux substances dangereuses inscrites sur la liste de l'Annexe I de la directive 67/548/CEE.

Valeur limite 8 heures ou VME 8 heures : il s'agit de la valeur pour la moyenne dans le temps des concentrations auxquelles un travailleur est effectivement exposé au cours d'un poste de 8 heures.

VLCT : il s'agit d'une valeur limite qui se rapporte à une période de référence de 15 minutes (sauf indication contraire) pendant le pic d'exposition.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du N,N-diméthylformamide dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	28
Tableau 2 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du méthacrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	45
Tableau 3 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	54
Tableau 4 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acétate de vinyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	61
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 2-méthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	67
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du disulfure de carbone dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	76
Tableau 7 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 2-éthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	85
Tableau 8 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acétate de 2-éthoxyéthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	94
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,4-dioxane dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	103
Tableau 10 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acrylate d'éthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	110

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'isocyanate de méthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	118
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de la N-méthyl-2-pyrrolidone dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés	129
Tableau 13 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du MTBE dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés	134
Tableau 14 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du mercure et des composés inorganiques bivalents du mercure dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés	142
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acide sulfurique (brouillard) dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés	151
Tableau 16 : Tableau récapitulatif des limites de quantification des méthodes de mesure de l'acide sulfurique dans l'air des lieux de travail et des durées de prélèvement associées.....	154
Tableau 17 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du sulfure d'hydrogène dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés.....	159
Tableau 18 : Méthodes de mesure de catégorie 1 recommandées pour les substances listées en annexe de la directive européenne 2009/161/UE	167
Tableau 19 : Principaux critères et exigences de la norme NF EN 482 : 2006.....	374

Préambule

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

- une phase d'expertise scientifique indépendante (seule phase confiée à l'agence) ;
- 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 des 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, en fonction de problèmes de faisabilité technico-économique.

L'organisation de la phase d'expertise scientifique nécessaire à la fixation des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) a été confiée à l'Anses.

Sur la base des données scientifiques disponibles, le Comité d'Experts Spécialisés (CES) «Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel» recommande des VLEP et évalue les méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail.

Les VLEP telles que recommandées par le CES sont des niveaux de concentration en polluants dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées, aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongée n'est admise à ce niveau d'exposition pour la grande majorité des travailleurs. Ces niveaux de concentration sont déterminés en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population qui ne comprend ni enfants ni personnes âgées.

Trois types de valeurs sont recommandées par le CES :

- une valeur limite d'exposition 8 heures (VLEP-8h) : Il s'agit, sauf indication contraire, de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration d'un agent chimique, dans l'air de la zone de respiration d'un travailleur au cours d'une journée de travail de 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie), la VLEP-8h est censée protégée d'effets sur la santé à moyen et long termes, les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail à l'agent chimique considéré.
- une valeur limite d'exposition à court terme (VLCT-15min) : Il s'agit d'une valeur limite correspondant à une exposition mesurée sur une période de référence de 15 minutes (sauf indication contraire) pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition.
- une valeur plafond : Il s'agit d'une concentration atmosphérique en agent chimique mesurée dans la zone de respiration du travailleur qui ne doit être dépassée à aucun moment de la journée de travail de 8 heures. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme.

Ces trois types de valeurs sont exprimés :

- soit en mg.m^{-3} , c'est-à-dire en milligrammes d'agent chimique par mètre cube d'air et en ppm (parties par million), c'est-à-dire en centimètres cube d'agent chimique par mètre cube d'air, pour les gaz et les vapeurs ;

- soit en mg.m^{-3} uniquement, pour les aérosols liquides et solides.
- soit en f.cm^{-3} , c'est-à-dire en fibres par cm^3 pour les matériaux fibreux.

La valeur de la VLEP-8h peut être dépassée sur de courtes périodes pendant la journée de travail à condition toutefois:

- que la moyenne pondérée des valeurs sur l'ensemble de la journée de travail ne soit pas dépassée.
- de ne pas dépasser la valeur de la VLCT si elle existe.

Les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail sont évaluées par le CES au regard des VLEP recommandées. Les différents protocoles de mesure sont recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières sont ensuite évaluées et classées en fonction de leur conformité à la norme NF EN 482 : 2006 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques ».

Le classement de ces méthodes est réalisé selon deux catégories :

- la catégorie 1 pour des méthodes validées : la majorité des critères de validation est satisfaite (étendue de mesure, incertitudes, sensibilité, conservation des prélèvements...)
- la catégorie 2 pour des méthodes indicatives : des critères majeurs de validation ne sont pas précisés dans les protocoles ou ne sont pas suffisamment explicités.

Les méthodes de catégorie 1 sont celles qui sont recommandées de façon préférentielle pour les contrôles d'exposition en référence à des VLEP réglementaires contraignantes. En l'absence de méthodes de catégorie 1, les méthodes de catégorie 2 sont recommandées pour les contrôles d'exposition en référence à des VLEP réglementaires indicatives.

Par ailleurs, la Commission européenne fixe également des valeurs limites indicatives européennes d'exposition professionnelle. Elle est assistée pour accomplir cette tâche par un comité scientifique d'experts européens en charge des valeurs limites d'exposition professionnelle (le SCOEL¹⁴).

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

Pour toutes les valeurs limites européennes indicatives européennes, les États-Membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales¹⁵.

L'Afsset a été saisie le 12/01/2010 par la direction générale du travail afin de réaliser uniquement l'expertise relative à la métrologie pour l'ensemble des substances figurant à l'annexe de la

¹⁴ Scientific committee of occupational exposure limits

¹⁵ Directive 2009/161/UE de la Commission du 17 décembre 2009 établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE

directive 2009/161/UE (à l'exception du phénol) afin de permettre la transposition de cette directive dans le droit national.

Dans la mesure où il existe des recommandations récentes du SCOEL pour l'ensemble des substances de la directive, une réévaluation des effets sanitaires de ces substances n'a pas été effectuée par l'Anses. Etant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles n'est réalisée par le SCOEL, l'Anses a été 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.

Le présent rapport présente donc les résultats de l'expertise du CES relative à l'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition pour l'ensemble des substances figurant à l'annexe de la directive 2009/161/UE (à l'exception du phénol dont la valeur est déjà transposée dans le droit français¹⁶).

¹⁶ Cf article R4412-149 du Code du Travail)

1 N,N-Diméthylformamide

1.1 Informations générales

1.1.1 Identification de la substance

Nom :	N,N-diméthylformamide
Synonymes :	DMF
N° CAS :	68-12-2
N° EINECS :	200-679-5
Formule brute :	C ₃ H ₇ NO
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, faible odeur aminée

1.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	73,09
Point d'ébullition :	153°C à pression atmosphérique
Point de fusion :	-61°C
Tension de vapeur :	0,35 kPa à 20 °C
Densité :	D ₄ ²⁵ = 0,9445 Densité de vapeur (air = 1) = 2,51
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,04 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Miscible à l'eau

1.2 VLEP existantes

1.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 5 mars 1985 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 10 ppm soit 30 mg.m⁻³
- VLCT : non déterminée
- Notation peau : oui

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

1.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 5 ppm soit 15 mg.m⁻³
- STEL - 15min = 10 ppm soit 30 mg.m⁻³
- Notation peau : oui

1.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du N,N-diméthylformamide dans l'air des lieux de travail

1.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au N,N-diméthylformamide ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption acétone – analyse par GC/NPD
- Prélèvement par pompage sur tube d'amberlite XAD-7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD
- Prélèvement par pompage sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

Ces quatre méthodes sont classées en deux catégories en fonction de leur conformité aux exigences de performance de l'EN 482 :2006 et de leur niveau de validation :

- Catégorie 1 : méthodes reconnues et validées (l'ensemble ou la majorité des critères est satisfait)
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères de validation ne sont pas précisés dans la méthode ou pas suffisamment explicités).

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du N,N-diméthylformamide dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement actif sur tube de charbon actif – désorption acétone – analyse par GC/NPD	OSHA 66 : 1987	1
2	Prélèvement actif sur tube d'amberlite XAD 7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD	INRS Metropol 093/V01.01 : 2006 AFNOR NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾	2
3	Prélèvement actif sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID	NIOSH 2004, issue 2 : 1994 IRSST 148-1 :	2
4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC	MDHS 88 : 1997	2

⁽¹⁾ Ce protocole est destiné au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

1.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption acétone – analyse par GC/NPD (méthode 1)

Cette méthode et les données de validation présentées sont décrites dans le protocole OSHA 66 : 1987.

Étendue de mesure :

L'étendue de mesurage a été validée sur une plage de 15 à 60 mg.m⁻³. Cette méthode est adaptée pour mesurer des niveaux d'exposition compris entre 0,5 et 2 fois la VLEP-8h actuelle.

Elle couvre également le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT proposée par la directive européenne et 1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne.

Par contre le domaine 0,1 à 1 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne n'est pas validé.

Néanmoins, compte tenu de la limite de quantification, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ce domaine.

Incertitudes:

Le protocole OSHA 66 présente les données d'incertitudes suivantes : précision $\pm 14,5\%$ (correspond à la précision avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement).

Limite de détection

La limite de détection est de 0,45 µg de DMF sur le tube soit :

- 0,045 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 0,15 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air minimum pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de détection a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,45 µg de DMF sur le tube soit :

- 0,045 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 0,15 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air minimum pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de quantification a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif. Elle est légèrement inférieure à 91,7% sur la plage 15-60 mg.m⁻³ et 89,3% sur la plage 0,6 – 3 mg.m⁻³.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

Le volume de claquage est de 349L. Il a été déterminé sous atmosphère contrôlée (température : 25°C humidité relative : 68%, concentration DMF : 46,56mg.m⁻³. Prélèvement réalisé à 1L.min⁻¹), ce qui correspond à une quantité de DMF de 16,2 mg sur le tube.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du DMF au travers de la séparation et du dosage chromatographique.

Etude de conservation de l'échantillon

Le taux de récupération est de 91% après stockage 15 jours à température ambiante.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas, on fera l'hypothèse d'un seuil correspondant à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

Le protocole OSHA 66 précise qu'il est possible de suivre une VLCT en effectuant un prélèvement de 3L sur 15 min. Néanmoins, la valeur de la VLCT proposée par la directive européenne est deux fois plus faible que la VLCT américaine à laquelle fait référence le protocole.

En considérant la valeur de 30 mg.m⁻³ proposée par la directive européenne et un volume prélevé de 3L, la quantité de DMF sur le tube serait de 90 µg, ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification.

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour le suivi de la valeur limite d'exposition court terme proposée par la directive européenne.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

La durée de prélèvement recommandée dans le protocole OSHA 66 est d'une heure environ. Néanmoins, l'étude sur le volume de claquage montre que la capacité du support de prélèvement est suffisante pour effectuer des prélèvements de plus longue durée.

La méthode est donc adaptée au suivi des expositions professionnelles sur 8h.

1.3.3 Méthodes classées en catégorie 2

1.3.3.1 Prélèvement actif sur tube d'amberlite XAD-7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD (Méthode 2)

L'étendue de mesurage a été validée sur une plage de 3 à 60 mg.m⁻³. Ce domaine de validation couvre en partie l'étendue définie par la norme NF EN 482 (domaine couvert 0,2 à 2 VLEP-8h).

La durée de prélèvement préconisée est d'une heure environ, ce qui rend cette méthode difficile à mettre en œuvre lors de contrôles de l'exposition professionnelle. De plus l'insuffisance de données de validation (telle que la capacité ou le volume de claquage) ne permet pas d'envisager des durées de prélèvements plus longues.

1.3.3.2 Prélèvement actif sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID (Méthode 3)

L'étendue de mesurage a été validée sur une plage de 18 à 105 mg.m⁻³.

Ce domaine de validation ne couvre pas l'étendue définie par la norme NF EN 482 de 0.1 à 2 VLEP-8h.

Par ailleurs, la limite de quantification est relativement élevée : 0.5 mg de DMF sur le support ; ce qui correspond à une concentration de 6.25 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 80L ou de 33 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 15L.

1.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (Méthode 4)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et les données de validation le DMF sont manquantes.

Le protocole mentionne l'utilisation de deux capteurs passifs (badge 3M 3500/20 et tube SKC575-002) pour la mesure de la concentration en DMF. Les données sur les débits d'échantillonnage sont celles fournies par les fabricants des supports et correspondent à des débits d'échantillonnage théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement.

1.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de DMF sur charbon actif, suivi d'une désorption en milieu acétone et analyse par GC/NPD, convient pour mesurer l'exposition professionnelle au DMF aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesurage, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

La méthode peut être utilisée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à une éventuelle VLCT.

Il est à noter que la méthode préconise une durée de prélèvement de 50min (débit 0,2L.min⁻¹ et volume de 10L). Néanmoins l'étude sur le volume de claquage, réalisée sous atmosphère

contrôlée, met en évidence que des prélèvements effectués sur une durée plus longue peuvent être réalisés.

De plus, cette méthode est couramment utilisée en France à l'heure actuelle et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

La méthode décrite par prélèvement actif sur tube d'amberlite XAD-7, suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par GC/NPD, telle que décrite par le protocole INRS Metropol 093/V01.01 : 2006, pourrait être recommandée pour le suivi des expositions professionnelles au DMF sous réserve d'une validation plus complète. En effet, cette méthode est actuellement validée pour des prélèvements d'une heure environ, ce qui nécessite de multiplier les prélèvements dans le cadre d'un contrôle de l'exposition professionnelle au DMF. L'insuffisance de données de validation (telle que la capacité ou le volume de claquage) ne permet pas d'envisager des durées de prélèvements plus longues.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement actif sur tube de charbon actif – désorption acétone – analyse par GC/NPD	OSHA 66 : 1987

2 Disulfure de carbone

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

Nom :	Disulfure de carbone
Synonymes :	Sulfure de carbone
N° CAS :	75-15-0
N° EINECS :	200-843-6
Formule brute :	CS ₂ (S=C=S)
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, très volatil, à odeur faiblement étherée quand il est pur. Liquide jaunâtre à odeur désagréable lorsqu'il est pollué par des impuretés soufrées. Souvent pollué par des traces de benzène.

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT12, édition 2009)

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	76,13 g
Point d'ébullition :	46°C
Point de fusion :	-110 à -112°C
Tension de vapeur :	16,97 kPa (0°C) ; 39,66 kPa (20°C) ; 48 kPa (40°C)
Densité :	1,263 g.ml ⁻¹ à 20°C
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,16 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Peu soluble dans l'eau (0,2% en poids), miscible dans de nombreux solvants organiques. Il dissout un grand nombre de composés organiques ainsi que le phosphore et le soufre.

(Source : fiche toxicologique de l'INRS FT12, édition 2009)

2.2 VLEP existantes

2.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 1^{er} décembre 1983 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 10 ppm soit 30 mg.m⁻³
- VLCT-15min : non déterminée
- Notation peau : oui

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

2.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 5 ppm soit 15 mg.m⁻³
- STEL - 15min = non déterminée
- Notation peau : oui

2.3 Utilisations professionnelles

Le disulfure de carbone est utilisé pour la fabrication de cellulose régénérée (fibres de viscose Rayonne ou Fibranne, films Cellophane). Il s'agit également d'un intermédiaire de synthèse pour la fabrication de nombreux composés organiques du soufre (utilisés notamment comme accélérateurs de vulcanisation, agents de flottation, colorants, pesticides, produits pharmaceutiques..).

L'utilisation du disulfure de carbone comme solvant de laboratoire tend à devenir plus restreinte en raison de sa réactivité, son inflammabilité et sa toxicité.

(Sources : fiche toxicologique de l'INRS FT12, édition 2009, document SCOEL/SUM/82 mars 2008)

2.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure du disulfure de carbone dans l'air des lieux de travail

2.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Une méthode de mesure de l'exposition professionnelle au disulfure de carbone a été recensée, plusieurs protocoles en découlent et diffèrent par l'intégration de quelques évolutions techniques lors de l'analyse :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC / FPD

Cette méthode est décrite par les protocoles suivants :

- NIOSH NMAM 1600, issue 2 : 1994
- HSE MDHS 96 : 2000 en remplacement de MDHS 15 : 1983

La qualité de cette méthode et son applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT) ont été évaluées notamment sur les critères mentionnés en annexe 2.

Suite à cette évaluation, la méthode a été classée en catégorie 1, en fonction de sa conformité aux exigences de performance de l'EN 482 :2006 et de son niveau de validation.

- Catégorie 1 : méthodes reconnues et validées (l'ensemble ou la majorité des critères est satisfait)
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères de validation ne sont pas précisés dans la méthode, ou pas suffisamment explicités).

L'ensemble de la méthode est décrit en détail en annexe 2.

Il est à noter qu'il existe également des tubes réactifs colorimétriques ((Disulfure de carbone 3/a, 5/a et 30/a), MSA (CS₂-2) et Gastec (13M, 13 et 13L). La méthode de mesure à l'aide de ces tubes ne fait pas l'objet de protocoles validés. Par ailleurs, ces tubes ne sont pas sélectifs du disulfure de carbone : l'hydrogène sulfuré, le dioxyde de soufre, les hydrocarbures et d'autres gaz et vapeurs oxydables peuvent réagir et donner une réponse semblable. Néanmoins ces tubes peuvent, de par leur réponse rapide, apporter une indication quasi instantanée quant au niveau possible de concentration en CS₂. Ils sont plus généralement utilisés à des fins de détection.

2.4.1 Evaluation détaillée de la méthode de mesure

La méthode décrite par le protocole NIOSH 1600, issue 2 : 1994 met en œuvre un prélèvement actif par pompage au travers d'un tube de charbon actif précédé d'un tube d'asséchant (sulfate de sodium). Le tube de charbon actif est désorbé avec du toluène. Le disulfure de carbone est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par photométrie de flamme.

Le protocole HSE MDHS 96 est général et ne précise pas les données pour le CS₂.

Étendue de mesure :

Le protocole NIOSH NMAM 1600, issue 2 précise que la méthode est applicable sur l'intervalle de 10 à 200 mg.m⁻³ (pour 5L d'air prélevé). Cette plage d'applicabilité peut être réduite à l'intervalle 2 – 40 mg.m⁻³ en prélevant 25L d'air (volume maximum recommandé).

Il est à noter que les incertitudes de mesures ont été étudiées sur une plage de concentration plus élevée : 46 à 183 mg.m⁻³ (pour 6L d'air prélevé) ou de 11 à 44 mg.m⁻³ (pour 25 L d'air prélevé). De même les principales données de validation ont été déterminées pour des concentrations élevées (15 – 59 mg.m⁻³ pour 6L d'air prélevé).

L'étendue de mesure validée est nettement supérieure à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

Cependant, l'étendue d'applicabilité couvre quasiment l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive européenne. De plus, en prélevant 34L d'air à 0.1*VLEP-8h, la quantité de CS₂ piégée sur le tube sera supérieure à la limite de quantification de la méthode.

La méthode semble donc applicable sur la plage 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, sous réserve d'une validation plus complète (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, etc...) sur cet intervalle.

La directive européenne ne fixe pas de VLCT-15min. Pour mémoire, le CES recommande que les niveaux d'exposition ne dépassent pas néanmoins la valeur de 5 fois la VLEP-8h sur 15min, c'est-à-dire 75 mg.m⁻³ sur 15 min.

En considérant un volume d'air de 3L (correspondant à un prélèvement de 15min à 0,2 L.min⁻¹ (débit maximum recommandé)), on constate que la plage d'application de la méthode est de 17 à 333 mg.m⁻³. Cette plage couvre l'intervalle 0,5 à 2 fois la valeur recommandée à court terme.

La méthode semble donc applicable sur la plage 0,5 à 2 fois la valeur recommandée sur 15 minutes de 5* VLEP-8h, sous réserve d'une validation plus complète (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, etc...) sur cet intervalle.

Incertitudes:

Le protocole NIOSH NMAM 1600, issue 2 précise que sur la plage 46-183 mg.m⁻³ (pour 6L d'air prélevé) :

- la fidélité globale est de 0,059
- le biais est de - 0,78%
- l'exactitude est de ± 12,9%

L'étude conduisant à ces données n'est pas détaillée.

Limite de détection :

La limite de détection est de 0,02 mg de CS₂ sur le tube, soit :

- 0,8 mg.m⁻³ pour 25 L d'air prélevé (conditions de détermination de VLEP-8h)
- 6,7 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (conditions de déterminations de 5xVLEP-8h en l'absence de VLCT-15min, prélèvement de 15min au débit maximal recommandé de 0,2 L.min⁻¹).

L'étude n'est pas détaillée.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,05 mg de CS₂ sur le tube, soit :

- 2 mg.m⁻³ pour 25 L d'air prélevé, volume maximal d'air prélevé préconisé.
- 16,7 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (conditions de déterminations de 5xVLEP-8h en l'absence de VLCT-15min, prélèvement de 15min au débit maximal recommandé de 0,2 L.min⁻¹).

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption est de 86% pour des échantillons dopés sur une gamme de 0,28 à 1,12 mg de CS₂ (ce qui correspond à une plage de concentration de 11 à 45 mg.m⁻³ pour 25L d'air prélevé).

L'étude n'est pas détaillée.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage :

Le volume de claquage a été déterminé par des prélèvements en atmosphère contrôlée. Deux études, non détaillées dans le protocole NIOSH 1600, ont été menées :

- Pour la première étude, le prélèvement a été effectué au débit de 0,2 L.min⁻¹ dans une atmosphère contenant 126 mg.m⁻³ de CS₂ avec un taux d'humidité relative de 100%. Dans ces conditions, le volume de claquage est de 32,4 L ce qui correspond à 4,1 mg de CS₂ collectés sur le tube.
- Pour la seconde étude, le prélèvement a été effectué au débit de 1 L.min⁻¹ dans une atmosphère contenant 100 mg.m⁻³ de CS₂ mais avec un taux d'humidité relative faible car

le débit de 1 L.min⁻¹ n'est possible qu'en l'absence de la cartouche asséchante. Dans ces conditions, le volume de claquage est de 19 L, ce qui correspond à 1,9 mg de CS₂ collectés sur le tube.

Sélectivité de la méthode, nature et influence des interférents : Les dimensions, la polarité, la qualité analytique de la colonne utilisée ainsi que les conditions de son utilisation assurent la sélectivité de la méthode. H₂S n'interfère pas lors du prélèvement et lors de l'analyse.

L'utilisation d'un tube d'asséchant de sulfate de sodium en amont du tube de charbon actif permet de s'affranchir des interférences dues à l'humidité.

Etude de conservation de l'échantillon :

Les échantillons sont stables une semaine à 25°C : le taux de récupération d'échantillons dopés avec 0,56 mg de CS₂ (ce qui correspond à une concentration de 22 mg.m⁻³ pour 25 L d'air prélevé) est de 86%.

Le problème majeur est la migration du CS₂ sur la seconde plage, le stockage au réfrigérateur réduit très fortement la migration, <4% au bout de 5 semaines.

Le protocole précise également que les échantillons sont stables 6 semaines à 0°C, mais l'étude n'est pas détaillée.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'un seuil correspondant à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min) :

La directive européenne ne fixe pas de VLCT-15min. Pour mémoire, il est recommandé que les niveaux ne dépassent pas la valeur de 5 fois la VLEP-8h sur 15 min soit 75 mg.m⁻³.

La quantité de CS₂ recueilli sur le tube pour 3L d'air prélevé (correspondant à un prélèvement de 15min au débit maximal recommandé de 0,2 L.min⁻¹) serait de 0,225 mg. Cette quantité est très largement supérieure à la limite de quantification de la méthode.

La méthode semble applicable sur la plage 0,5 à 2 fois la limite court terme sous réserve d'une validation plus complète sur cet intervalle.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h :

En cas de diminution notable de la VLEP-8h, cette méthode devra faire l'objet d'une réévaluation de son applicabilité et des données de validations puisque la borne inférieure de l'intervalle d'applicabilité de la méthode correspond au 1/10 de la VLEP-8h établie par la directive européenne.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...) :

La méthode utilise des matériels et des techniques courantes de laboratoire mais nécessite un détecteur FDP, matériel pas toujours présent dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses.

2.5 Conclusions et recommandations

La méthode de prélèvement actif par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de CS₂ sur un tube de charbon actif précédé d'un tube d'asséchant, suivi d'une désorption dans le toluène et

l'analyse par GC/FPD, convient pour mesurer l'exposition professionnelle au CS₂ aux fins de comparaison aux VLEP. L'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes. Néanmoins certaines données de validation (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, etc.) doivent être précisées sur l'intervalle 0,1 – 2* VLEP-8h.

Cette technique peut être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées (seuil correspondant à 5*VLEP-8h sur 15 min), sous réserve de la validation de certains paramètres (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, ...).

Cette méthode est décrite dans le protocole NIOSH NMAM 1600, issue 2 : 1994 qui présente la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482. La validation de cette méthode a été réalisée en 1974, l'évolution des techniques et l'utilisation des colonnes capillaires ou semi-capillaires, en remplacement des colonnes remplies peu ou plus usitées, ont notablement augmenté la sensibilité de l'analyse et apportent un gain certain à la méthode.

Le facteur le plus influent sur la qualité du résultat reste la mesure du taux de récupération (l'efficacité de la désorption). L'analyste devra toujours réaliser une courbe d'étalonnage à partir de charbon actif directement dopé avec une solution connue de CS₂ dans du toluène.

La méthode utilise des techniques courantes de laboratoire mais nécessite un détecteur FDP avec un dispositif de commutation de colonne permettant d'évacuer le solvant de désorption afin de ne pas polluer le détecteur, matériel pas toujours présent dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses. En cas de diminution notable de la VLEP-8h, cette méthode devra faire l'objet d'une réévaluation de son applicabilité et des données de validation.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC/FPD	NIOSH 1600, issue 2 : 1994 HSE MDHS 96 : 2000

3 Bisphénol A (poussières inhalables)

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Nom :	Bisphénol A	
Synonymes :	4,4'-Isopropylidènediphénol, diphénylopropane	2,2-bis(4-hydroxyphényl)propane,
N° CAS :	80-05-7	
N° EINECS :	201-245-8	
Formule semi-développée :	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$	
Forme physique, aspect :	Solide blanc (poudre, écaille ou cristaux), de faible odeur phénolique	

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT279, édition 2010)

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	228,29
Point d'ébullition :	360°C à pression atmosphérique
Point de fusion :	150-157°C
Tension de vapeur :	$5,3 \cdot 10^{-9}$ kPa à 25 °C
Solubilité :	Peu soluble dans l'eau 0,12 à 0,30 g.L ⁻¹ à 25°C Soluble dans l'acide acétique, les solutions aqueuses alcalines et dans certains solvants (acétone, éthanol, méthanol) Insoluble dans le n-heptane ou le dichlorométhane.

Stable dans les conditions normales, le bisphénol A se décompose lentement à température élevée en phénol et isopropénylphénol.

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT279, édition 2010)

3.2 VLEP existantes

3.2.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'est établie.

3.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 10 mg.m⁻³
- STEL - 15min = non déterminée
- Notation peau : non

3.3 Utilisations professionnelles

Le bisphénol A est utilisé dans la fabrication de résines polycarbonates et de résines époxydiques (bouteilles, emballages alimentaires, industries électriques et électroniques, du bâtiment, etc...)

Il est également utilisé pour la fabrication de phénoplastes, de polyesters insaturés, de polyols/polyuréthanes, de revêtements intérieurs de récipients conteneurs, de polyamides modifiés, de papiers thermiques et dans les procédés de production et d'utilisation du PVC.

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT279, édition 2010)

3.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure du bisphénol A (poussières inhalables) dans l'air des lieux de travail

3.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Une seule méthode de mesure de l'exposition professionnelle au bisphénol A (sous la forme de poussières inhalables) a été recensée :

- Prélèvement par pompage sur filtre en fibre de verre à l'aide d'une tête GSP- désorption acétonitrile – analyse par HPLC/UV

Cette méthode est décrite par les deux protocoles suivants :

- BGI 505-75 : 2009
- NIOSH NMAM 333 :1980 : ce protocole n'a pas été réédité dans le NIOSH Manual of Analytical Methods pour des raisons d'utilisation peu fréquente.
- L'OSHA recommande également le protocole NIOSH 333 (Chemical sampling information)

La qualité de cette méthode et son applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT) ont été évaluées notamment sur les critères mentionnés en annexe 2.

Suite à cette évaluation, la méthode a été classée en catégorie 1, en fonction de sa conformité aux exigences de performance de l'EN 482 :2006 et de son niveau de validation.

- Catégorie 1 : méthodes reconnues et validées (l'ensemble ou la majorité des critères est satisfait)
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères de validation ne sont pas précisés dans la méthode, ou pas suffisamment explicités).

3.4.2 Evaluation détaillée de la méthode de mesure

La méthode décrite par le protocole BGI 505-75 met en œuvre un prélèvement actif au travers d'un échantillonneur GSP équipé d'un filtre en fibre de verre. Le filtre est désorbé après prélèvement avec de l'acétonitrile puis est analysé par chromatographie liquide haute performance couplé à une détection UV/Visible.

L'échantillonneur GSP permet de prélever la fraction inhalable des poussières. En France, l'échantillonneur préférentiellement utilisé est la cassette fermée de diamètre 37 mm et d'ouverture 4,1 mm. Ce type d'échantillonneur peut également être mis en œuvre, à condition de préciser que la désorption du filtre doit se faire directement dans la cassette. Par ailleurs, il convient de vérifier la compatibilité du matériau constitutif de la cassette de prélèvement avec l'acétonitrile.

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été vérifiée sur la plage de 0,03 à 6 mg.m⁻³.

Cette étendue de mesure ne couvre pas l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. L'intervalle 0,6 à 2 fois la VLEP-8h n'a pas été validé. Néanmoins, il semble probable que la méthode soit applicable sur cet intervalle de concentration (des dilutions de la solution de désorption pouvant permettre de résoudre les problèmes de saturation).

Cette étendue de mesure ne couvre pas l'intervalle 0,5 à 2 fois le seuil court terme correspondant à 5 fois la VLEP-8h. Néanmoins il semble probable que la méthode soit applicable sur cet intervalle de concentrations (des dilutions de la solution de désorption pouvant permettre de résoudre les problèmes de saturation).

La méthode semble applicable pour le suivi de la VLEP-8h fixée dans la directive européenne et pour le suivi d'une valeur court terme correspondant à 5*VLEP-8h sur 15min.

Incertitudes:

L'écart-type relatif est de 0,5 à 2,5 % sur l'intervalle de concentration de 0,05 à 1,03 mg.m⁻³.

Il a été déterminé par dopage de filtres, puis passage de 200 L d'air au travers des filtres. Les concentrations correspondantes en bisphénol A sont les suivantes : 0,05, 0,51 et 1,03 mg.m⁻³. 6 filtres par niveaux de concentration ont été préparés, puis stockés 24h à 4°C avant analyse.

Dans ces conditions les taux de recouvrement sont de 96 et 97%.

Limite de détection

Elle n'est pas mentionnée dans le protocole BGI 505-75.

Si on considère que la limite de détection est égale à 1/3 de la limite de quantification alors la limite de détection est de 0,47 ng de bisphénol A, soit 1,67 µg.m⁻³ pour 200L d'air prélevé et 3 mL de solution de désorption et 4µL injectés.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1,4 ng de bisphénol A, soit 5 µg.m⁻³ pour 200L d'air prélevé et 3 mL de solution de désorption et 4µL injectés.

Cette limite a été déterminée à partir de la courbe de calibration et d'essais de répétabilité.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La sélectivité de la méthode est assurée par le choix des conditions chromatographiques.

Etude de conservation de l'échantillon

Le protocole précise que les échantillons sont stables 14 jours à 4°C, mais aucune étude de conservation n'est détaillée.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

Etant donnée qu'aucune VLCT-15min n'est établie, en considérant la recommandation d'une valeur court terme de 50 mg.m⁻³ sur 15 min (correspondant à 5*VLEP-8h), alors la quantité de bisphénol A recueillie sur le filtre dans les conditions de prélèvement définies dans le protocole BGI 505-75 (1 L.min⁻¹) serait de 0,75 mg. Cette quantité est très largement supérieure à la limite de quantification de la méthode.

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour le suivi d'une valeur court terme correspondant à 5*VLEP-8h sur 15min.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Compte tenu de la limite de quantification très basse (5 µg.m⁻³) et de la plage de concentration sur laquelle cette méthode a été validée, la méthode décrite par le protocole BGI 505-75 pourrait être mise en œuvre en cas de baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Cette méthode recommande une tête de prélèvement GSP. A défaut, il est possible d'utiliser un matériel plus classique tel que la cassette fermée de diamètre 37 mm et d'ouverture 4,1 mm en vérifiant au préalable la comptabilité du matériau constitutif de la cassette avec l'acétonitrile.

3.5 Conclusions et recommandations

La méthode de prélèvement actif par pompage de la fraction inhalable des poussières de bisphénol A sur filtre en fibre de verre, suivi d'une désorption en milieu acétonitrile et analyse par HPLC/UV, convient pour mesurer l'exposition professionnelle au bisphénol A (poussières inhalables) aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

La méthode peut être utilisée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à un seuil court terme correspondant à 5 fois la VLEP-8h sur 15 min.

Cette méthode est décrite au travers du protocole BGI 505-75 : 2009 qui présente la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

De plus, cette méthode est couramment utilisée en France à l'heure actuelle et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur filtre en fibres de verre – désorption acétonitrile – analyse par HPLC/UV	BGI 505-75 : 2009

4 Méthacrylate de méthyle

4.1 Informations générales

4.1.1 Identification de la substance

Nom :	Méthacrylate de méthyle
Synonymes :	2-Méthylpropénoate de méthyle, ester méthylique de l'acide 2-méthylpropénoïque
N° CAS :	80-62-6
N° EINECS :	20-297-1
Formule semi-développée :	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_3$
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, volatil et d'odeur caractéristique

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	100,11
Point d'ébullition :	100-101°C
Point de fusion :	- 48°C
Tension de vapeur :	36-47 hPa à 20°C
Densité :	$D_4^{20} = 0,944$ Densité de vapeur (air = 1) = 3,45
Facteurs de conversion :	1 ppm = 4,16 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Soluble dans l'eau, miscible à de nombreux solvants organiques

Le méthacrylate de méthyle est un composé très réactif qui se polymérise facilement à la température ambiante, lorsqu'il n'est pas convenablement stabilisé. La chaleur, la lumière, le contact avec des initiateurs (produits oxydants tels que les peroxydes et les nitrates, bases ou acides forts, l'oxyde de fer), même à l'état de traces, provoquent ou accélèrent la polymérisation.

4.2 VLEP existantes

4.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 21 mars 1983 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 100 ppm soit 410 mg.m⁻³
- VLCT = 200 ppm soit 820 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

4.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 50 ppm soit 205 mg.m⁻³
- STEL - 15min = 100 ppm soit 410 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

4.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du méthacrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail

4.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Six types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au méthacrylate de méthyle ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption toluène – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

Il est à noter que les 3 premières méthodes sont relativement proches dans leur mode opératoire. En effet, elles ne diffèrent que par la nature de l'adsorbant et par le solvant de désorption utilisé. Ces méthodes ne sont néanmoins pas considérées comme similaires compte tenu de leurs différences en termes de validation.

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du méthacrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 AFNOR NF X 43-267 : 2004 (*)	2
2	Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 2537, issue 3 : 2003 MDHS 96 : 2000 (*) AFNOR NF ISO 16200-1 : 2001 (*)	1
3	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption toluène – analyse par GC/FID	OSHA 94 : 1992	1
4	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993	2
5	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997 INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001	2
6	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 80 : 1995	2

(*) Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 2537 pour le prélèvement et l'analyse du méthacrylate de méthyle.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

4.3.2 Méthodes classées en catégorie 1

4.3.2.1 Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 2)

Remarque préalable :

Cette méthode est décrite en détail par le protocole NIOSH 2537, issue 3 : 2003. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 : 2001 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et renvoient au protocole NIOSH 2537 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 193 à 725 mg.m⁻³ pour le méthacrylate de méthyle. Le protocole NIOSH 2537 précise que la méthode est applicable entre 0,3 et 2747 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT proposée par la directive européenne et 1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne.

Par contre le domaine 0,1 à 1 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne n'est pas validé.

Néanmoins, compte tenu de la limite de quantification de 0,3 mg.m⁻³, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ce domaine.

Incertitudes:

Le protocole NIOSH 2537 présente les données d'incertitudes suivantes : Justesse : ± 12,6%, fidélité 6,3%, biais : 2,55%.

Les données sont issues de tests réalisés en atmosphère contrôlée (non détaillés dans le protocole).

Limite de détection

La limite de détection est de 0,4 µg de méthacrylate de méthyle sur le tube soit :

- 0,13 mg.m⁻³ pour 3L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 0,5 mg.m⁻³ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air minimum pour le suivi d'une VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1,9 µg de méthacrylate de méthyle sur le tube soit :

- 0,3 mg.m⁻³ pour 3L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 1,2 mg.m⁻³ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air minimum pour le suivi d'une VLCT-15min)

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage avec des quantités de 560 à 2350 µg de méthacrylate de méthyle sur le tube, ce qui correspond à des concentrations de 187 à 783 mg.m⁻³ de méthacrylate de méthyle pour un volume d'air prélevé de 3L.

Le coefficient de désorption varie de 96 à 100% sur cette plage.

Une seconde étude a été menée à des concentrations de 3 à 41 mg.m⁻³ : Sur cette plage, le coefficient de désorption est de 100,4%.

Aucune de ces études n'est détaillée dans le protocole NIOSH 2537, seuls en sont rapportés les résultats.

Capacité de piégeage et volume de claquage

La capacité de piégeage a été étudiée à partir de test réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative de 90%, concentration en méthacrylate de méthyle de 786 mg.m⁻³. Dans ces conditions, le volume de claquage est de 6,46L ; ce qui correspond à une quantité de méthacrylate de méthyle sur le tube de 5,1 mg.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du méthacrylate de méthyle au travers du choix des conditions chromatographiques qui assure une séparation optimale permettant ainsi de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

Les résultats de deux études de conservation des échantillons sont rapportés mais non détaillés :

- les échantillons sont stables 32 jours à 4°C. Le taux de récupération correspondant est de 97,3%.
- les échantillons sont stables 31 jours à 5°C. Le taux de récupération correspondant est de 96,2% pour des concentrations de 20,5 mg.m⁻³.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

Le protocole NIOSH 2537 ne précise pas que la méthode est applicable pour le suivi de la VLCT.

Néanmoins en considérant un volume de 0,75L correspondant à un prélèvement de 15min à 0,05 L.min⁻¹ (débit de prélèvement maximum recommandé par le protocole), la quantité piégée pour des concentrations allant de 0,5 à 2 * VLCT proposée par la directive européenne, soit de 205 à 820 mg.m⁻³ serait de 0,15 à 0,62 mg de méthacrylate de méthyle. Ces quantités sont largement supérieures à la limite de quantification qui est de 0,9 µg de méthacrylate de méthyle sur le tube.

La méthode est donc applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h compte tenu de la très basse limite de quantification de la méthode.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

4.3.2.2 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption toluène – analyse par GC/FID (méthode 3)

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 205 à 820 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT proposée par la directive européenne et 1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne.

Par contre, le domaine 0,1 à 1 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne n'est pas validé.

Néanmoins, compte tenu de la limite de quantification de 0,6 mg.m⁻³, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ce domaine.

Incertitudes:

La fidélité a été déterminée à partir de l'étude de conservation des échantillons.

La fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement est de $\pm 11,5\%$.

Des tests de reproductibilité ont également été menés (par dopage de tube) et aucun résultat ne diffère de la valeur théorique avec une fidélité de $\pm 11,5\%$.

Limite de détection

La limite de détection est de 1,852 μg de méthacrylate de méthyle sur le tube soit :

- 0,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 2,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de détection a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1,852 μg de méthacrylate de méthyle sur le tube soit :

- 0,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 2,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de quantification a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$.

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage de tube avec des quantités de méthacrylate de méthyle correspondant à des prélèvements de 3L d'air à des concentrations de 205, 410 et 820 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La moyenne de ce coefficient de désorption est de 96,1%.

Une étude de la stabilité des échantillons dopés avec des quantités de méthacrylate de méthyle correspondant à des prélèvements de 3 L à 410 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ puis désorbés a également été menée. Le taux de récupération moyen après réanalyse des échantillons désorbés après 24h de stockage est de 97,2%.

Par ailleurs une étude de la linéarité de l'efficacité de désorption a également été menée car il s'avère que le coefficient de désorption pour des échantillons dopés à la limite de quantification (1,852 μg soit 0,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 3 L d'air prélevé) n'est que de 76%. Une série d'échantillons dopés avec des quantités de méthacrylate de méthyle correspondant à des prélèvements de 3L à des concentrations de 8 à 410 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ montre que le coefficient de désorption varie de manière linéaire et diffère de 2% des valeurs théoriques.

Capacité de piégeage et volume de claquage

La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative de 80%, concentration en méthacrylate de méthyle de 589 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Différents prélèvements ont été réalisés au débit de 0,05 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le volume de claquage a été estimé à 8,19 L à partir d'une extrapolation des résultats de cette étude. Ce volume correspond à une capacité de 4,82 mg de méthacrylate de méthyle.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du méthacrylate de méthyle au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

Une étude de conservation des échantillons a été menée par dopage de tube avec 1,325 mg de méthacrylate de méthyle (soit environ 411 mg.m⁻³ pour 3L d'air prélevé). Le taux de récupération reporté dans le protocole OSHA 94 : 1992 est supérieur à 93,1 % après stockage 15 jours à 12°C.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent elles être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h compte tenu la limite de quantification qui est de 0,6 mg.m⁻³ pour 3L d'air prélevé.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

Remarque sur la durée d'échantillonnage recommandée :

La durée d'échantillonnage recommandée par le protocole OSHA 94 : 1992 pour le suivi d'une VLEP-8h, correspondant au débit et au volume d'air préconisés, est d'une heure environ, ce qui nécessite sur le terrain de multiplier les prélèvements pour contrôler l'exposition professionnelle sur la totalité d'un poste de travail.

Néanmoins, la capacité de piégeage permet de confirmer que des prélèvements d'une durée de 4h environ peuvent être réalisés à des concentrations de 2 fois la VLEP-8h préconisée par la directive européenne et d'environ 8h pour des concentrations proches de la VLEP-8h.

Ainsi, les durées de prélèvement peuvent être adaptées pour faciliter le suivi de l'exposition au méthacrylate de méthyle.

4.3.3 Méthodes classées en catégorie 2

4.3.3.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 1)

Aucune caractéristique métrologique n'est donnée pour la méthode décrite dans le protocole INRS Metropol 021 : 2004 : aucune donnée de validation, pas de domaine d'application, pas de limites de détection ni de quantification...

4.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 4)

La méthode 4 se caractérise par une absence ou une insuffisance de données de validation pour le méthacrylate de méthyle.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas à priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail), le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

Ce type de méthode est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air ambiant et air des locaux d'habitation par exemple.

4.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 5)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour le méthacrylate de méthyle.

Le protocole MDHS 88 : 1997 mentionne l'utilisation de quatre capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 et tube Radiello) et le protocole INRS Metropol 021 associé au protocole INRS Metropol C préconise l'utilisation d'un badge Gabie pour la mesure de la concentration en méthacrylate de méthyle.

Les débits d'échantillonnage des supports 3M 3500/20, Dräger ORSA-5 et Gabie correspondent à des débits d'échantillonnage théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement. Seuls les débits d'échantillonnage du tube SKC575-002 et du tube Radiello sont déterminés de manière expérimentale (niveau B : Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838)). Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

La méthode explicitée dans les protocoles MDHS 88 et INRS MétroPol 021 + C contient des éléments de validation insuffisants, notamment concernant les performances de diffusion des badges (influence des conditions environnementales, des effets de la concentration, de la rétrodiffusion sur les performances de la diffusion) les conditions de désorption et les conditions analytiques. Le domaine de validation de ces supports vis à vis du méthacrylate de méthyle n'est pas déterminé.

4.3.3.4 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 6)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour le méthacrylate de méthyle.

Le support de prélèvement préconisé est un tube de Porapak Q dont la vitesse de diffusion a été déterminée expérimentalement (Evaluation partielle de niveau B ce qui correspond au niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838).

Le domaine de validation de ce support vis à vis du méthacrylate de méthyle n'est pas déterminé.

De plus, les conditions analytiques ne donnent aucun élément de validation (coefficient de désorption, conditions de séparation analytique, limites de détection et de quantification). D'autres caractéristiques (conditions de conservation des supports, capacité de piégeage, incertitudes de mesure) ne sont pas renseignées.

4.4 Conclusions et recommandations

Les méthodes actives par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de méthacrylate de méthyle sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol à 10% ou sur tube de résine XAD-2, suivi d'une désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID, conviennent pour mesurer l'exposition professionnelle au méthacrylate de méthyle aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

Ces méthodes peuvent être utilisées en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à la VLCT.

Ces méthodes se déclinent au travers des protocoles américains NIOSH 2537 : 2003 et OSHA 94 : 1992 qui présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

De plus, ces méthodes sont couramment utilisées en France à l'heure actuelle et ne nécessitent qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 2537 : 2003 NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾ MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption toluène – analyse par GC/FID	OSHA 94 : 1992

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et renvoient au protocole NIOSH 2537 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

5 Acrylate de méthyle

5.1 Informations générales

5.1.1 Identification de la substance

Nom :	Acrylate de méthyle
Synonymes :	2-propénoate de méthyle, methylacrylate
N° CAS :	96-33-3
N° EINECS :	202-500-6
Formule semi-développée :	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$
Forme physique, aspect :	Liquide incolore d'odeur piquante

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	86,1
Point d'ébullition :	80°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	- 75°C
Tension de vapeur :	9,07 kPa à 20°C
Densité :	$D_4^{20} = 0,95$ Densité de vapeur (air = 1) = 2,95
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,58 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Légèrement soluble dans l'eau, miscible à de nombreux solvants organiques

5.2 VLEP existantes

5.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 10 mai 1984 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 10 ppm soit 35 mg.m⁻³
- VLCT = 15 ppm soit 50 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

5.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 5 ppm soit 18 mg.m⁻³
- STEL - 15min = 10 ppm soit 36 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

5.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail

5.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Cinq types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acrylate de méthyle ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acrylate de méthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 NIOSH 1459, issue 1 : 1994 MDHS 96 : 2000 (*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 (*) AFNOR NF X 43-267 : 2004 (*)	2
2	Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 2552, issue 1 : 2003	2
3	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 92 : 1991	1
4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001 MDHS 88 : 1997	2
5	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993	2

(*) Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1459 pour le prélèvement et l'analyse de l'acrylate de méthyle.

5.3.2 Méthode classée en catégorie 1

5.3.2.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 3)

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 17,5 à 70 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,5 à 2 fois la VLCT proposée par la directive européenne et 1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne.

Par contre, le domaine 0,1 à 1 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne n'est pas validé. Néanmoins, compte tenu de la limite de quantification de 0,14 mg.m⁻³, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ce domaine.

Incertitudes:

La fidélité a été déterminée à partir de l'étude de conservation des échantillons.

La fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement est de ± 10,8%.

Des tests de reproductibilité ont également été menés (par dopage de tube) et aucun résultat ne diffère de la valeur théorique avec une fidélité de $\pm 10,8\%$.

Limite de détection

La limite de détection est de 1,682 μg d'acrylate de méthyle sur le tube soit :

- 0,14 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 12L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 2,24 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de détection a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1,682 μg d'acrylate de méthyle sur le tube soit :

- 0,14 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 12L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 2,24 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de quantification a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$.

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage de tubes à 5 concentrations dans la plage de 17,5 à 70 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La moyenne de ce coefficient de désorption est de 99,7%.

Une étude de la stabilité des échantillons désorbés a également été menée. Le taux de récupération moyen après réanalyse des échantillons désorbés après 24h de stockage est de 90%.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative de 80%, concentration en acrylate de méthyle de 70,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Différents prélèvements ont été réalisés au débit de 0,05 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Le volume de claquage a été estimé à 28,1L à partir d'une extrapolation des résultats de cette étude. Ce volume correspond à une capacité de 1,98 mg d'acrylate de méthyle.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique de l'acrylate de méthyle au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

Une étude de conservation des échantillons a été menée par dopage de tube. Le taux de récupération reporté dans le protocole OSHA 92 : 1991 est de 96,7% après stockage 15 jours à température ambiante. Il est à noter que le protocole ne précise pas le niveau de concentration du dopage.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

5.3.3 Méthodes classées en catégorie 2

5.3.3.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS2 – analyse par GC/FID (méthode 1)

Cette méthode est déclinée au travers des protocoles INRS Metropol 021 : 2004 et NIOSH 1459, issue 1 : 1994. Les protocoles MDHS 96 : 2000, AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 et AFNOR NF X 43-267 : 2004 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1459 pour le prélèvement et l'analyse de l'acrylate de méthyle.

Il est à noter que le protocole NIOSH 1459 précise que l'évaluation de cette méthode est partielle. Les seules données de validation disponibles sont données par ce protocole pour le tube de charbon actif contenant une plage de 100 et une autre de 50 mg de charbon actif.

Le domaine de validation ($13,9 - 58,4 \text{ mg.m}^{-3}$) ne couvre pas entièrement l'intervalle 0,1 – 2 VLEP-8h proposée par la 3^{ème} directive européenne : l'intervalle 0,1 – 0,7 VLEP-8h n'est pas validé. Par ailleurs, la limite de quantification est relativement élevée ($35 \mu\text{g}$ d'acrylate de méthyle sur le tube, soit 7 mg.m^{-3} pour 5L d'air prélevé).

De plus, l'efficacité de désorption est relativement faible : elle n'est que de 78,5% pour des tubes contenant 0,175 mg d'acrylate de méthyle (ce qui correspond à des prélèvements de 5L à 2*fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne) et de 81% pour des tubes contenant 0,087 mg d'acrylate de méthyle (ce qui correspond à des prélèvements de 5L à environ 1*fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne).

Les conditions de stockage n'ont pas été étudiées et le taux de récupération n'a pas été déterminé.

La capacité du tube a été déterminée par une étude en atmosphère contrôlée (prélèvement à $0,190 \text{ L.min}^{-1}$, concentration en acrylate de méthyle de 59 mg.m^{-3} , température 23°C et pression ambiante). Dans ces conditions, le volume de claquage est de 45,6L ce qui correspond à une quantité d'acrylate de méthyle de 2,7 mg sur le tube (tube de charbon actif de 100/50mg).

La méthode semble donc difficilement adaptable pour mesurer l'exposition professionnelle à l'acrylate de méthyle aux fins de comparaison à la VLEP-8h proposée par la directive européenne. La méthode pour être recommandée nécessiterait une validation plus complète.

5.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS2 – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est déclinée au travers du protocole NIOSH 2552 :2003. Ce protocole est classé par le NIOSH en méthode partiellement validée.

La méthode est applicable entre 0,39 et 34,5 mg.m⁻³.

Ce domaine d'application couvre la plage 0,1 à 2 fois la VLEP-8h et 0,5 à 1 VLCT proposées par la directive européenne. Il est à noter que ce domaine d'application n'a pas fait l'objet de validation. Le coefficient de désorption de 92,3% a été déterminé par dopage de tube sur une gamme correspondant à une plage de concentrations de 3,8 à 34,5 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 5L). Le taux de récupération de 105,3% a été déterminé lors d'une étude de stabilité de l'échantillon (30 jours à 5°C, concentration en acrylate de méthyle de 17,6mg.m⁻³).

Par ailleurs, le volume de claquage ainsi que les incertitudes n'ont pas été déterminés.

Cette méthode présente des caractéristiques intéressantes (domaine d'application, taux de récupération et coefficient de désorption), mais n'est pas suffisamment validée. Sous réserve d'une validation complète, elle pourrait être applicable pour la mesure de l'exposition professionnelle à l'acrylate de méthyle aux fins de comparaison à la VLEP-8h fixée par la directive européenne.

5.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 4)

Cette méthode est destinée au prélèvement et au dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acrylate de méthyle.

Le protocole MDHS 88 : 1997 mentionne l'utilisation de trois capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5 et tube SKC575-002), et le protocole INRS Metropol 021 associé au protocole INRS Metropol C préconise l'utilisation d'un badge Gabie pour la mesure de la concentration en acrylate de méthyle.

Les débits d'échantillonnage des supports 3M 3500/20, Dräger ORSA-5 et Gabie correspondent à des débits d'échantillonnage théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement. Seul le débit d'échantillonnage du tube SKC575-002 est déterminé de manière expérimentale (niveau A : Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent). Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

La méthode explicitée dans les protocoles MDHS 88 et INRS MétroPol 021 + C contient des éléments de validation insuffisants, notamment les performances de diffusion des badges (influence des conditions environnementales, des effets de la concentration, de la rétrodiffusion sur les performances de la diffusion) les conditions de désorption et les conditions analytiques.

5.3.3.4 Prélèvement par pompage sur tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 5)

Comme précédemment, la méthode 5 est destinée au prélèvement et au dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acrylate de méthyle.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas a priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail) le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

Ce type de méthodes est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air ambiant et air des locaux d'habitation par exemple.

5.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs d'acrylate de méthyle sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol à 10%, suivi d'une désorption en milieu CS₂ et analyse par GC/FID, convient pour mesurer l'exposition professionnelle à l'acrylate de méthyle aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

La méthode peut être utilisée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à une éventuelle VLCT.

Cette méthode se décline au travers du protocole américains OSHA 92 : 1991 qui présente la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

De plus, cette méthode est couramment utilisée en France à l'heure actuelle et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 92 : 1991

Il est à noter l'existence de deux autres méthodes qui pourraient être recommandées sous réserve d'une validation plus complète :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 1) : protocoles INRS Metropol 021 : 2004, NIOSH 1459, issue 1 : 1994, MDHS 96 : 2000, AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001, AFNOR NF X 43-267 : 2004
- Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 2) : protocole NIOSH 2552, issue 1 : 2003.

6 Acétate de vinyle

6.1 Informations générales

6.1.1 Identification de la substance

Nom :	Acétate de vinyle
Synonymes :	Acétate d'éthényle, 1-Acétoxyéthylène, Ethanoate d'éthényle
N° CAS :	108-05-4
N° EINECS :	203-545-4
Formule semi-développée :	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, très volatil, d'odeur douceâtre.

6.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	86,09
Point d'ébullition :	72°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	- 100,2°C
Tension de vapeur :	12 kPa à 20°C 19 kPa à 30°C 44,5 kPa à 50°C
Densité :	$D_4^{20} = 0,93$ Densité de vapeur (air = 1) = 2,98
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,58 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	faiblement soluble dans l'eau.

(source : base de données gestis <http://biade.itrust.de/biaen/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>, accédé le 02/04/10)

L'acétate de vinyle se polymérise facilement et spontanément. La réaction est violente. Les acides, bases, oxydes et d'autres substances, la chaleur, la lumière et l'eau sont capables d'agir comme un initiateur de polymérisation.

6.2 VLEP existantes

6.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 10 mai 1984 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 10 ppm soit 30 mg.m⁻³
- VLCT : non déterminée
- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

6.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 5 ppm soit 17,6 mg.m⁻³
- STEL - 15min = 10 ppm soit 35,2 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

6.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acétate de vinyle dans l'air des lieux de travail

6.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Trois types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acétate de vinyle ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 4 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acétate de vinyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 AFNOR NF X 43-267 : 2004 (*)	2
2	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 51 : 1985 NIOSH 1453, issue 2 : 1998 MDHS 96 : 2000 (*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 (*)	1
3	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001 MDHS 88 : 1997	2

(*) Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1453 pour le prélèvement et l'analyse de l'acétate de vinyle.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

6.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID (méthode 2)

Remarque préalable :

Le protocole NIOSH 1453, issue 2 a le statut « unrated », c'est-à-dire qu'il n'est pas été testé par le NIOSH, mais qu'il a été développé par une source indépendante reconnue comme l'OSHA.

Ce protocole présente les données de validation issue du protocole OSHA 51.

Étendue de mesure :

Selon le protocole OSHA 51, l'étendue de mesure a été validée sur une plage de 7,8 à 29,6 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,44 à 1,68 fois la VLEP-8h fixée par la directive 2009/161/UE par et 0,22 à 0,84 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE.

Ainsi les domaines 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par fixée par la directive 2009/161/UE et 0,5 à 2 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE ne sont pas entièrement validés.

Néanmoins, compte tenu des limites de quantification de 0,04 mg.m⁻³ pour la VLEP-8h et de 1,33 mg.m⁻³ pour la VLCT, et compte tenu également de la capacité du support de 8.7 mg, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ces plages de concentrations.

Incertitudes:

La fidélité a été déterminée à partir de l'étude de conservation des échantillons.

La fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 18 jours à température réfrigérée en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement est de $\pm 11\%$.

Limite de détection

La limite de détection est de 1 μg d'acétate de vinyle sur le tube soit :

- 0,04 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 24 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 1,33 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de détection a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 1 μg d'acétate de vinyle sur le tube soit :

- 0,04 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 24 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 1,33 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de quantification a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$.

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage de tubes avec 187 μg , 374 μg et 710 μg d'acétate de vinyle, ce qui correspond à des prélèvements de 24L aux concentrations de 7,7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 15,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et 29,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La moyenne de ce coefficient de désorption est de 95,3%.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative de 70%, concentration en acétate de vinyle de 150 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, prélèvements réalisés au débit de 0,19 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dans ces conditions, le volume de claquage est de 58L, ce qui correspond à une capacité de 8,7 mg d'acétate de vinyle.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique de l'acétate de vinyle au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Toute substance capable de réagir avec l'acétate de vinyle est un interférent potentiel. Les acides, les bases, les initiateurs de radicaux libres, etc... peuvent réagir avec l'acétate de vinyle pendant et après le prélèvement.

Etude de conservation de l'échantillon

Une étude de conservation d'échantillons prélevés dans une atmosphère contrôlée (débit de prélèvement : 0,22 L.min⁻¹ pendant 50min, à température ambiante, humidité relative de 80%, concentration en acétate de vinyle de 30 mg.m⁻³). Le taux de récupération reporté dans le protocole OSHA 51 : 1985 est supérieur à 90% après stockage 14 jours à 5°C.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

6.3.3 Méthodes classées en catégorie 2

6.3.3.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 1)

La mise en œuvre de cette méthode est décrite au travers du protocole INRS Metropol 021.

Le protocole Afnor NF X 43-267 est très général et ne présente que quelques données techniques, et les grandes lignes à suivre pour valider la méthode.

Aucune donnée de validation n'est disponible : limites de détection, quantification, taux de récupération, coefficient de désorption, volume de claquage, etc...

Par ailleurs, le protocole OSHA 51 précise que le taux de récupération sur tube de charbon actif chute approximativement à 50% après une semaine de stockage (les conditions ne sont pas précisées).

6.3.3.2 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 3)

Cette méthode est destinée au prélèvement et au dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acétate de vinyle.

Le protocole MDHS 88 : 1997 mentionne l'utilisation de deux capteurs passifs (badge 3M 3500/20 et tube Dräger ORSA-5), et le protocole INRS Metropol 021 associé au protocole INRS Metropol C préconise l'utilisation d'un badge Gabie pour la mesure de la concentration en acétate de vinyle.

Les débits d'échantillonnage des supports 3M 3500/20, Dräger ORSA-5 et Gabie correspondent à des débits d'échantillonnage théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement. Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

La méthode explicitée dans les protocoles MDHS 88 et INRS MétroPol 021 + C contient des éléments de validation insuffisants, notamment les performances de diffusion des badges (influence des conditions environnementales, des effets de la concentration, de la rétrodiffusion sur les performances de la diffusion) les conditions de désorption et les conditions analytiques.

6.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs d'acétate de vinyle sur tube de tamis moléculaire carboné, suivi d'une désorption en milieu dichlorométhane/méthanol (95/5) et analyse par GC/FID, convient pour mesurer l'exposition professionnelle à l'acétate de vinyle aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection, les données de validation sont suffisantes.

La méthode peut être utilisée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à une éventuelle VLCT.

Cette méthode se décline essentiellement au travers des protocoles américains OSHA 51 : 1985 et NIOSH 1453, issue 2 : 1998 qui présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

De plus, cette méthode est couramment utilisée en France à l'heure actuelle et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol (95/5) – analyse par GC/FID	OSHA 51 : 1985 NIOSH 1453, issue 2 : 1998 MDHS 96 : 2000 ^(*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 ^(*)

7 2-Méthoxyéthanol

7.1 Informations générales

7.1.1 Identification de la substance

Nom :	2-méthoxyéthanol
Synonymes :	MG, méthylglycol, éther monométhylique de l'éthylène-glycol, EGME, éthylène glycol méthyl éther
N° CAS :	109-86-4
N° EINECS :	203-713-7
Formule brute :	CH ₃ -O-CH ₂ -CH ₂ -OH
Forme physique, aspect :	Liquide incolore d'odeur agréable

7.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	76,09
Point d'ébullition :	123-126°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	-85°C
Tension de vapeur :	0,82 kPa à 20 °C 1,29 kPa à 25 °C 8,55 kPa à 60 °C
Densité :	D ₄ ²⁰ = 0,963 - 0,966 Densité de vapeur (air = 1) : 2,6
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,16 mg.m ⁻³ à 20 °C et 101,3 kPa
Solubilité :	Miscible dans l'eau

7.2 VLEP existantes

7.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 5 ppm soit 16 mg.m⁻³
- VLCT : non déterminée
- Notation peau : retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

7.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 1 ppm soit 3,2 mg.m⁻³
- STEL - 15min = non déterminée
- Notation peau : retenue

7.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du 2-méthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail

7.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au 2-méthoxyéthanol ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 2-méthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1403, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 IRSST 138-3 : 1995 DFG solvant mixture 3 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾	1
2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997	2
3	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993 Afnor NF EN ISO 16017-1 : 2001 ⁽¹⁾	2
4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 80 : 1995 Afnor NF EN ISO 16017-2 : 2003 ⁽¹⁾	2

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation. La norme NF EN ISO 16017-1 renvoie au protocole MDHS 72 et la norme NF EN ISO 16017-2 au protocole MDHS 80 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

7.3.2 Méthodes classées en catégorie 1

7.3.2.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)

Remarques préalables :

- Les protocoles MDHS 96 : 2000, NF X 43-267 : 2004 et NF ISO 16200-1 : 2001 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Étendue de mesurage :

L'étendue de mesurage a été validée par les différents protocoles sur les plages de concentration suivantes :

- OSHA 79 : 0,15 à 0,6 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 8 à 32 mg⁻³

- INRS Metropol 022 : 1,6 à 24 mg.m⁻³
- NIOSH 1403 : La procédure analytique a été validée sur la plage 0,33 – 64,5 mg.m⁻³, et les incertitudes liées à la méthode ont été évaluées sur l'intervalle 44-160 mg.m⁻³.

Cette méthode est donc adaptée pour mesurer des niveaux d'exposition compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h actuelle et compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne.

Incertitudes:

Les incertitudes sont données pour les 4 protocoles suivants :

- OSHA 79 : le protocole indique une précision (répétabilité) de 11,7% (associée à un intervalle de confiance de 95% pour des tubes stockés 15 jours au réfrigérateur en incluant une incertitude de 5% liée au prélèvement)
- OSHA 53 : le protocole indique une précision (répétabilité) de 10,5%.
- NIOSH 1403: le protocole indique une incertitude liée à la justesse de 41%, une incertitude de répétabilité de 7,2% et un biais de considéré comme non significatif. Ces données sont contradictoires puisque la justesse et le biais correspondent à la même caractéristique.
- DFG solvant mixture 3 : le protocole indique une incertitude élargie à 2 écarts-types de 27,1%.

Ainsi, les données générales sur l'incertitude de mesure sont dans l'ensemble très partielles, les autres protocoles n'indiquant pas l'incertitude de mesure.

Limite de détection

Les limites de détection données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 1 µg sur le tube soit 0,021 mg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- OSHA 53 : 3,1 µg sur le tube soit 0,3 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- NIOSH 1403 : 0,8 µg sur le tube soit 0,13 mg.m⁻³ pour 6L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type)
- IRSST 138-3 : 9,6 µg sur le tube soit 0,96 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type)

L'ensemble de ces limites de détection ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif, mais ce point n'est pas précisé pour le protocole IRSST 138-3.

Limite de quantification :

Les limites de quantification données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 1 µg sur le tube soit 0,021 mg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité maximale de ± 25%.

- OSHA 53 : 3,1 µg sur le tube soit 0,03 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité maximale de ± 25%)
- NIOSH 1403 : 2 µg sur le tube soit 0,33 mg.m⁻³ pour 6L d'air prélevé
- DFG solvant mixture 3 : 25,2 µg sur le tube soit 0,9 mg.m⁻³ pour 28L d'air prélevé

Ces limites de quantification ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif. Les coefficients de désorption moyens sont les suivants :

- OSHA 79 : 95,8% sur la plage 0,15 – 0,6 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 97,9 % sur la plage 8 – 32 mg.m⁻³
- NIOSH 1403 : 97,8 % sur la plage 0,33 – 64,5 mg.m⁻³

Cette efficacité de désorption est satisfaisante.

Capacité de piégeage et volume de claquage

Les protocoles OSHA 53 et 79 relatent une étude effectuée lors d'un prélèvement à un débit de 0,2 L.min⁻¹ dans une atmosphère contenant 32 mg.m⁻³ de 2-méthoxyéthanol, à une température de 20-25°C et une humidité relative de 80%. Au bout de 6h de prélèvement dans ces conditions, ce qui représente un volume prélevé de 72L, il n'a pas été mis en évidence de claquage du tube.

Ce volume correspond à une quantité de 2,3 mg de 2-méthoxyéthanol sur le tube.

A partir d'un essai similaire pendant au moins 5h réalisé en présence d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol à des concentrations respectives de 48, 32, 54 et 38 mg.m⁻³, l'absence de claquage du tube est confirmée. Dans ces conditions, le volume prélevé était de 60L et les quantités d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol étaient respectivement de 2,9 mg, 1,9 mg, 3,2 mg et 2,3 mg sur le tube.

Le protocole NIOSH 1403 indique un volume de claquage de 128L, déterminé sous atmosphère contrôlée (concentration en 2-méthoxyéthanol de 158 mg.m⁻³) ce qui correspond à une quantité d'environ 20 mg de 2-méthoxyéthanol sur le tube. L'étude n'est pas détaillée.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du 2-méthoxyéthanol au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

- Selon le protocole OSHA 53, la stabilité de l'échantillon sur une période de 15 jours à température ambiante a été démontrée (taux de récupération supérieur à 98%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 16 mg.m⁻³, à température et pression ambiantes, pour une humidité relative de 80% en prenant un débit de 0,2 L.min⁻¹ pendant 50 min.
- Selon le protocole OSHA 79, la stabilité de l'échantillon sur une période identique : à température ambiante a également été prouvée (taux de récupération supérieur à 84%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 1,2 mg.m⁻³ de 2-méthoxyéthanol et en présence de 7,2 mg.m⁻³ de 2-

éthoxyéthanol dans les mêmes conditions ambiantes que précédemment pour un prélèvement de 12 L au débit de 0,2 L.min⁻¹.

- Selon le protocole NIOSH 1403, la stabilité de l'échantillon sur une période de 30 jours à 5°C a été déterminée (taux de récupération =103,8%) à une concentration d'environ 0,16 mg.m⁻³ et sans que soient précisées les conditions de l'essai.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La directive européenne n'établit pas de VLCT.

Néanmoins, en considérant une valeur de 16 mg.m⁻³ (correspondant à 5 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne) et un volume prélevé minimum de 0,15L, la quantité minimale de 2-méthoxyéthanol sur le tube serait de 2,4 µg ; ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification.

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour le suivi d'une valeur court terme.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées afin de permettre de s'adapter à la baisse significative de la VLEP-8h. prévue dans la directive européenne. En effet, le protocole OSHA 79 pourra permettre par exemple d'atteindre une concentration basse inférieure à 0,1 fois la VLEP-8h de cette directive (ce qui correspond à 0,32 mg.m⁻³) car le domaine de validation de ce protocole s'étend de 0,15 à 0,6 mg.m⁻³.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

7.3.3 Méthodes classées en catégorie 2 :

7.3.3.1 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et les données de validation pour le 2-méthoxyéthanol sont manquantes.

Le protocole MDHS 88 mentionne l'utilisation de trois capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5 et tube SKC575-002) pour la mesure de la concentration en 2-méthoxyéthanol.

Les débits d'échantillonnage mentionnés correspondent à des débits théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement, excepté pour le badge 3M 3500/20, pour lequel le débit a été déterminé de manière expérimentale (niveau B : Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838).

Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

Dans l'ensemble, les niveaux d'évaluation décrits pour les tubes utilisés sont validés de façon incomplète, sans qu'il soit possible de savoir comment les vitesses de diffusion varient en fonction de la concentration, ni de connaître le domaine de validation de ces badges vis à vis du 2-méthoxyéthanol.

7.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 3)

Remarque préalable : la norme NF EN ISO 16017-1 est destinée au prélèvement et au dosage de nombreux composés organiques volatils .Elle renvoie au protocole MDHS 72 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

La méthode décrite par le protocole MDHS 72 comporte un prélèvement sur un tube de tenax (200 mg) ou de chromosorb 106 (300 mg) à un débit compris entre 5 et 200 ml.min⁻¹ et un volume d'air de 2,5 L permettant d'effectuer un prélèvement de 8 heures.

Elle se caractérise par une absence ou une insuffisance de données de validation pour le 2-méthoxyéthanol.

En effet, les caractéristiques suivantes n'ont pas été déterminées :

- l'efficacité de désorption et le taux de récupération analytique
- le domaine de concentration accessible (domaine de validation)
- les conditions de linéarité du détecteur FID
- l'impact précis du taux d'humidité sur le volume de claquage
- les limites de détection et de quantification
- le niveau d'incertitude

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas à priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail) le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

Ce type de méthode est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

7.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 4)

Remarque préalable : la norme NF EN ISO 16017-2 est destinée au prélèvement et au dosage de nombreux composés organiques volatils .Elle renvoie au protocole MDHS 80 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

La méthode décrite dans le protocole MDHS80 comprend un prélèvement réalisé par diffusion sur un tube de Porapak Q,ou de chromosorb 106 suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour le 2-méthoxyéthanol.

Pour ce qui concerne le prélèvement, le type de tube passif retenu n'est pas décrit (nature, type, fabricant) mais sa vitesse de diffusion a été déterminée expérimentalement selon la norme EN 838

selon une évaluation de type A (qui est le mode d'évaluation le plus complet) pour le Porapak et de type B pour le Chromosorb 106.

Dans l'ensemble, les données de validation expérimentales du débit de diffusion ne sont pas précisées, de même que le volume de claquage. Quelques précisions très succinctes sont indiquées pour signaler l'influence des facteurs environnementaux sur la vitesse de diffusion..

Le domaine de validation de ces badges vis à vis du 2- méthoxyéthanol n'est pas déterminé.

La durée d'exposition du tube est indiquée comme pouvant atteindre 8 h mais sans que cette durée ait été validée.

De plus, les conditions analytiques ne donnent aucun élément de validation (coefficient de désorption, conditions de séparation analytique et de linéarité de la réponse du détecteur FID, limites de détection et de quantification). D'autres caractéristiques (conditions de conservation des badges, capacité de piégeage des badges, incertitudes de mesures) ne sont pas renseignées.

Les seuls éléments publiés concernent, pour la conservation, l'extrapolation de données à partir de celles obtenues avec le toluène.

Concernant l'incertitude de mesure, les adsorbants sont considérés comme conformes au protocole HSE (MDHS 27) pour l'évaluation expérimentale de l'incertitude sur le prélèvement, laquelle est évaluée à 12%.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique et présente donc les avantages et inconvénients déjà mentionnés pour la méthode 3 : grande sensibilité mais risque de saturation du support et/ou du détecteur, possibilité de n'effectuer qu'une analyse par support prélevé.

Ce type de méthode est donc plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

7.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de 2-méthoxyéthanol sur charbon actif, suivi d'une désorption par un solvant ou un mélange de solvants et analyse par GC/FID, est celle qui convient le mieux pour mesurer l'exposition professionnelle au 2-méthoxyéthanol aux fins de comparaison aux valeurs limites car elle comporte le maximum d'éléments de validation, même si les différents protocoles ne sont pas tous complètement documentés sur les différentes caractéristiques de la méthode.

Cette méthode se décline au travers des protocoles américains (OSHA 53, OSHA 79 et NIOSH 1403), français (INRS-métropol 22), allemand (DFG solvant mixture), canadien (IRSST 138-3) et anglais (MDHS 96) lesquels, en les combinant, contiennent tous les éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482 : 2006.

La méthode pourra être utilisée en particulier lorsque la VLEP-8h mentionnée par la directive européenne qui est nettement plus basse que la valeur française actuelle sera adoptée.

De plus, cette méthode nécessite, tant pour le prélèvement que pour l'analyse, un équipement aisément accessible, d'un coût abordable et facile d'utilisation.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1403, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 IRSST 138-3 : 1995 DFG solvent mixture 3 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 renvoie au protocole NIOSH 1403 et la norme NF ISO 16200-1 renvoie au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

8 Acétate de 2-méthoxyéthyle

8.1 Informations générales

8.1.1 Identification de la substance

Nom :	Acétate de 2-méthoxyéthyle
Synonymes :	Acétate de méthylglycol, acétate de l'éther monométhyle de l'éthylène-glycol, EGMEA, éthylène glycol monométhyl éther acétate, Méthyl Cellosolve® acétate, 2MEA
N° CAS :	110-49-6
N° EINECS :	203-772-9
Formule brute / semi-développée	$C_5H_{10}O_3$ / $CH_3COOCH_2CH_2OCH_3$
Forme physique, aspect :	Liquide incolore d'odeur agréable

8.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	118,03
Point d'ébullition :	145°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	-65°C
Tension de vapeur :	0,27 kPa à 20 °C 0,67 kPa à 25 °C 3,67 kPa à 60 °C
Densité :	$D_4^{20} = 1,005$ Densité de vapeur (air = 1) : 4,1
Facteurs de conversion :	1 ppm = 4,91 mg.m ⁻³ à 20 °C et 101,3 kPa
Solubilité :	Miscible dans l'eau

8.2 VLEP existantes

8.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 5 ppm soit 24 mg.m⁻³
- VLCT : non déterminée
- Notation peau : retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

8.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 1 ppm soit 4,9 mg.m⁻³
- STEL - 15min = non déterminée
- Notation peau : retenue

8.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du disulfure de carbone dans l'air des lieux de travail

8.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acétate de 2-méthoxyéthyle ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du disulfure de carbone dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1451, issue 2 : 1994 INRS Metropol 022/V01 : 2009 IRSST 139-2 : 1993 BGIA 7569 : 2008 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾	<u>1</u>
2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997	2
3	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993 Afnor NF EN ISO 16017-1 : 2001 ⁽¹⁾	2
4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 80 : 1995 Afnor NF EN ISO 16017-2 : 2003 ⁽¹⁾	2

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1451 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.. La norme NF EN ISO 16017-1 renvoie au protocole MDHS 72 et la norme NF EN ISO 16017-2 au protocole MDHS 80 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

8.3.2 Méthodes classées en catégorie 1

8.3.2.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)

Remarques préalables :

- Les protocoles MDHS 96 : 2000, NF X 43-267 : 2004 et NF ISO 16200-1 : 2001 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Étendue de mesurage :

L'étendue de mesurage a été validée par les différents protocoles sur les plages de concentration suivantes :

- OSHA 79 : 0,25 à 1,0 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 12 à 48 mg⁻³
- INRS Metropol 022 : 2,4 à 36 mg.m⁻³
- BGIA 7569 : 2 à 53 mg.m⁻³

- NIOSH 1451 : étendue de mesurage validée sur 51 à 214 mg.m⁻³. Le protocole précise que la méthode est applicable entre 1,5 et 225 mg.m⁻³ au vu de la limite de quantification et de la capacité du tube.

Cette méthode est donc adaptée pour mesurer des niveaux d'exposition compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h actuelle et compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne.

Incertitudes:

Les incertitudes sont données pour les 3 protocoles suivants :

- OSHA 79 : le protocole indique une précision (répétabilité) de 11,1% (associée à un intervalle de confiance de 95% pour des tubes stockés 15 jours au réfrigérateur en incluant une incertitude de 5% liée au prélèvement)
- OSHA 53 : le protocole indique une précision (répétabilité) de 10,1%.
- NIOSH 1451: le protocole indique une incertitude liée à la justesse de 13,3%, une incertitude de répétabilité de 7,8% et un biais de -0,4%. Ces données sont contradictoires puisque la justesse et le biais correspondant à la même caractéristique.

Ainsi, les données générales sur l'incertitude de mesure sont dans l'ensemble très incomplètes, les autres protocoles n'indiquant pas l'incertitude de mesure.

Limite de détection

Les limites de détection données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 0,40 µg sur le tube soit 8,4 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- OSHA 53 : 0,48 µg sur le tube soit 0,05 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- NIOSH 1451 : 10 µg sur le tube soit 0,5mg.m⁻³ pour 20L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type).
- IRSST 139-2 : 15 µg sur le tube soit 1,5mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type).

L'ensemble de ces limites de détection ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif, mais ce point n'est pas précisé pour le protocole IRSST 138-3.

Limite de quantification :

Les limites de quantification données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 0,40 µg sur le tube soit 8,4 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%).
- OSHA 53 : 0,48 µg sur le tube soit 0,05 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%)
- NIOSH 1451 : 30 µg sur le tube soit 1,5 mg.m⁻³ pour 20L d'air prélevé

- BGIA 7569 : 80 µg sur le tube soit 2mg.m⁻³ pour 40L d'air prélevé

Ces limites de quantification ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif. Les coefficients de désorption moyens sont les suivants :

- OSHA 79 : 97,9% sur la plage 0,25 – 1,0 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 100,2 % sur la plage 12 – 48 mg.m⁻³

Cette efficacité de désorption est satisfaisante.

Le taux de récupération analytique, déterminée en prenant en compte le stockage des tubes adsorbants pendant 15 jours au froid conduit à des valeurs de l'ordre de 96-87% pour les protocoles OSHA. Le protocole NIOSH mentionne un taux de récupération de 99,8%, mais l'étude n'est pas détaillée.

Capacité de piégeage et volume de claquage

Les protocoles OSHA 53 et 79 relatent une étude effectuée lors d'un prélèvement à un débit de 0,2 L.min⁻¹ dans une atmosphère contenant 48 mg.m⁻³ d'acétate de 2-méthoxyéthyle, à une température de 20-25°C et une humidité relative de 80%. Au bout de 6h de prélèvement dans ces conditions, ce qui représente un volume prélevé de 72 L, il n'a pas été mis en évidence de claquage du tube.

Ce volume correspond à une quantité de 3,5 mg d'acétate de 2-méthoxyéthyle sur le tube.

A partir d'un essai similaire pendant au moins 5h réalisé en présence d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol à des concentrations respectives de 48, 32, 54 et 38 mg.m⁻³, l'absence de claquage du tube est confirmée. Dans ces conditions, le volume prélevé était de 60L et les quantités d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol étaient respectivement de 2,9 mg, 1,9 mg, 3,2 mg et 2,3 mg sur le tube.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique de l'acétate de 2-méthoxyéthyle au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

- Selon le protocole OSHA 53, la stabilité de l'échantillon sur une période de 15 jours à 0°C a été démontrée (taux de récupération de supérieur à 97%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 24 mg.m⁻³, à température et pression ambiantes, pour une humidité relative de 80% en prenant un débit de 0,2 L.min⁻¹ pendant 50 min
- Selon le protocole OSHA 79, la stabilité de l'échantillon sur une période identique : à température ambiante a également été prouvée (taux de récupération supérieur à 94%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 2 mg.m⁻³ d'acétate de 2-méthoxyéthyle et en présence de 10,8 mg.m⁻³ d'acétate de 2-éthoxyéthyle dans les mêmes conditions ambiantes que précédemment pour un prélèvement de 12 L au débit de 0,2 L.min⁻¹.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'un seuil correspondant à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La directive européenne n'établit pas de VLCT.

Néanmoins, en considérant une valeur de 25 mg.m^{-3} (correspondant à 5 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne) et un volume prélevé minimum de 0,15L, la quantité minimale d'acétate de 2-méthoxyéthyle sur le tube serait de $3,7 \text{ } \mu\text{g}$, ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification.

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour le suivi d'une valeur d'exposition court terme.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées afin de permettre de s'adapter à la baisse significative de la VLEP-8h fixée dans la directive européenne. En effet, le protocole OSHA 79 pourra permettre par exemple d'atteindre une concentration basse inférieure à 0,1 fois la VLEP-8h de cette directive (ce qui correspond à $0,49 \text{ mg.m}^{-3}$) car le domaine de validation de ce protocole s'étend de $0,25$ à $1,0 \text{ mg.m}^{-3}$.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

8.3.3 Méthodes classées en catégorie 2 :

8.3.3.1 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et les données de validation pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle sont partielles.

Le protocole MDHS 88 mentionne l'utilisation de quatre capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 et tube Radiello) pour la mesure de la concentration en acétate de 2-méthoxyéthyle.

Les débits d'échantillonnage mentionnés correspondent à des débits théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement, excepté pour le badge 3M 3500/20 et pour le tube Radiello. Pour ces deux supports, les débits ont été déterminés de manière expérimentale : niveau B pour le badge 3M (ce qui correspond à une évaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838)) et niveau A pour le tube Radiello (ce qui correspond à une évaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent)).

Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

Dans l'ensemble, les niveaux d'évaluation décrits pour les tubes utilisés sont validés de façon incomplète, sans qu'il soit possible de savoir comment les vitesses de diffusion varient en fonction

de la concentration, ni de connaître le domaine de validation de ces badges vis à vis de l'acétate de 2-méthoxyéthyle.

De plus, les conditions analytiques ne donnent aucun élément de validation (coefficient de désorption, conditions de séparation analytique, domaine de linéarité du détecteur, limites de détection et de quantification)

D'autres caractéristiques (conditions de conservation des badges, capacité de piégeage des badges) ne sont pas renseignées.

Néanmoins, certaines informations analytiques sont données :

- sur les conditions de désorption (nature du solvant, volume de solvant, durée de désorption)
- sur la nature de la phase stationnaire de la colonne chromatographique (BP1 ou BP10)

Concernant l'incertitude de mesure, pour deux badges (3M et radiello) le niveau d'incertitude indique une valeur de 30% sur un domaine compris entre 0,5 et 2 fois la VLEP.

Enfin, le domaine de validation de la méthode n'est spécifié

8.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 3)

Remarque préalable : la norme NF EN ISO 16017-1 est destinée au prélèvement et au dosage de nombreux composés organiques volatils .Elle renvoie au protocole MDHS 72 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

La méthode décrite par le protocole MDHS 72 comporte un prélèvement sur un tube de tenax (200 mg) ou de chromosorb 106 (300 mg) à un débit compris entre 5 et 200 mL.min⁻¹ et un volume d'air de 2,5 L permettant d'effectuer un prélèvement de 8 heures.

Elle se caractérise par une absence ou une insuffisance de données de validation pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle.

En effet, les caractéristiques suivantes n'ont pas été déterminées :

- l'efficacité de désorption et le taux de récupération analytique
- le domaine de concentration accessible (domaine de validation)
- les conditions de linéarité du détecteur FID
- l'impact précis du taux d'humidité sur le volume de claquage
- les limites de détection et de quantification
- le niveau d'incertitude

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas à priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail) le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

Ce type de méthode est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

8.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 4)

Remarque préalable : la norme NF EN ISO 16017-2 est destinée au prélèvement et au dosage de nombreux composés organiques volatils. Elle renvoie au protocole MDHS 80 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

La méthode décrite dans le protocole MDHS80 comprend un prélèvement réalisé par diffusion sur un tube de Porapak Q (200 mg) suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle.

Pour ce qui concerne le prélèvement, le type de tube passif retenu n'est pas décrit (nature, type, fabricant) mais sa vitesse de diffusion a été déterminée expérimentalement selon la norme EN 838 selon une évaluation de type A (qui est le mode d'évaluation le plus complet).

Dans l'ensemble, les données de validation expérimentales du débit de diffusion ne sont pas précisées, de même que le volume de claquage. Quelques précisions très succinctes sont indiquées pour signaler l'influence des facteurs environnementaux sur la vitesse de diffusion.

Le domaine de validation de ces badges vis à vis de l'acétate de 2-méthoxyéthyle n'est pas déterminé.

La durée d'exposition du tube est indiquée comme pouvant atteindre 8 h mais sans que cette durée ait été validée.

De plus, les conditions analytiques ne donnent aucun élément de validation (coefficient de désorption, conditions de séparation analytique, linéarité de la réponse du détecteur FID, limites de détection et de quantification). D'autres caractéristiques (conditions de conservation des badges, capacité de piégeage des badges, incertitudes de mesures) ne sont pas renseignées.

Les seuls éléments publiés concernent, pour la conservation, l'extrapolation de données à partir de celles obtenues avec le toluène.

Concernant l'incertitude de mesure, les adsorbants sont considérés comme conformes au protocole HSE (MDHS 27) pour l'évaluation expérimentale de l'incertitude sur le prélèvement, laquelle est évaluée à 12%.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique et présente donc les avantages et inconvénients déjà mentionnés pour la méthode 3 : grande sensibilité mais risque de saturation du support et/ou du détecteur, possibilité de n'effectuer qu'une analyse par support prélevé.

Ce type de méthode est donc plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

8.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs d'acétate de 2-méthoxyéthyle sur charbon actif, suivi d'une désorption par un solvant ou un mélange de solvants et analyse par GC/FID, est celle qui convient le mieux pour mesurer l'exposition professionnelle à l'acétate de 2-méthoxyéthyle aux fins de comparaison aux valeurs limites car elle comporte le maximum d'éléments de validation, même si les différents protocoles ne sont pas tous complètement documentés sur les différentes caractéristiques de la méthode.

Cette méthode se décline au travers des protocoles américains (OSHA 53, OSHA 79 et NIOSH 1451), français (INRS-métropol 22), allemand (BGIA 7569), canadien (IRSST 139-2) et anglais (MDHS 96) lesquels, en les combinant, contiennent tous les éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482 : 2006.

La méthode pourra être utilisée en particulier lorsque la VLEP-8h mentionnée par la directive européenne qui est nettement plus basse que la valeur française actuelle sera adoptée.

De plus, cette méthode nécessite, tant pour le prélèvement que pour l'analyse, un équipement aisément accessible, d'un coût abordable et facile d'utilisation.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1451, issue 2 : 1994 INRS Metropol 022/V01 : 2009 IRSST 139-2 : 1993 BGIA 7569 : 2008 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 renvoie au protocole NIOSH 1403 et la norme NF ISO 16200-1 renvoie au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

9 2-Ethoxyéthanol

9.1 Informations générales

9.1.1 Identification de la substance

Nom :	2-éthoxyéthanol
Synonymes :	Ether éthylique d'éthylène glycol - Ether monoéthylique d'éthylène glycol - Ethylglycol
N° CAS :	110-80-5
N° EINECS :	203-804-1
Formule semi-développée :	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ OH
Forme physique, aspect :	Liquide incolore d'odeur agréable

9.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	90,12
Point d'ébullition :	135°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	-70°C
Tension de vapeur :	0,51 kPa à 20 °C 0,71 kPa à 25 °C
Densité :	D ₄ ²⁰ = 0,931 Densité de vapeur (air = 1) : 3,1
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,75 mg.m ⁻³ à 20 °C et 101,3 kPa
Solubilité :	Miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques.

9.2 VLEP existantes

9.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 5 ppm soit 19 mg.m⁻³
- VLCT-15min : non déterminée
- Notation peau : retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

9.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- VLEP-8h = 2 ppm soit 8 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 4 ppm soit 16 mg.m⁻³
- Notation peau : retenue

Remarque :

Le document SCOEL relatif à cette substance a été examiné par les experts d'un groupe de travail de l'Afsset sur les éthers de glycol lors de sa phase de consultation. Cette phase de consultation s'est déroulée avant la mise en place de l'actuel CES.

Le document SCOEL a fait l'objet de différents commentaires et la valeur proposée par le comité d'experts européen pour la VLEP-8h a été remise en question.

La valeur suivante a été préconisée : VLEP-8h = 0,5ppm soit 1,9 mg.m⁻³.

Il n'y a pas eu de commentaire à propos d'une éventuelle valeur limite court terme VLCT-15min.

Cette substance doit être réexaminée par le CES VLEP, néanmoins dans l'attente d'une proposition de valeur par le CES, les méthodes de mesure ont été examinées au regard des valeurs de la directive européenne mais aussi au regard de la proposition de valeur émise en 2007 par le groupe de travail soit 1,9 mg.m⁻³ correspondant à la VLEP-8h et de la valeur de 9,5 mg.m⁻³ correspondant à un seuil court terme à ne pas dépasser sur 15 min.

9.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du 2-éthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail

9.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au 2-éthoxyéthanol ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 7 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 2-éthoxyéthanol dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1403, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾	1
2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997	2
3	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993	2
4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 80 : 1995	2

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

9.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)

Remarques préalables :

Les protocoles MDHS 96 : 2000, NF X 43-267 : 2004 et NF ISO 16200-1 : 2001 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Étendue de mesurage :

L'étendue de mesurage a été validée par les différents protocoles sur les plages de concentration suivantes :

- OSHA 79 : 0,9 à 3,6 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 9 à 38 mg.m⁻³
- INRS Metropol 022 : 1,9 à 28,5 mg.m⁻³

- NIOSH 1403 : La procédure analytique a été validée sur la plage 2 – 373 mg.m⁻³, et les incertitudes liées à la méthode ont été évaluées sur l'intervalle 340 -1460 mg.m⁻³.
- INSHT MTA/MA-017/A89 : 1,5 à 40 mg.m⁻³

Cette méthode est donc adaptée pour mesurer des niveaux d'exposition compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h actuelle et compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive européenne.

Si la valeur limite retenue est celle proposée par le groupe de travail, le protocole OSHA 79 est validé sur une plage de concentrations correspondant à 0,5 à 2 fois la valeur proposée. La limite de quantification de ce protocole OSHA étant très basse (7,8 µg.m⁻³), et le taux de récupération à ce niveau de concentration étant supérieur à 97%, la méthode devrait pouvoir aisément être validée sur la plage 0,1 à 0,5 fois la valeur proposée de 1,9 mg.m⁻³.

Incertitudes:

Les incertitudes sont données pour les 4 protocoles suivants :

- OSHA 79 : le protocole indique une précision (répétabilité) de ± 12,3% (associée à un intervalle de confiance de 95% pour des tubes stockés 15 jours au réfrigérateur en incluant une incertitude de 5% liée au prélèvement)
- OSHA 53 : le protocole indique une précision (répétabilité) de 10,5%.
- NIOSH 1403: le protocole indique une incertitude liée à la justesse de 11%, une incertitude de répétabilité de 5,6% et un biais de considéré comme non significatif.
- INSHT MTA/MA-017/A89 : précision de la méthode : 0,5 à 4,4%, biais de la méthode : -5,2 à -8,5% (essais interlaboratoires, prélèvement en atmosphère contrôlée : HR variant de 30 à 73%, température non mentionnée, concentration en 2-éthoxyéthanol variant de 1,69 à 39,48 mg.m⁻³)

Ainsi, les données générales sur l'incertitude de mesure sont dans l'ensemble très partielles, les autres protocoles n'indiquant pas l'incertitude de mesure.

Limite de détection

Les limites de détection données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 0,37 µg sur le tube soit 7,8 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- OSHA 53 : 0,56 µg sur le tube soit 0,06 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- NIOSH 1403 : 0,7 µg sur le tube soit 0,7 mg.m⁻³ pour 1L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type)
- INSHT MTA/MA-017/A89 : 5 ng injecté dans le chromatographe (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée produisant un pic avec un rapport signal/bruit de 5/1). Cette quantité correspond à une quantité de 1 à 5 µg sur le tube en fonction de la quantité de solution de désorption injectée (1 à 5µL). Ceci correspond alors à une concentration comprise entre 0,1 et 0,5 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type).

Limite de quantification :

Les limites de quantification données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 0,37 µg sur le tube soit 7,8 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%).
- OSHA 53 : 0,56 µg sur le tube soit 0,06 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%)
- NIOSH 1403 : 2 µg sur le tube soit 0,2 mg.m⁻³ pour 1L d'air prélevé
- INSHT MTA/MA-017/A89 : entre 3 et 15 µg sur le tube soit entre 0,3 et 1,5 mg.m⁻³

Ces limites de quantification ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif. Les coefficients de désorption moyens sont les suivants :

- OSHA 79 : 96,5% sur la plage 0,9 – 3,6 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 99 % sur la plage 9,5 – 38 mg.m⁻³
- NIOSH 1403 : 100,2 % sur la plage 2 – 373 mg.m⁻³
- INRS Metropol 022 : 97,7% à la concentration de 28,5 mg.m⁻³ ; 92,9% à la concentration de 1,9 mg.m⁻³
- INSHT MTA/MA-017/A89 : supérieure à 97% sur la plage 2,17 à 36,8 mg.m⁻³

Cette efficacité de désorption est satisfaisante.

Capacité de piégeage et volume de claquage

Les protocoles OSHA 53 et 79 relatent une étude effectuée lors d'un prélèvement à un débit de 0,2 L.min⁻¹ dans une atmosphère contenant 38 mg.m⁻³ de 2-éthoxyéthanol, à une température de 20-25°C et une humidité relative de 80%. Au bout de 6h de prélèvement dans ces conditions, ce qui représente un volume prélevé de 72 L, il n'a pas été mis en évidence de claquage du tube.

Ce volume correspond à une quantité de 2,7 mg de 2-éthoxyéthanol sur le tube.

A partir d'un essai similaire pendant au moins 5h réalisé en présence d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol à des concentrations respectives de 48, 32, 54 et 38 mg.m⁻³, l'absence de claquage du tube est confirmée. Dans ces conditions, le volume prélevé était de 60L et les quantités d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol étaient respectivement de 2,9 mg, 1,9 mg, 3,2 mg et 2,3 mg sur le tube.

Le protocole NIOSH 1403 indique un volume de claquage supérieur à 10 L, déterminé sous atmosphère contrôlée (concentration en 2-éthoxyéthanol : 340 à 1460 mg/m³, humidité relative = 90%) ce qui correspond à une quantité minimale d'environ 3,4 à 14,6 mg de 2-éthoxyéthanol sur le tube. L'étude n'est pas détaillée.

Le protocole INSHT MTA/MA-017/A89 indique les résultats d'études du volume de claquage menées dans différentes conditions. Les prélèvements sont réalisés en atmosphère contrôlée : le taux d'humidité relative varie de 35 à 87%, le débit de prélèvement de 0,1 à 0,5 L.min⁻¹, la concentration en 2-éthoxyéthanol de 20 à 40 mg.m⁻³. Le volume de claquage est alors :

- supérieur à 26L dans les conditions d'essais suivantes : HR = 87%, débit = 0,1 L.min⁻¹, concentration = 20 mg.m⁻³, ce qui correspond à une quantité de 2-éthoxyéthanol piégée sur le tube supérieure à 0,52 mg.

- supérieur à 65L dans les conditions d'essais suivantes : HR = 35%, débit = 0,2 L.min⁻¹, concentration = 40 mg.m⁻³, ce qui correspond à une quantité 2-éthoxyéthanol piégée sur le tube supérieure à 2,6 mg.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du 2-éthoxyéthanol au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

- Selon le protocole OSHA 53, la stabilité de l'échantillon sur une période de 15 jours à température ambiante a été démontrée (taux de récupération supérieur à 97%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 19 mg.m⁻³, à température et pression ambiantes, pour une humidité relative de 80% en prenant un débit de 0,2 L.min⁻¹ pendant 50 min.
- Selon le protocole OSHA 79, la stabilité de l'échantillon sur une période identique à température ambiante a également été prouvée (taux de récupération supérieur à 84%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 1,2 mg.m⁻³ de 2-méthoxyéthanol et en présence de 7,2 mg.m⁻³ de 2-éthoxyéthanol dans les mêmes conditions ambiantes que précédemment pour un prélèvement de 12 L au débit de 0,2 L.min⁻¹.
- Selon le protocole NIOSH 1403, la stabilité de l'échantillon sur une période de 30 jours à 5°C a été déterminée (taux de récupération =105,0%) à une concentration d'environ 0,94 mg.m⁻³ et sans que soient précisées les conditions de l'essai.
- Selon le protocole INSHT MAT/MA-017/A89, la stabilité de l'échantillon à température réfrigérée a été démontrée sur une période de 15 jours (taux de récupération > 92%) sur des échantillons prélevés en atmosphère contrôlée (concentration de 36,73 mg.m⁻³, humidité relative de 72%).

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'un seuil égal à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La directive européenne fixe une VLCT à 16 mg.m⁻³.

En considérant ce niveau de concentration et un volume prélevé minimum de 0,15 L (volume correspondant à un prélèvement de 15min au débit recommandé minimum), la quantité minimale de 2-éthoxyéthanol sur le tube serait de 2,4 µg ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification de chaque protocole.

Si on considère un seuil court-terme de 5 fois la valeurs limite proposée par le groupe de travail, c'est-à-dire 9,5 mg.m⁻³, et en suivant le même raisonnement que précédemment, la quantité minimale de 2-éthoxyéthanol sur le tube serait de 1,4 µg ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification des protocoles OSHA 53 et 79.

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour le suivi d'une valeur d'exposition court terme.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées afin de permettre de s'adapter à la baisse significative de la VLEP-8h prévue par la directive européenne ou par le groupe de travail qui a examiné le document du SCOEL. En effet, le protocole OSHA 79 pourra permettre par

exemple d'atteindre une concentration basse inférieure à 0,1 fois la VLEP-8h de cette directive ou 0,1 fois la valeur proposée par le groupe de travail (ce qui correspond à 0,19 mg.m⁻³), en raison de la limite de quantification très basse.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

9.3.3 Méthodes classées en catégorie 2 :

9.3.3.1 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et les données de validation pour le 2-éthoxyéthanol sont manquantes.

Le protocole MDHS 88 mentionne l'utilisation de quatre capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 et tube radiello) pour la mesure de la concentration en 2-éthoxyéthanol.

Les débits d'échantillonnage mentionnés correspondent à des débits théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement, excepté pour le badge 3M 3500/20 et le tube radiello, pour lesquels les débits ont été déterminés de manière expérimentale (badge 3M 3500/20 : niveau B correspondant à une évaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838), tube radiello : niveau A correspondant à une évaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent).

Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

Dans l'ensemble, les niveaux d'évaluation décrits pour les tubes utilisés sont validés de façon incomplète, sans qu'il soit possible de savoir comment les vitesses de diffusion varient en fonction de la concentration, ni de connaître le domaine de validation de ces badges vis à vis du 2-éthoxyéthanol.

9.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 3)

La méthode décrite par le protocole MDHS 72 comporte un prélèvement sur un tube de tenax (200 mg) ou de chromosorb 106 (300 mg) à un débit compris entre 5 et 200 mL.min⁻¹ et un volume d'air de 2,5 L permettant d'effectuer un prélèvement de 8 heures.

Elle se caractérise par une absence ou une insuffisance de données de validation pour le 2-éthoxyéthanol.

En effet, les caractéristiques suivantes n'ont pas été déterminées :

- l'efficacité de désorption et le taux de récupération analytique
- le domaine de concentration accessible (domaine de validation)

- les conditions de linéarité du détecteur FID
- l'impact précis du taux d'humidité sur le volume de claquage
- les limites de détection et de quantification
- le niveau d'incertitude

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas à priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail), le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse des composés interférents.

Ce type de méthode est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

9.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 4)

La méthode décrite dans le protocole MDHS80 comprend un prélèvement réalisé par diffusion sur un tube de Tenax suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour le 2-éthoxyéthanol.

Pour ce qui concerne le prélèvement, le type de tube passif retenu n'est pas décrit (nature, type, fabricant) mais sa vitesse de diffusion a été déterminée expérimentalement selon la norme EN 838 selon une évaluation de type A (qui est le mode d'évaluation le plus complet).

Dans l'ensemble, les données de validation expérimentales du débit de diffusion ne sont pas précisées, de même que le volume de claquage. Quelques précisions très succinctes sont indiquées pour signaler l'influence des facteurs environnementaux sur la vitesse de diffusion.

Le domaine de validation de ce tube vis à vis du 2-éthoxyéthanol n'est pas déterminé.

La durée d'exposition du tube est indiquée comme pouvant atteindre 8 h mais sans que cette durée ait été validée.

De plus, les conditions analytiques ne donnent aucun élément de validation (coefficient de désorption, conditions de séparation analytique, limites de détection et de quantification). D'autres caractéristiques (conditions de conservation des badges, capacité de piégeage des badges, incertitudes de mesures) ne sont pas renseignées.

Les seuls éléments publiés concernent, pour la conservation, l'extrapolation de données à partir de celles obtenues avec le toluène.

Concernant l'incertitude de mesure, les adsorbants sont considérés comme conformes au protocole HSE (MDHS 27) pour l'évaluation expérimentale de l'incertitude sur le prélèvement, laquelle est évaluée à 12%.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique et présente donc les avantages et inconvénients déjà mentionnés pour la méthode 3 : grande sensibilité mais risque de saturation du support et/ou du détecteur, possibilité de n'effectuer qu'une analyse par support prélevé.

Ce type de méthode est donc plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

9.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de 2-éthoxyéthanol sur charbon actif, suivi d'une désorption par un solvant ou un mélange de solvants et analyse par GC/FID, est celle qui convient le mieux pour mesurer l'exposition professionnelle au 2-éthoxyéthanol aux fins de comparaison aux valeurs limites car elle comporte le maximum d'éléments de validation, même si les différents protocoles ne sont pas tous complètement documentés sur les différentes caractéristiques de la méthode.

Cette méthode se décline au travers des protocoles américains (OSHA 53, OSHA 79 et NIOSH 1403), français (INRS-métropol 022), espagnol (INSHT MTA/MA-017/A89) ; lesquels, en les combinant, contiennent tous les éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482 : 2006.

De plus, cette méthode nécessite, tant pour le prélèvement que pour l'analyse, un équipement aisément accessible, d'un coût abordable et facile d'utilisation.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1403, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Il est à noter qu'à la date d'adoption du présent rapport que le CES VLEP en charge de réévaluer les VLEP relatives au 2-éthoxyéthanol s'orientent vers la proposition suivante :

- VLEP-8h = 1 ppm soit 3,75 mg.m⁻³
- VLCT-15 min = 5 ppm soit 18,75 mg.m⁻³
- Mention peau : retenue

Les conclusions et recommandations émises ci-dessus restent valables pour la mesure de l'exposition professionnelle au 2-éthoxyéthanol aux fins de comparaison à ces valeurs limites.

10 Acétate de 2-éthoxyéthyle

10.1 Informations générales

10.1.1 Identification de la substance

Nom :	Acétate de 2-éthoxyéthyle
Synonymes :	Acétate d'éthylglycol ; Acétate d'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol, Cellosolve® acétate; EGEEA; Ethylène glycol monoéthyl éther acétate; Glycol monoéthyl éther acétate
N° CAS :	111-15-9
N° EINECS :	203-839-2
Formule brute / semi-développée	$C_6H_{12}O_3$ / $CH_3COOCH_2CH_2OCH_2CH_3$
Forme physique, aspect :	Liquide incolore d'odeur agréable

10.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	132,16
Point d'ébullition :	156°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	-62°C
Tension de vapeur :	0,2 kPa à 20 °C
Densité :	$D_{20}^{20} = 0,975$ Densité de vapeur (air = 1) : 4,7
Facteurs de conversion :	1 ppm = 5,49 mg.m ⁻³ à 20 °C et 101,3 kPa
Solubilité :	Partiellement soluble dans l'eau (environ 20% en poids à 20°C) et miscible à la plupart des solvants organiques

10.2 VLEP existantes

10.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 5 ppm soit 27 mg.m⁻³
- VLCT : non déterminée
- Notation peau : retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

10.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 2 ppm soit 11 mg.m⁻³
- STEL - 15min : non déterminée
- Notation peau : retenue

Remarque :

Le document SCOEL relatif à cette substance a été examiné par les experts d'un groupe de travail de l'Afsset sur les éthers de glycol lors de sa phase de consultation. Cette phase de consultation s'est déroulée en 2007 avant la mise en place de l'actuel CES.

La valeur suivante a été proposée : VLEP-8h = 0,5 ppm soit 2,75 mg.m⁻³.

Il n'y a pas eu de commentaire à propos d'une éventuelle valeur limite court terme VLCT-15min.

Cette substance doit être réexaminée par le CES VLEP, néanmoins dans l'attente d'une proposition de valeur par le CES, les méthodes de mesure ont été examinées au regard des valeurs de la directive européenne mais aussi au regard de la proposition de valeur émise en 2007 par le groupe de travail soit 2,75 mg.m⁻³ correspondant à la VLEP-8h et de la valeur de 13,75 mg.m⁻³ à ne pas dépasser sur 15 min. correspondant à 5 fois la VLEP préconisée sur 8h

10.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acétate de 2-éthoxyéthyle dans l'air des lieux de travail

10.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acétate de 2-éthoxyéthyle ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acétate de 2-éthoxyéthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1450, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 BGIA 7569 : 2008 INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾	1
2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997	2
3	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993	2
4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 80 : 1995	2

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1450 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

10.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)

Remarques préalables :

Les protocoles MDHS 96 : 2000, NF X 43-267 : 2004 et NF ISO 16200-1 : 2001 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1450 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Étendue de mesurage :

L'étendue de mesurage a été validée par les différents protocoles sur les plages de concentration suivantes :

- OSHA 79 : 1,35 à 5,4 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 13,5 à 54 mg.m⁻³
- INRS Metropol 022 : 13,5 à 202,5 mg.m⁻³

- NIOSH 1450 : La procédure analytique a été validée sur la plage 1,6 – 34 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (16 – 340 mg.m⁻³ pour 1L d'air prélevé) et les incertitudes liées à la méthode ont été évaluées sur l'intervalle 262 -1100 mg.m⁻³.
- INSHT MTA/MA-017/A89 : 2 à 50 mg.m⁻³
- BGIA 7569 : 2 à 55 mg.m⁻³

Cette méthode est donc adaptée pour mesurer des niveaux d'exposition compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne.

Si la valeur limite retenue est celle proposée par le groupe de travail, le protocole OSHA 79 est validé sur une plage de concentrations correspondant à 0,5 à 2 fois la valeur proposée. La limite de quantification de ce protocole OSHA étant très basse (6,5 µg.m⁻³), et le taux de récupération moyen à ce niveau de concentration étant de 102,3%, la méthode devrait pouvoir aisément être validée sur la plage 0,1 à 0,5 fois la valeur proposée de 2,75 mg.m⁻³.

Incertitudes:

Les incertitudes sont données pour les 4 protocoles suivants :

- OSHA 79 : le protocole indique une précision (répétabilité) de ± 11,2% (associée à un intervalle de confiance de 95% pour des tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une incertitude de 5% liée au prélèvement)
- OSHA 53 : le protocole indique une précision (répétabilité) de 10,0%.
- NIOSH 1450: le protocole indique une incertitude liée à la justesse de 20,3%, une incertitude de répétabilité de 6,5% et un biais de -9,6% sur l'intervalle 262-1100 mg.m⁻³.
- INSHT MTA/MA-024/A92 : précision de la méthode : 1,9 à 4,1%, biais de la méthode : -5,2 à -8,5% (essais interlaboratoires, prélèvement en atmosphère contrôlée : HR variant de 30 à 73%, température non mentionnée, concentration en 2-éthoxyéthanol variant de 1,69 à 39,48 mg.m⁻³)
- BGIA 7569 : incertitude de mesure élargie = 10,5 à 11,5% sur la gamme 2 à 56 mg.m⁻³

Ainsi, les données générales sur l'incertitude de mesure sont dans l'ensemble très partielles, les autres protocoles n'indiquant pas l'incertitude de mesure.

Limite de détection

Les limites de détection données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 0,31 µg sur le tube soit 6,5 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- OSHA 53 : 0,55 µg sur le tube soit 55 µg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- NIOSH 1450 : 1 µg sur le tube soit 0,1 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type)
- INSHT MTA/MA-024/A92 : 5 ng injecté dans le chromatographe (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée produisant un pic avec un rapport signal/bruit de 5/1). Cette quantité correspond à une quantité de 1 à 5 µg sur le tube en fonction de la quantité de solution de désorption injectée (1 à 5µL). Ceci correspond alors à une concentration comprise entre 0,1 et 0,5 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type).
- BGIA 7569 (estimée comme = LQ/3) : 26,7 µg soit 0,67 mg.m⁻³ pour 40L d'air

Ces limites de quantification ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif.

Limite de quantification :

Les limites de quantification données par les protocoles mettant en œuvre cette méthode sont les suivantes :

- OSHA 79 : 0,31 µg sur le tube soit 6,5 µg.m⁻³ pour 48L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- OSHA 53 : 0,55 µg sur le tube soit 55 µg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond)
- NIOSH 1450 (estimée comme = 3*LD) : 3 µg soit 0,3 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé
- INSHT MTA/MA-024/A92 : entre 3 et 15 µg sur le tube soit entre 0,3 et 1,5 mg.m⁻³
- BGIA 7569 : 80 µg soit 2mg.m⁻³ pour 40L d'air

Ces limites de quantification ont été déterminées par dopage de tubes de charbon actif.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de tubes de charbon actif. Les coefficients de désorption moyens sont les suivants :

- OSHA 79 : 98,3% sur la plage 1,35 – 5,4 mg.m⁻³
- OSHA 53 : 101,6 % sur la plage 13,5 – 54 mg.m⁻³
- NIOSH 1450 : 82 % sur la plage 1,6 – 340 mg.m⁻³
- INSHT MTA/MA-024/A892 : supérieure à 98% sur la plage 2,2 à 48,6 mg.m⁻³

Cette efficacité de désorption est satisfaisante.

Capacité de piégeage et volume de claquage

Les protocoles OSHA 53 et 79 relatent une étude effectuée lors d'un prélèvement à un débit de 0,2 L.min⁻¹ dans une atmosphère contenant 54 mg.m⁻³ d'acétate de 2-éthoxyéthyle, à une température de 20-25°C et une humidité relative de 80%. Au bout de 6h de prélèvement dans ces conditions, ce qui représente un volume prélevé de 72 L, il n'a pas été mis en évidence de claquage du tube.

Ce volume correspond à une quantité de 3,9 mg d'acétate de 2-éthoxyéthyle sur le tube.

A partir d'un essai similaire pendant au moins 5h réalisé en présence d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol à des concentrations respectives de 48, 32, 54 et 38 mg.m⁻³, l'absence de claquage du tube est confirmée. Dans ces conditions le volume prélevé était de 60L et les quantités d'acétate de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol étaient respectivement de 2,9 mg, 1,9 mg, 3,2 mg et 2,3 mg sur le tube.

Le protocole NIOSH 1450 indique un volume de claquage de 34,6L, déterminé sous atmosphère contrôlée (concentration en acétate de 2-éthoxyéthyle : 1100 mg.m⁻³) ce qui correspond à une quantité d'environ 38 mg d'acétate de 2-éthoxyéthyle sur le tube. L'étude n'est pas détaillée.

Le protocole INSHT MTA/MA-024/A92 indique les résultats d'études du volume de claquage menées dans différentes conditions. Les prélèvements sont réalisés en atmosphère contrôlée. Le volume de claquage est alors :

- 56,6 L dans les conditions d'essais suivantes : HR = 82%, débit = 0,375 L.min⁻¹, concentration = 101,97 mg.m⁻³, ce qui correspond à une quantité d'acétate de 2-éthoxyéthyle piégée sur le tube de 5,8 mg.
- supérieur à 54,4 L dans les conditions d'essais suivantes : HR = 80%, débit = 0,2 L.min⁻¹, concentration en acétate de 2-éthoxyéthyle = 55,76 mg.m⁻³ et concentration en acétate de 1-méthoxy-2-propyle de 55,36 mg.m⁻³. Ce volume correspond à une quantité d'acétate de 2-éthoxyéthyle piégée sur le tube supérieure à 3,03 mg et d'acétate de 1-méthoxy-2-propyle supérieure à 3,01 mg.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du 2-éthoxyéthanol au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

- Selon le protocole OSHA 53, la stabilité de l'échantillon sur une période de 15 jours à température réfrigérée a été démontrée (taux de récupération de 98%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 19 mg.m⁻³, à température et pression ambiantes, pour une humidité relative de 80% en prenant un débit de 0,2 L.min⁻¹ pendant 50 min.
- Selon le protocole OSHA 79, la stabilité de l'échantillon sur une période identique à température réfrigérée a également été prouvée (taux de récupération de 94%) sur des échantillons obtenus dans les conditions suivantes : atmosphère contrôlée à une concentration de 10,8 mg.m⁻³ d'acétate de 2-éthoxyéthyle et en présence de 2 mg.m⁻³ de d'acétate de 2-méthoxyéthyle dans les mêmes conditions ambiantes que précédemment pour un prélèvement de 12 L au débit de 0,2 L.min⁻¹.
- Selon le protocole NIOSH 1450, la stabilité de l'échantillon sur une période de 30 jours à 4°C a été déterminée (taux de récupération = 96%) par dopage de tube avec 160µg d'acétate de 2-éthoxyéthyle, ce qui correspond à une concentration de 1,6 à 16 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 à 10L.
- Le protocole INSHT MAT/MA-024/A92 présente les résultats de plusieurs études de stabilité réalisées à partir d'échantillons prélevés en atmosphère contrôlée, à une concentration d'environ 40 mg.m⁻³ avec une humidité ambiante de 10% ou 80%.
 - Les échantillons prélevés en atmosphère sèche sont stables 15j à température réfrigérée (Taux de récupération = 96,6%), ceux prélevés en atmosphère humide sont moins stables : taux de récupération après stockage 15j à température réfrigérée = 76,5% (concentration initiale 39,41 mg.m⁻³) ou 65,4% (concentration initiale = 47.19 mg.m⁻³).
 - Le taux de récupération d'échantillons dopés avec 0,582 mg d'acétate de 2-éthoxyéthyle et 0,582 mg d'acétate de 1-méthoxy-2-propyle (ce qui correspond à une concentration pour chaque polluant de 0,582 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé) et stockés 15 jours à température réfrigérée est de 91,9%.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La directive européenne ne fixe pas de VLCT

En considérant un niveau de concentration égal à 5 fois la VLEP-8h établie par la directive européenne, c'est-à-dire une concentration de 55 mg.m⁻³ et un volume prélevé minimum de 0,15 L

(volume correspondant à un prélèvement de 15min au débit recommandé minimum), la quantité minimale d'acétate de 2-éthoxyéthanol sur le tube serait de 8,25 µg ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification de chaque protocole.

En suivant le même raisonnement, mais en considérant un niveau de concentration égal à 5 fois la VLEP-8h proposée par le groupe de travail de l'Afsset é, c'est-à-dire une concentration de 13,75 mg.m⁻³, et un volume prélevé minimum de 0,15 L (volume correspondant à un prélèvement de 15min au débit recommandé minimum), la quantité minimale d'acétate de 2-éthoxyéthanol sur le tube serait de 2,1 µg ce qui ne pose pas de problème analytique au vu des limites de quantification de chaque protocole.

Cette méthode peut donc être mise en œuvre pour le suivi d'une valeur d'exposition court terme.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées afin de permettre de s'adapter à la baisse de la VLEP-8h. prévue par la directive européenne ou proposée par le groupe de travail.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

10.3.3 Méthodes classées en catégorie 2 :

10.3.3.1 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et les données de validation pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle sont manquantes.

Le protocole MDHS 88 mentionne l'utilisation de quatre capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-001 et tube radiello) pour la mesure de la concentration en acétate de 2-éthoxyéthyle.

Les débits d'échantillonnage mentionnés correspondent à des débits théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement, excepté pour le badge 3M 3500/20 et le tube radiello, pour lesquels les débits ont été déterminés de manière expérimentale (badge 3M 3500/20 : niveau B correspondant à une évaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838), tube radiello : niveau A correspondant à une évaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent).

Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

Dans l'ensemble, les niveaux d'évaluation décrits pour les tubes utilisés sont validés de façon incomplète, sans qu'il soit possible de savoir comment les vitesses de diffusion varient en fonction de la concentration, ni de connaître le domaine de validation de ces badges vis à vis de l'acétate de 2-éthoxyéthyle.

10.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 3)

La méthode décrite par le protocole MDHS 72 comporte un prélèvement sur un tube de tenax (200 mg) ou de chromosorb 106 (300 mg) à un débit compris entre 5 et 200 mL.min⁻¹ et un volume d'air de 2,5 L permettant d'effectuer un prélèvement de 8 heures.

Elle se caractérise par une absence ou une insuffisance de données de validation pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle.

En effet, les caractéristiques suivantes n'ont pas été déterminées :

- l'efficacité de désorption et le taux de récupération analytique
- le domaine de concentration accessible (domaine de validation)
- les conditions de linéarité du détecteur FID
- l'impact précis du taux d'humidité sur le volume de claquage
- les limites de détection et de quantification
- le niveau d'incertitude

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas à priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail) le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

Ce type de méthode est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

10.3.3.3 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 4)

La méthode décrite dans le protocole MDHS80 comprend un prélèvement réalisé par diffusion sur un tube de Tenax suivi d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle.

Pour ce qui concerne le prélèvement, le type de tube passif retenu n'est pas décrit (nature, type, fabricant) mais sa vitesse de diffusion a été déterminée expérimentalement selon la norme EN 838 selon une évaluation de type B (Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838)).

Dans l'ensemble, les données de validation expérimentales du débit de diffusion ne sont pas précisées, de même que le volume de claquage. Quelques précisions très succinctes sont indiquées pour signaler l'influence des facteurs environnementaux sur la vitesse de diffusion.

Le domaine de validation de ce tube vis à vis de l'acétate de 2-éthoxyéthyle n'est pas déterminé.

La durée d'exposition du tube est indiquée comme pouvant atteindre 8 h mais sans que cette durée ait été validée.

De plus, les conditions analytiques ne donnent aucun élément de validation (coefficient de désorption, conditions de séparation analytique, limites de détection et de quantification). D'autres caractéristiques (conditions de conservation des badges, capacité de piégeage des badges, incertitudes de mesures) ne sont pas renseignées.

Les seuls éléments publiés concernent, pour la conservation, l'extrapolation de données à partir de celles obtenues avec le toluène.

Concernant l'incertitude de mesure, les adsorbants sont considérés comme conformes au protocole HSE (MDHS 27) pour l'évaluation expérimentale de l'incertitude sur le prélèvement, laquelle est évaluée à 12%.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique et présente donc les avantages et inconvénients déjà mentionnés pour la méthode 3 : grande sensibilité mais risque de saturation du support et/ou du détecteur, possibilité de n'effectuer qu'une analyse par support prélevé.

Ce type de méthode est donc plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

10.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs d'acétate de 2-éthoxyéthyle sur charbon actif, suivi d'une désorption par un solvant ou un mélange de solvants et analyse par GC/FID, est celle qui convient le mieux pour mesurer l'exposition professionnelle à l'acétate de 2-éthoxyéthyle aux fins de comparaison aux valeurs limites car elle comporte le maximum d'éléments de validation, même si les différents protocoles ne sont pas tous complètement documentés sur les différentes caractéristiques de la méthode.

Cette méthode se décline au travers des protocoles américains (OSHA 53, OSHA 79 et NIOSH 1450), français (INRS-métropol 22), allemand (BGIA 7569), espagnol (INSHT MTA/MA-024/A92) lesquels, en les combinant, contiennent tous les éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482 : 2006.

La méthode pourra être utilisée en particulier lorsque la VLEP-8h mentionnée par la directive européenne qui est nettement plus basse que la valeur française actuelle sera adoptée.

De plus, cette méthode nécessite, tant pour le prélèvement que pour l'analyse, un équipement aisément accessible, d'un coût abordable et facile d'utilisation.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1450, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 BGIA 7569 : 2008 INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ Afnor NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾ Afnor NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils.. Le protocole MDHS 96 renvoie au protocole NIOSH 1403 et la norme NF ISO 16200-1 renvoie au protocole NIOSH 1450 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Il est à noter qu'à la date d'adoption du présent rapport que le CES VLEP en charge de réévaluer les VLEP relatives à l'acétate de 2-éthoxyéthyle s'oriente vers la proposition suivante :

- VLEP-8h = 1 ppm soit 5,49 mg.m⁻³
- VLCT-15 min = 5 ppm soit 24,45 mg.m⁻³
- Mention peau : retenue

Les conclusions et recommandations émises ci-dessus restent valables pour la mesure de l'exposition professionnelle à l'acétate de 2-éthoxyéthyle aux fins de comparaison à ces valeurs limites.

11 1,4-Dioxane

11.1 Informations générales

11.1.1 Identification de la substance

Nom :	1,4-dioxane
Synonymes :	1,4-Dioxanne - Dioxyde de diéthylène - 1,4-Dioxacyclohexane - p-Dioxane
N° CAS :	123-91-1
N° EINECS :	204-661-8
Formule brute :	C ₄ H ₈ O ₂
Forme physique, aspect :	Liquide incolore d'odeur éthérée

11.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	88,12
Point d'ébullition :	101°C
Point de fusion :	12°C
Tension de vapeur :	4 kPa à 20°C
Densité :	D ₄ ²⁰ = 1,034 Densité de vapeur (air = 1) = 3,03
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,66 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Miscible à l'eau en toutes proportions et à la plupart des solvants organiques

Le 1,4- dioxane est stable s'il est conservé sous azote dans des récipients hermétiques et à température ambiante. Il réagit lentement avec de l'oxygène de l'air pour former des aldéhydes (acétaldéhyde en particulier) et des peroxydes. La formation de peroxydes, composés non volatils et explosifs, est accélérée sous l'action de la lumière ou de la chaleur. La réaction peut être ralentie par l'adjonction d'un stabilisant, le 2,6-di-tert-butyl-p-crésol.

11.2 VLEP existantes

11.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 10 mai 1984 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 10 ppm soit 35 mg.m⁻³

- VLCT-15min = 40 ppm soit 140 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

11.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 20 ppm soit 73 mg.m⁻³
- STEL - 15min = non déterminée
- Notation peau : non retenue

11.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du 1,4-dioxane dans l'air des lieux de travail

11.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Trois types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au 1,4-dioxane ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,4-dioxane dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 1602, issue 2 : 1994 OSHA 7 : 2000 ⁽¹⁾ MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾	1
2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997	2
3	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 80 : 1995	2

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et renvoient au protocole NIOSH 1602 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

11.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 2)

Remarques préalables :

Cette méthode est décrite en détail par le protocole NIOSH 1602, issue 2 : 1994. Les protocoles OSHA 7 : 2000, MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 : 2001 sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et renvoient au protocole NIOSH 1602 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

Le protocole NIOSH 1602 a été validé sur une plage de concentration élevée (155 à 651 mg.m⁻³) puisque la valeur limite américaine de l'OSHA est de 360 mg.m⁻³, soit environ 5 fois plus élevée que la VLEP-8h proposée par la directive européenne et environ 10 fois plus élevée que la VLEP-8h française actuelle.

Étendue de mesurage :

L'étendue de mesurage a été validée sur une plage de 157 à 660 mg.m⁻³. Le protocole NIOSH 1602 précise que la méthode est applicable entre 20 et 700 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 10L d'air.

L'étendue de mesurage validée ne permet pas de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne car la limite inférieure de la plage de concentration validée est supérieure à 2 fois la VLEP-8h.

Néanmoins, compte tenu de la limite de quantification de 0,2 mg de 1,4-dioxane et du volume de claquage de 40L, il semble que la méthode puisse être validée sur le domaine de concentration de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h en augmentant le volume d'air recommandé.

Remarque par rapport à la VLEP-8h française actuelle :

De la même manière, l'étendue de mesurage validée ne permet pas de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h française actuelle car la limite inférieure de la plage de concentration validée est supérieure à 2 fois la VLEP-8h.

Compte tenu de la limite de quantification de 0,2 mg de 1,4-dioxane et du volume de claquage de 40L, il semble que la méthode puisse être validée sur un domaine de concentration plus faible (environ de 0,15 à 2 fois la VLEP-8h française actuelle) en augmentant le volume d'air recommandé.

Incertitudes:

Le protocole NIOSH 1602 présente les données d'incertitudes suivantes : Justesse : ± 18,7, précision 5,4%, biais : +9%.

Les données sont issues de tests réalisés non détaillés dans le protocole.

Limite de détection

La limite de détection est de 10 µg de 1,4-dioxane sur le tube soit :

- 1 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 3,3 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air minimum pour le suivi d'une VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 200 µg de 1,4-dioxane sur le tube soit :

- 20 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 66,7 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air minimum pour le suivi d'une VLCT-15min)

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage avec des quantités de 1,8 à 7,3 mg de 1,4-dioxane sur le tube, ce qui correspond à des prélèvements de 10L d'air effectués à des concentrations de 180 à 730 mg.m⁻³ de 1,4-dioxane.

Le coefficient de désorption moyen sur cette plage est de 88%.

L'étude n'est pas détaillée dans le protocole NIOSH 1602, seuls sont rapportés les résultats.

Capacité de piégeage et volume de claquage

La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : atmosphère sèche, concentration en 1,4-dioxane de 651 mg.m⁻³, prélèvement effectué à 0,19 L.min⁻¹. Dans ces conditions le volume de claquage est de 40L, ce qui correspond à 26 mg de 1,4-dioxane sur le tube.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du 1,4-dioxane au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spécification de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

Le protocole NIOSH 1602 précise que les échantillons sont stables plus d'une semaine à 25°C et plus de 6 semaines à -10°C mais aucune étude de conservation n'est détaillée.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'un seuil correspondant à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

Le protocole NIOSH 1602 ne précise pas que la méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Par ailleurs, la directive européenne ne propose pas de VLCT.

Néanmoins en considérant un volume de 3 L correspondant à un prélèvement de 15 min à 0,2 L.min⁻¹ (débit de prélèvement maximum recommandé par le protocole), la quantité piégée pour des concentrations allant de 0,5 à 2 * Seuil court terme (seuil court terme = 5*VLEP-8h) c'est-à-dire de 182,5 à 730 mg.m⁻³ serait de 0,55 à 2,2 mg de 1,4-dioxane.

Ces quantités sont supérieures à la limite de quantification qui est de 0,2 mg de 1,4-dioxane sur le tube et inférieure à la capacité du tube qui est de 26 mg de 1,4-dioxane.

La méthode est donc applicable pour le suivi d'une valeur de 5 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne et mesurée sur 15min.

Remarque par rapport à la VLCT française actuelle :

Actuellement une VLCT-15min de 140 mg.m⁻³ est établie en France.

De la même manière que précédemment, en considérant un volume de 3 L, la quantité piégée pour des concentrations allant de 0,5 à 2 * VLCT actuelle c'est-à-dire de 70 à 280 mg.m⁻³ serait de 0,21 à 0,84 mg de 1,4-dioxane.

Ces quantités sont supérieures ou égale à la limite de quantification qui est de 0,2 mg de 1,4-dioxane sur le tube et inférieure à la capacité du tube qui est de 26 mg de 1,4-dioxane.

La méthode est donc applicable pour le suivi de la VLCT actuellement établie en France.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

La VLEP-8h proposée par la directive européenne est 5 fois plus faible que la valeur américaine de l'OSHA qui est la concentration cible pour la validation du protocole NIOSH 1602.

Les conditions de prélèvement et d'analyse devraient pouvoir être adaptées pour le suivi de la VLEP-8h proposée par la directive européenne ou bien pour le suivi de la VLEP-8h établie actuellement en France.

En effet, une étude sur le volume de claquage met en avant que des volumes plus importants peuvent être prélevés dans les conditions décrites par le protocole. Ainsi en considérant la limite de quantification de 0,2mg et un volume de prélèvement de 40L, il devrait être possible de prélever à la concentration minimale de 5mg.m⁻³, c'est-à-dire inférieure à 0,1*VLEP-8h proposée par la directive européenne.

La méthode devrait donc pouvoir être validée sur la plage de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée par la directive européenne comme exigée par la norme NF EN 482 : 2006.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

11.3.3 Méthodes classées en catégorie 2 :

11.3.3.1 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est destinée au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et les données de validation pour le 1,4-dioxane sont manquantes.

Le protocole MDHS 88 mentionne l'utilisation de trois capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5 et tube SKC575-002) pour la mesure de la concentration en 1,4-dioxane.

Les données sur les débits d'échantillonnage sont celles fournies par les fabricants des supports, et correspondent à des débits d'échantillonnage théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement.

11.3.3.2 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 3)

La méthode 3 se caractérise par une absence ou une insuffisance de données de validation pour le 1,4-dioxane. Le protocole MDHS 80 préconise un comme support de prélèvement un tube de

Spherocarb, dont le débit d'échantillonnage n'a pas été validé de manière expérimentale mais est calculé et représente une valeur idéale.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas à priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail) le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

De plus, pour effectuer la quantification des composés détectés, il est nécessaire de disposer des étalons correspondants, sous forme gazeuse. Or, nombre de ceux qui sont présents dans les atmosphères des postes de travail, ne sont pas disponibles commercialement.

Ce type de méthodes est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air des locaux d'habitation par exemple.

11.4 Conclusions et recommandations

Aucune méthode n'est parfaitement validée et ne répond aux critères exigés par la norme NF EN 482 : 2006.

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de 1,4-dioxane sur tube de charbon actif, suivi d'une désorption CS₂ et analyse par GC/FID, convient le mieux pour mesurer l'exposition professionnelle au 1,4-dioxane aux fins de comparaison aux VLEP.

Cette méthode, bien que validée sur une plage de concentrations plus élevées que celle recommandée par la norme NF EN 482 :2006, présente au travers du protocole NIOSH 1602 des éléments de validation permettant d'estimer qu'elle devrait pouvoir être validée sur la plage 0,1 à 2 fois la VLEP proposée par la directive européenne (limite de quantification, volume de claquage).

Le groupe recommande donc, en l'absence d'autre méthode suffisamment validée, la méthode active par pompage sur tube de charbon actif, suivi d'une désorption CS₂ et analyse par GC/FID. Néanmoins, le groupe recommande aux laboratoires de valider cette méthode sur le domaine de concentration 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avant de la mettre en œuvre, en suivant notamment les exigences de la norme NF X 43-267 : 2004 concernant les paramètres à valider.

Le groupe recommande donc la méthode suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 1602, issue 2 : 1994 OSHA 7 : 2000 ⁽¹⁾ MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾ NF ISO 16200-1 : 2001 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et renvoient au protocole NIOSH 1602 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.

12 Acrylate d'éthyle

12.1 Informations générales

12.1.1 Identification de la substance

Nom :	Acrylate d'éthyle
Synonymes :	2-propénoate d'éthyle, éthylacrylate
N° CAS :	140-88-5
N° EINECS :	205-438-8
Formule semi-développée :	CH ₂ =CHCOOC ₂ H ₅
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, volatil, d'odeur piquante. Les vapeurs sont lacrymogènes

12.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	100,1
Point d'ébullition :	99,5°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	- 72°C
Tension de vapeur :	3,92 kPa à 20°C 10,93 kPa à 40°C
Densité :	D ₄ ²⁰ = 0,92 Densité de vapeur (air = 1) = 3,45
Facteurs de conversion :	1 ppm = 4,16 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Légèrement soluble dans l'eau, forme un azéotrope qui bout à 81,1°C et contient 15% d'eau, miscible à de nombreux solvants organiques et notamment à l'éthanol et l'oxyde de diéthyle

12.2 VLEP existantes

12.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 5 ppm soit 20 mg.m⁻³
- VLCT : non déterminée
- Notation peau : retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

12.2.2 VLEP Européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 5 ppm soit 21 mg.m⁻³
- STEL - 15min = 10 ppm soit 42 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

12.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acrylate d'éthyle dans l'air des lieux de travail

12.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acrylate d'éthyle ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID
- Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

Tableau 10 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acrylate d'éthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 NIOSH 1450, issue 3 : 2003 INSHT MTA/MA 054/A04 MDHS 96 : 2000 ^(*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 ^(*) AFNOR NF X 43-267 : 2004 ^(*)	1
2	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 92 : 1991	1
3	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001 MDHS 88 : 1997	2
4	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	MDHS 72 : 1993	2

^(*) Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1450 pour le prélèvement et l'analyse de l'acrylate d'éthyle.

12.3.2 Méthode classée en catégorie 1

12.3.2.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 1)

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 50 à 210 mg.m⁻³. Les données analytiques ont été validées sur une plage de 31 à 300 µg d'acrylate d'éthyle sur le tube, soit 3,1 à 300 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 à 10L.

Elle permet de couvrir le domaine 0,15 à 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive 2009/161/UE et 0,5 à 2 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE.

Le domaine 0,1 à 0,15 fois la VLEP-8h fixée par la directive 2009/161/UE n'est pas validé, néanmoins, compte tenu des limites de quantification de 0,6 mg.m⁻³ pour la VLEP-8h, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur cette plage de concentrations.

INSHT MTA/MA 054/A04 : 2,96 à 50,66 mg.m⁻³

Incertitudes:

Le protocole NIOSH 1450 précise une justesse de 0,162 et un biais de -7.1% sur la plage de 50 à 210 mg.m⁻³ (atmosphère contrôlée, volume prélevé : 10L)

Le protocole INSHT MTA/MA 054/A04 mentionne une incertitude globale variant de 2,62% à 12,68% (étude en atmosphère contrôlée : prélèvement à 0,2 L.min⁻¹ pendant 60min, HR = environ 20% ou 80%, concentration en acrylate d'éthyle = environ 3mg.m⁻³, 13 mg.m⁻³, 25 mg.m⁻³ et 50 mg.m⁻³)

Limite de détection

La limite de détection précisée par le protocole NIOSH 1450 est de 2 µg d'acrylate d'éthyle sur le tube soit :

- 0,2 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 0,67 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de quantification est estimée égale à 3 fois la limite de détection, soit à 6 µg d'acrylate d'éthyle sur le tube ce qui correspond à :

- 0,6 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 2 mg.m⁻³ pour 0,3 L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Efficacité de désorption :

Protocole NIOSH 1450 : Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage de tubes Anasorb CSC sur la plage de 31 à 300 µg d'acrylate d'éthyle (ce qui correspond à une plage de 3,1 à 300 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 à 10L).

La moyenne de ce coefficient de désorption est de 86%.

INSHT MTA/MA 054/A04 : varie de 92,4% à 97,7% pour des concentration variant de 1,52 à 59,8 mg.m⁻³ (dopage).

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

NIOSH 1450 : La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : air sec, concentration en acrylate d'éthyle de 200 mg.m⁻³.

Le volume de claquage est supérieur à 45L dans ces conditions. Ce volume correspond à une capacité minimale de 9 mg d'acrylate d'éthyle.

INSHT MTA/MA 054/A04 : 19L (prélèvements en atmosphère contrôlée : HR = 79,7%, température ambiante, 0,2L.min⁻¹, concentration en acrylate d'éthyle : 41,71 mg.m⁻³), ce qui correspond à une capacité de 0,79 mg d'acrylate d'éthyle.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique de l'acrylate d'éthyle au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

Une étude de conservation des échantillons a été menée par dopage de tube Anasorb CSC avec 150 µg d'acrylate d'éthyle ce qui correspond à une concentration de 15 à 150 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 à 10L. Les échantillons ont été stockés 30 jours à 4°C. Le taux de récupération moyen est de 90%.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'un seuil correspondant à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

12.3.2.2 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 2)

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 10 à 40 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,5 à 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive 2009/161/UE par et 0,5 à 1 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE.

Ainsi les domaines 0,1 à 0,5 fois la VLEP-8h proposée par fixée par la directive 2009/161/UE et 1 à 2 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE ne sont pas validés.

Néanmoins, compte tenu des limites de quantification de 0,051 mg.m⁻³ pour la VLEP-8h et de 1,28 mg.m⁻³ pour la VLCT, et compte tenu également de la capacité du support de 0,86 mg, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ces plages de concentrations.

Incertitudes:

La fidélité a été déterminée à partir de l'étude de conservation des échantillons.

La fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement est de ± 10,1%.

Des tests de reproductibilité ont également été menés (par dopage de tube) et aucun résultat ne diffère de la valeur théorique avec une fidélité de ± 10,1%.

Limite de détection

La limite de détection est de 0,961 µg d'acrylate d'éthyle sur le tube soit :

- 0,051 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)

- 1,28 mg.m⁻³ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de détection a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur d'environ cinq fois le bruit de fond.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,961 µg d'acrylate d'éthyle sur le tube soit :

- 0,051 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLEP-8h)
- 1,28 mg.m⁻³ pour 0,75L d'air prélevé (volume d'air recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Cette limite de quantification a été déterminée par dopage de tubes et correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%.

Efficacité de désorption :

Le coefficient de désorption a été déterminé par dopage de tubes à 5 concentrations dans la plage de 10 à 40 mg.m⁻³.

La moyenne de ce coefficient de désorption est de 100,3%.

Une étude de la stabilité des échantillons désorbés a également été menée. Le taux de récupération moyen après réanalyse des échantillons désorbés après 24h de stockage est de 99,4%.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative de 80%, concentration en acrylate d'éthyle de 40,9 mg.m⁻³. Différents prélèvements ont été réalisés au débit de 0,05 L.min⁻¹.

Le volume de claquage n'a pas été atteint après 7h de prélèvement dans ces conditions. Le volume de claquage est donc supérieur à 21L. Ce volume correspond à une capacité minimale de 0,86 mg d'acrylate d'éthyle.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique de l'acrylate d'éthyle au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

Une étude de conservation des échantillons a été menée par dopage de tube. Le taux de récupération reporté dans le protocole OSHA 92 : 1991 est de 96,9 % après stockage 15 jours à température ambiante. Il est à noter que le protocole ne précise pas le niveau de concentration du dopage.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

12.3.3 Méthodes classées en catégorie 2

12.3.3.1 Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 3)

Cette méthode est destinée au prélèvement et au dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acrylate d'éthyle.

Le protocole MDHS 88 : 1997 mentionne l'utilisation de trois capteurs passifs (badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5 et tube SKC575-002), et le protocole INRS Metropol 021 associé au protocole INRS Metropol C préconise l'utilisation d'un badge Gabie pour la mesure de la concentration en acrylate d'éthyle.

Les débits d'échantillonnage des supports 3M 3500/20, Dräger ORSA-5 et Gabie correspondent à des débits d'échantillonnage théoriques ou calculés d'après des coefficients de diffusion connus ou estimés et des caractéristiques géométriques constantes des supports de prélèvement. Seul le débit d'échantillonnage du tube SKC575-002 est déterminé de manière expérimentale (niveau B : Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838)). Les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

La méthode explicitée dans les protocoles MDHS 88 et INRS MétroPol 021 + C contient des éléments de validation insuffisants, notamment les performances de diffusion des badges (influence des conditions environnementales, des effets de la concentration, de la rétrodiffusion sur les performances de la diffusion) les conditions de désorption et les conditions analytiques.

12.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube – désorption thermique – analyse par GC/FID (méthode 4)

Comme précédemment, la méthode 4 est destinée au prélèvement et au dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour l'acrylate d'éthyle.

Cette méthode fait appel à la désorption thermique dont le principal avantage est une grande sensibilité. Néanmoins, si l'on ne connaît pas a priori le niveau de pollution (ce qui est assez souvent le cas des prélèvements au poste de travail), le risque est grand de saturer le support et/ou le détecteur.

Par ailleurs, cette méthode n'offre la possibilité de n'effectuer qu'une seule analyse par support prélevé, ce qui peut être problématique si les conditions chromatographiques ne sont pas optimisées ou si on observe, lors de l'analyse, des composés interférents.

Ce type de méthodes est plus adapté à la quantification de faibles teneurs dans l'air : air ambiant et air des locaux d'habitation par exemple.

12.4 Conclusions et recommandations

Les méthodes actives par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs d'acrylate d'éthyle sur tube de charbon actif ou sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol à 10%, suivi d'une désorption en milieu CS₂ et analyse par GC/FID, conviennent pour mesurer l'exposition professionnelle à l'acrylate d'éthyle aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

La méthode peut être utilisée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à la VLCT.

Ces méthodes se déclinent au travers des protocoles NIOSH 1450, issue 3 : 2003, INSHT MTA/MA 054/A04 et OSHA 92 : 1991 qui présente la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

De plus, ces méthodes sont couramment utilisées en France à l'heure actuelle et ne nécessitent qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 NIOSH 1450, issue 3 : 2003 INSHT MTA/MA 054/A04 <i>MDHS 96 : 2000</i> (*) <i>AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001</i> (*) <i>AFNOR NF X 43-267 : 2004</i> (*)
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 92 : 1991

13 Isocyanate de Méthyle

13.1 Informations générales

13.1.1 Identification de la substance

Nom :	Isocyanate de méthyle
Synonymes :	Isocyanatométhane, acide isocyanique méthyle ester, méthylcarbylamine, MIC.
N° CAS :	624-83-9
N° EINECS :	210-866-3
Formule brute :	CH ₃ -N=C=O
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, très volatil, odeur particulièrement acre (vapeurs lacrymogènes), seuil olfactif : 5 mg.m ⁻³ (2,1 ppm).

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT162, édition 2000)

13.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	57,05
Point d'ébullition :	39,1°C à P _{atm}
Point de fusion :	< -80°C
Tension de vapeur :	26,7 kPa (4°C) ; 46,4 kPa (20°C) ; 80 kPa (31°C)
Densité :	0,96 g.mL ⁻¹ à 20°C
Facteurs de conversion :	1 ppm = 2,37 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Peu soluble dans l'eau (6,7% en masse à 20°C). Se dissout dans de nombreux solvants organiques (hydrocarbures, solvants halogénés, diméthylsulfoxyde ...).

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT162, édition 2000)

13.2 VLEP existantes

13.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³ (21 ppb)
- VLCT-15min = non déterminée

- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

13.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = non déterminée
- STEL-15min = 0,05 mg.m⁻³ (21 ppb)
- Notation peau : non retenue

13.3 Utilisations professionnelles

Les monoisocyanates tel l'isocyanate de méthyle sont utilisés comme intermédiaires dans des synthèses organiques pour la production d'herbicides, d'insecticides et de médicaments. Du fait de sa réactivité et de sa dangerosité, le produit est peu transporté mais souvent synthétisé aux abords des sites d'utilisation. Les diisocyanates sont les plus utilisés industriellement (résines polyuréthanes, plastiques ...).

L'isocyanate de méthyle peut être émis :

- lors de la fabrication des pesticides de la famille des carbamates, notamment l'aldicarbe,
- après pulvérisation de pesticides, lors de la décomposition photolytique du N-méthylthiocarbamate,
- lors de la synthèse de molécules pharmaceutiques tel le trans 4-méthylcyclohexyl isocyanate, agent hypoglycémique utilisé contre le diabète ;
- lors de la thermodégradation à plus de 250°C des résines urée/formaldéhyde, urée/phénol (ex : liant laine minérale pour isolation),
- en fonderie, lors du chauffage de sable à noyau et de laine minérale, produit par la décomposition ou la transformation du liant de la résine carbamide ou lors de l'utilisation de noyaux « boîte chaude » dans les coulées à refroidissement rapide si la combinaison de résines contient de l'azote (urée),
- en ateliers de réparations automobiles, émission d'un mélange d'isocyanates lors de la décomposition thermique des laques polyuréthanes à base de TDI ou HDI lors des opérations de soudage et de coupe à la meule ;

Il est à noter qu'il est présent (dans la fumée de cigarette.)

13.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'isocyanate de méthyle dans l'air des lieux de travail

13.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Cinq méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'isocyanate de méthyle ont été recensées. Toutes sont basées sur la dérivation de l'isocyanate de méthyle par un produit aminé pour former un dérivé de l'urée stable, moins volatil, identifiable et quantifiable :

- Méthode 1 : Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné par la 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine suivi d'un barboteur contenant le même réactif, désorption solvant et analyse chromatographie liquide et spectrophotométrie UV ;
- Méthode 2 : Prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant une solution de dibutylamine et un filtre (ou ensemble tube + filtre) imprégné par le même réactif,

désorption solvant et analyse chromatographie liquide et spectrométrie de masse ou détection spécifique;

- Méthode 3 : Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné par le 1-(9-anthracényl)pipérazine suivi d'un barboteur contenant le même réactif, désorption solvant et analyse chromatographie liquide et spectrophotométrie par fluorescence et/ou UV;
- Méthode 4 : Prélèvement passif sur une membrane imprégnée de 4-nitro-7-pipérazinobenzo-2-oxa-1,3-diazole, désorption solvant et analyse chromatographie liquide et spectrométrie de masse ou par fluorescence;
- Méthode 5 : Prélèvement passif sur une membrane imprégnée de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine, désorption solvant et analyse chromatographie liquide, spectrométrie de masse.

La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure pour la comparaison à la VLCT-15 min établie par la directive européenne 2009/161/UE ont été évaluées notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Suite à cette évaluation, les méthodes peuvent être classées en catégorie 1, 2, ou ne pas être retenues, en fonction de leur conformité aux exigences de performance de l'EN 482 : 2006, et de leur niveau de validation.

- Catégorie 1 : méthodes reconnues et validées (l'ensemble ou la majorité des critères est satisfait)
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères de validation ne sont pas précisés dans la méthode, ou pas suffisamment explicités).

Le tableau suivant présente ce classement ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes. L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 11 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'isocyanate de méthyle dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 2MP et d'un barboteur contenant le même réactif – Analyse LC-UV	MDHS 25-3 : 1999 Afnor X43-263 : 1991 INRS MétroPol 004 : 2003 Afnor NF ISO 16702 : 2008	1
2	Prélèvement actif au travers d'une solution de DBA puis d'un filtre (ou ensemble tube + filtre) imprégné du même réactif - Analyse LC-MS ou MS-MS ou CLND	ISO 17734-1 : 2006	1
3	Prélèvement actif au travers filtre imprégné de MAP – Analyse LC-Fluo. et/ou UV	ISO/DIS 17735 : 2008 NIOSH NMAM 5525, issue 1 : 2003	1
4	Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC-MS-MS (ou LC-Fluo.	Henneken <i>et al.</i> 2003 et autres sources (voir § 1.4.2.1.4)	1
5	Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC-MS-MS	Henneken <i>et al.</i> 2006 et autres sources (voir § 1.4.2.1.5)	1

2MP : 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine ; DBA : dibutylamine ; MAP : 1-(9-anthracényl)pipérazine ; NBDPZ : 4-nitro-7-pipérazinobenzo-2-oxa-1,3-diazole.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT).

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

Remarques :

La méthode 54 de l'OSHA n'a pas été retenue. Cette méthode propose de collecter l'échantillon en prélevant un volume d'air connu au travers d'un tube de XAD-7 imprégné de 1-2(pyridyl)pipérazine, les isocyanates réagissent avec le réactif présent sur le média pour former les dérivés uréides correspondants qui seront séparés et quantifiés par chromatographie liquide et spectrophotométrie de fluorescence ou UV. La limite de quantification de cette méthode est de 0,07 µg soit 94 µg.m⁻³ pour 0,75 L et 4,8 µg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé. La directive européenne fixe une VLCT-15min pour laquelle cette méthode n'est pas suffisamment sensible.

13.4.2 Méthode classée en catégorie 1

13.4.2.1 Méthode 1 : Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-2(méthoxyphényl)-pipérazine (2MP) suivi d'un barboteur contenant le même réactif - Analyse LC-UV

Protocoles : MDHS 25-3 (HSE) ; MétroPol 004 (INRS) ; Normes NF X43-263 et ISO 16702.

Autre source : M.L. Henriks-Eckerman, J. Välimaa, C. Rosenberg; Determination of airborne methyl isocyanate as dibutylamine or 1-(2-methoxyphenyl)pipérazine derivatives by liquid and gas chromatography; The Analyst; 2000, 125 : 1949-1954.

Principe :

L'échantillon est collecté en prélevant un volume d'air connu au travers d'un filtre imprégné par une solution de 1-2(méthoxyphényl)pipérazine (2MP) puis au travers d'un barboteur contenant le même réactif en solution dans du toluène. L'isocyanate de méthyle forme avec le réactif le dérivé uréide correspondant qui est séparé et quantifié par chromatographie liquide et spectrophotométrie UV.

Les différents protocoles sont applicables à une large gamme de composés organiques contenant des groupements fonctionnels isocyanates, y compris les monomères et les prépolymères d'isocyanates. Ils ont initialement été élaborés pour le méthylènebis(phénylisocyanate) (MDI), le 1,6-(diisocyanato)hexane (HDI) et le diisocyanate de toluène (TDI) ainsi que pour leurs oligomères et leurs polymères. Ils sont aussi utilisés pour évaluer le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le méthylène bis(phénylisocyanate) hydrogéné (HMDI), et le diisocyanate de naphtylène (NDI), ainsi que pour leurs oligomères et polymères. Les différents protocoles décrivent une méthode d'échantillonnage des isocyanates aliphatiques ou aromatiques monomères ou polymères et sont uniquement validés avec des diisocyanates. M. L. Henriks-Eckerman et al. reprennent la méthode décrite dans les protocoles et l'appliquent au MIC.

Données de validation :

- Étendue de mesure : L'étendue de mesure validée couvre l'intervalle 0,5 à 2 VLCT-15min.

Dans la norme X43-263, de l'ordre de 2 à 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 à 200 L prélevés; dans le protocole MDHS 25/3 0,14 à 185 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L prélevés ; dans l'ISO 16702, 0,1 à 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L prélevés. M. L. Henriks-Eckerman et al., de 6 à 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L prélevés.

- Limite de détection : 0,09 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé.
- Limite de quantification : 0,27 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé, limite inférieure au cinquième de la VLCT-15min (1,2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour barboteur seul et 60 à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le filtre imprégné utilisé seul, M. L. Henriks-Eckerman et al.).
- Incertitude élargie: Pour trois formes d'oligomères du Desmodur,
 - dans l'intervalle 7 à 35 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé : 18%, 30% et 55% ;
 - dans l'intervalle 35 à 140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé : 23%, 21% et 36%.

La norme ISO 16702 précise que l'incertitude augmente avec la masse molaire de l'isocyanate évalué, l'incertitude pour l'isocyanate de méthyle est donc inférieure à ces valeurs.

- Efficacité de désorption : $91 \pm 10,5\%$.
- Etude de conservation de l'échantillon : $91 \pm 10,5\%$, 7 et 27 jours, conservation au réfrigérateur.
- Sélectivité de la méthode, nature et influence des interférents : Interférences potentielles avec les anhydrides, les amines, les alcools, les acides carboxyliques (tous les composés susceptibles de réagir avec la 2MP ou entrant en compétition dans la réaction de dérivation du méthyle isocyanate).

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La méthode est suffisamment sensible pour mesurer des concentrations en isocyanates correspondant à 0,5 fois la VLCT-15 min. La méthode semble donc applicable pour le suivi de la VLCT-15min, sous réserve que la méthode soit validée pour le MIC.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériels nécessaires...) :

La méthode utilise des matériels assez courants dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses.

Remarques :

L'utilisation du toluène comme solution de piégeage est à éviter compte tenu des risques d'exposition et d'incendie.

Selon M. L. Henriks-Eckerman et al. l'utilisation du barboteur sans le filtre imprégné en amont est suffisante pour évaluer l'exposition en MIC au dixième de la valeur limite court terme. Par contre, le prélèvement seulement au travers d'un filtre imprégné manque de sensibilité pour être utilisé ; l'excès de réactif et les interférents plus nombreux avec cette technique augmentent notablement le seuil de quantification.

13.4.2.1 Méthode 2 : Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné du même réactif – Analyse LC / MS ou MS-MS ou LCND

Protocole : ISO 17734-1 (Détermination des composés organiques azotés dans l'air par chromatographie liquide et spectrométrie de masse -- Partie 1: Isocyanates par les dérivés de la dibutylamine)

Autres sources :

- D. Karlsson, J. Dahlin, G. Skarping, M. Dalenne; *Determination of isocyanates, aminoisocyanates and amines in air formed during the thermal degradation of polyurethane*; *J. Envir. Monit.*; 2002; 4 : 216-222.
- D. Karlsson, M. Dalene, G. Skarping; *Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 5. Determination of low molecular weight aliphatic isocyanates as dibutylamine derivatives*; *The Analyst*; 1998; 123 : 1507-1512.
- M.L. Henriks-Eckerman, J. Välimaa, C. Rosenberg; *Determination of airborne methyl isocyanate as dibutylamine or 1-(2-methoxyphenyl)piperazine derivatives by liquid and gas chromatography*; *The Analyst*; 2000; 125 : 1949-1954.

Principe :

L'échantillon est collecté en prélevant un volume d'air connu au travers d'un barboteur contenant une solution de dibutylamine (DBA) en solution dans le toluène puis au travers d'un filtre imprégné par le même réactif. L'isocyanate de méthyle forme avec le réactif le dérivé uréide correspondant qui est séparé et quantifié par chromatographie liquide et détection par spectrométrie de masse ou par détection spécifique des molécules azotées.

Données de validation :

- Étendue de mesure : Dans l'ISO 17734-1, approximativement 0,2 ng.m⁻³ à 28 mg.m⁻³ pour 15 litres d'air prélevé.
- Limite de détection : 0,2 ng.m⁻³, la norme ne précise pas si cette limite est obtenue avec la détection masse ou détection de l'azote par chimiluminescence.
- Limite de quantification : 0,6 ng.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé, limite inférieure au cinquième de la VLCT-15min (10 µg.m⁻³).
- Incertitude prélèvement + analyse :
 - Spectrométrie de masse : 12%,
 - Chimiluminescence : 16%,
- Efficacité de désorption : > 90 % à la valeur limite avec une incertitude de 3% ;
- Etude de conservation de l'échantillon : Différence négligeable selon ISO 17734-1, perte de l'ordre de 3% à 14 jours et à -20°C, 6% à plus de 21 jours;
- Sélectivité de la méthode, nature et influence des interférents : Interférences potentielles avec l'eau, la morpholine, le phénol, l'éthanol et la diamine, MéthylèneDA, ToluèneDA, IsoPhoroneDA, HexamethyleneDA.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La méthode est suffisamment sensible pour mesurer des concentrations en isocyanates correspondant à 0,5 fois la VLCT-15 min. La méthode semble donc applicable pour le suivi de la VLCT-15min, sous réserve que la méthode soit validée pour le MIC.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériels nécessaires...) : La méthode nécessite le couplage entre la chromatographie liquide et la détection par spectrométrie de masse ou spécifique par chimiluminescence, matériels pas toujours courants dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses.

Remarques :

L'utilisation du toluène comme solution de piégeage est à éviter compte tenu des risques d'exposition et d'incendie.

Cette méthode est adaptée à la détermination de l'isocyanate de méthyle. Dans une étude comparant la méthode utilisant le DBA et celle utilisant la 2-MP comme réactifs de dérivation, M. L. Henriks-Eckerman et al. montrent que la réaction de dérivation avec le DBA, plus rapide, favorise l'efficacité de l'échantillonnage. La dérivation 2-MP sous-estime systématiquement l'exposition de 20% par rapport à la dérivation DBA., que ce soit avec le barboteur ou sur le filtre imprégné.

13.4.2.2 Méthode 3 : Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-(9-anthracenylmethyl)pipérazine (MAP) - Analyse LC - UV et/ou Fluorescence

Protocoles : ISO 17735 (Air des lieux de travail -- Dosage des groupements isocyanates totaux dans l'air par réaction avec la 1-(9-anthracénylméthyl)pipérazine (MAP) et par chromatographie en phase liquide) / NIOSH NMAN 5525

Autres sources :

- *D. Bello, R.P. Streicher and S. Woskie; Evaluation of the NIOSH draft method 5525 for determination of the total reactive isocyanate group (TRIG) for aliphatic isocyanates in autobody repair shop; Journal of Environmental Monitoring; 2002; 4 : 351-360.*
- *R.P. Streicher, C.M. Reh, R.J. Key-Schwartz et al.; Determination of airborne isocyanate exposure : considerations in method selection; AIHAJ; 2000; 61 : 544-556.*

Principe :

Le tableau 3 de la méthode NIOSH précise quel type d'échantillonneurs, barboteur et/ou filtre imprégné doit être choisi en fonction des scénarios d'expositions. Pour prélever le MIC, le filtre imprégné 0,1 mg MAP.cm⁻² est suffisant, l'évaluation porte donc uniquement sur cet échantillonneur. Le barboteur s'adresse aux isocyanates plus lourds.

L'échantillon est collecté en prélevant un volume d'air connu au travers d'un filtre imprégné de MAP et au travers d'un barboteur contenant le même réactif en solution dans du butylbenzoate. L'isocyanate de méthyle réagit avec le réactif pour former le dérivé uréide correspondant qui est séparé et quantifié par chromatographie liquide et détecté par spectrophotométrie UV et fluorescence en série pour identifier l'isocyanate; UV et/ou fluorescence pour le quantifier, la fluorescence étant approximativement quatre fois plus sensible que la détection UV (ISO 17735). .

La norme ISO 17735 et le protocole NIOSH 5525 décrivent une méthode d'échantillonnage et d'analyse de la fonction isocyanate uniquement validée avec des diisocyanates, TDI, HDI, MDI, HMDI, IPDI, BuICN, PhICN et trimère du MDI. D. Bello et al. ainsi que Streicher et al. ont aussi évalué la méthode pour HDI, IPDI, TDI, et MDT (trimères du MDI). La norme ISO 17735 cite le MIC parmi les isocyanates auquel la méthode s'applique.

Données de validation :

- Étendue de mesure :
 - 1,9 à 1113 µg.m⁻³ de MIC, NIOSH 5525;
 - 0,38 et 760 µg.m⁻³ de MIC, ISO 17735.

- Limite de détection estimée : 0,011 µg MIC par échantillon, soit 0,76 µg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevés (NIOSH 5525).
- Limite de quantification : NR, si limite de quantification = 3 x limite de détection alors limite de quantification = 2,3 µg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevés. D. Bello et al. ainsi R.P. Streicher et al. confirment expérimentalement cette valeur (D. Bello 2,3 µg.m⁻³; R.P. Streicher 1,9 µg.m⁻³).
- Précision analytique : L'écart type relatif associé à la méthode varie de 3,4% à 4,4% selon les isocyanates testés.
- Efficacité de désorption : 91,2% à 118,2% (118% à la limite de quantification) pour le HDI monomère et un mélange de di et triisocyanate, moyenne pour 6 lots de 6 filtres dopés, chaque lot étant dopé à une concentration donnée entre 0,07 et 42 µg/mL (0,023 à 14 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevés).
- Etude de conservation de l'échantillon : Le filtre doit être désorbé après le prélèvement avec 5 mL d'une solution de MAP dans l'acétonitrile. Pas de problème de conservation sur 3 mois à -10°C et à l'obscurité.
- Sélectivité de la méthode, nature et influence des interférents : Interférences potentielles avec les anhydrides, les amines, les alcools, les acides carboxyliques, tous les composés susceptibles de réagir avec le MAP, la spectrophotométrie par fluorescence permet de limiter les interférences.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La directive européenne fixe une VLCT-15min de 50 µg.m⁻³ pour laquelle cette méthode est suffisamment sensible, la limite de quantification pour un prélèvement de 15 min est de 2,3 µg.m⁻³, limite inférieure à 0,5*VLCT-15min.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériels nécessaires...) :

La méthode utilise des matériels courants dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses. Le MAP ne semble pas être commercialisé et doit être synthétisé par l'utilisateur.

13.4.2.3 Méthode 4 : Prélèvement passif – utilisation du 4-nitro-7-piperazinobenz-2-oxa-1,3-diazole (NBDPZ) comme agent de dérivation – Analyse LC- MS-MS (ou LC – Fluorescence)

Sources :

- H. Henneken, M. Vogel, U. Karst; *Determination of airborne isocyanate; Anal. Bioanal. Chem;* 2007; 387 : 219-236.
- H. Henneken, R. Lindahl, A. Ostin, J-O. Levin, U. Karst; *Diffusive sampling of methyl isocyanate using 4-nitro-7-piperazinobenz-2-oxa-1,3-diazole (NBDPZ) as derivatizing agent; J. Environ. Monit.;* 2003; 5 :100-105.
- H. Henneken, H. Hayen; M. Vogel, U. Karst; *Validation of a diffusive sampling method for airborne low-molecular isocyanates using 4-nitro-7- piperazinobenz-2-oxa-1,3-diazole impregnated filters and liquid chromatography-tandem mass spectrometry; J. of Chromato. A;* 2006; 1134 : 112-121.
- H. Henneken, M. Vogel, U. Karst; *Effects of humidity and filter material on diffusive sampling of isocyanates using reagent-coated filters; J. Environ. Monit.;* 2006; 8 : 1014-1019.

- *M. Vogel, U. Karst; 4-nitro-7- piperazino-2,1,3-benzoxadiazole as a reagent for monitoring of airborne isocyanates by liquid chromatography; Anal. Chem.; 2002; 74 : 6418-6426.*

Principe :

Le prélèvement est passif, les isocyanates diffusent et réagissent dans un film en polystyrène divinylbenzène (SDB) imprégné de NBDPZ. L'isocyanate de méthyle forme avec le réactif le dérivé uréide correspondant qui est séparé et quantifié par chromatographie liquide et spectrométrie de masse ou fluorescence, cette dernière méthode étant moins sensible.

Données de validation :

- Débit d'échantillonnage déterminé expérimentalement;
- Étendue de mesure : Badge validé de 0,95 à 73,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$;
- Limite de détection estimée : de 0,03 à 0,6 ng par échantillon selon les études;
- Limite de quantification :
 - pour un prélèvement de 15 min : détection MS-MS : 1,2 $\mu\text{g.m}^{-3}$, (*fluo* 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$),
- Précision analytique : L'écart type relatif associé à la méthode est de 9 % (N=184).
- Taux de récupération: 91,8 \pm 2,5% (N=184).
- Etude de conservation de l'échantillon : Pas de perte notable après 5 jours à température ambiante.
- Sélectivité de la méthode, nature et influence des interférents : Méthode sélective pour MIC.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La directive européenne fixe une VLCT-15min de 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour laquelle cette méthode est suffisamment sensible. La limite de quantification pour un prélèvement de 15 min est de 0,15 $\mu\text{g.m}^{-3}$ avec la détection MS-MS, limite inférieure à 0,5 VLCT-15min (3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour *fluo*).

Facilité de mise en œuvre (coût, matériels nécessaires... :

La détection MS-MS reste coûteuse et peu répandue dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses, la détection par fluorescence est plus couramment utilisée.

13.4.2.1 Méthode 5 : Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC- MS-MS.

Sources :

- *H. Henneken, M. Vogel, U. Karst; Determination of airborne isocyanate; Anal. Bioanal. Chem; 2007; 387 : 219-236.*
- *P. von Zweigbergk, R. Lindahl, A. Ostin, J. Ekman, J-O. Levin; Development of a diffusive sampling method for determination of methyl isocyanate in air; J. Environ. Monit; 2002 ; 4 : 663-666.*
- *H. Henneken, H. Hayen; M. Vogel, U. Karst; Validation of a diffusive sampling method for airborne low-molecular isocyanates using 4-nitro-7- piperazinobenzo-2-oxa-1,3-diazole impregnated filters and liquid chromatography-tandem mass spectrometry ; J. of Chromato. A; 2006; 1134 : 112-121.*

- H. Henneken, M. Vogel, U. Karst; *Effects of humidity and filter material on diffusive sampling of isocyanates using reagent-coated filters*; *J. Environ. Monit.*; 2006, 8 : 1014-1019.
- M. Vogel, U. Karst; *4-nitro-7- piperazino-2,1,3-benzoxadiazole as a reagent for monitoring of airborne isocyanates by liquid chromatography*; *Anal. Chem.*; 2002; 74 : 6418-6426.

Principe :

Le prélèvement est passif, les isocyanates diffusent et réagissent dans un filtre en fibre de verre imprégné de 2-MP. L'isocyanate de méthyle forme avec le réactif le dérivé uréide correspondant qui est séparé et quantifié par chromatographie liquide et spectrométrie de masse.

Données de validation :

- Débit d'échantillonnage déterminé expérimentalement;
- Étendue de mesure : Badge validé de 2,37 à 71,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Limite de détection estimée : 0,7 ng par échantillon;
- Limite de quantification : pour un prélèvement de 15 min : 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- Précision analytique : L'écart type relatif associé à la méthode est de 7,3 % (N=48) ;
- Taux de récupération: 91 \pm 1 % (N=3) ;
- Etude de conservation de l'échantillon : Pas de perte notable après 2 jours à température ambiante et 14 jours à -18°C ;
- Sélectivité de la méthode, nature et influence des interférents : Méthode sélective pour MIC.

Capacité de la méthode pour le suivi de la VLCT-15min :

La directive européenne fixe une VLCT-15min de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour laquelle cette méthode est suffisamment sensible. La limite de quantification pour un prélèvement de 15 min est de 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec la détection MS-MS, limite inférieure à 0,5 VLCT-15min.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériels nécessaires...) :

La détection MS-MS reste coûteuse et peu répandue dans les laboratoires concernés par ce type d'analyses. Le dérivé MIC-2MP répond à la détection UV et fluorescence mais le prélèvement sur un support imprégné manque de sensibilité pour être utilisé. Les interférents nombreux et l'excès de réactif limitent le seuil de quantification.

13.4.3 Méthodes classées en catégorie 2

Aucune des méthodes recensées n'a été classée en catégorie 2.

13.5 Conclusions et recommandations

Des méthodes basées sur le piégeage des vapeurs d'isocyanate de méthyle, par prélèvement actif ou passif, conviennent pour le suivi de la VLCT-15min définie dans la directive européenne.

- Prélèvement actif par pompage, barboteur contenant un réactif de dérivation, 2-MP ou DBA et un filtre imprégné du même réactif, ou par pompage au travers d'un filtre imprégné de MPA,

- Prélèvement passif, sur fibre de quartz imprégnée de 2-MP ou membrane de polystyrène divinylbenzène imprégnée de NBDPZ.

Les protocoles présentés présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482. Pour les méthodes utilisant la 2-MP comme réactif de dérivation (ISO 16702, NF X43-263, MDHS 25-3, MétroPol 004), l'utilisation du barboteur sans le filtre imprégné en amont est suffisante pour évaluer l'exposition en MIC au dixième de la valeur limite court terme. Par contre, la technique de prélèvement utilisant uniquement le filtre imprégné manque de sensibilité pour être utilisée. Pour ces raisons, la méthode de dérivation par la 2-MP n'est recommandée en prélèvement actif qu'avec le barboteur.

M. L. Henriks-Eckerman et al. comparant les méthodes utilisant le DBA et la 2-MP comme réactif de dérivation, montrent que la cinétique plus rapide de la dérivation DBA favorise l'efficacité de l'échantillonneur. La dérivation 2-MP sous-estime systématiquement l'exposition que ce soit avec le barboteur ou le filtre imprégné. La méthode de prélèvement actif au travers d'une solution de DBA suivi d'un filtre fibre de verre semble être la plus performante mais l'utilisation de la 2-MP reste compatible avec les exigences de la norme NF EN 482.

Pour le prélèvement passif, les deux méthodes étudiées peuvent être utilisées pour le suivi de la VLCT-15min définie dans la directive européenne. Les échantillonneurs mis en œuvre seront obligatoirement du type A et devront satisfaire aux exigences de la norme EN 838.

En cas de diminution notable de la VLCT-15min, les méthodes devront faire l'objet d'une réévaluation de leur applicabilité et des données de validation.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement actif au travers d'une solution de 2MP - Analyse LC détection UV -	MDHS 25-3 : 1999 Afnor X43-263 : 1991 INRS MétroPol 004 : 2003 Afnor NF ISO 16702 : 2008
Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / MS (ou MS-MS) ou CLND –	ISO 17734-1 : 2006
Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-(9-anthracenylmethyl)pipérazine (MAP) – Analyse LC - UV et/ou Fluorescence.	ISO/DIS 17735 : 2008 NIOSH NMAM 5525, issue 1 : 2003
Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC - MS-MS (ou LC – Fluo.)	Henneken <i>et al.</i> 2003 et autres sources (voir § 1.4.2.1.4)
Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC-MS-MS	Henneken <i>et al.</i> 2006 et autres sources (voir § 1.4.2.1.5)

Le groupe attire l'attention sur les méthodes mettant en œuvre un prélèvement au travers d'une solution de toluène : il est impératif d'inclure un dispositif de piégeage des vapeurs de toluène entre la sortie du barboteur et la pompe de prélèvement afin de limiter les risques liés à la présence de vapeurs de toluène (exposition des travailleurs, risque d'incendie).

14 N-méthyl-2-pyrrolidone

14.1 Informations générales

14.1.1 Identification de la substance

Nom :	N-méthyl-2-pyrrolidone
Synonymes :	NMP, 1-Méthyl-2-pyrrolidone, 1-Méthyl-2-pyrrolidinone
N° CAS :	872-50-4
N° EINECS :	212-82-81



Forme physique, aspect : Liquide incolore ou jaune clair, hygroscopique, polaire, d'odeur légère d'amine.

14.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	99,13
Point d'ébullition :	202 à 204°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	- 24,4 à -23°C
Tension de vapeur :	0,039 kPa à 20°C 0,133 kPa à 40°C
Densité :	$D_4^{20} = 1,028$ Densité de vapeur (air = 1) = 3,4
Facteurs de conversion :	1 ppm = 4,12 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Elle est complètement miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques (alcools, éthers, cétones, hydrocarbures aromatiques et chlorés), modérément soluble dans les hydrocarbures aliphatiques.

(source : fiche toxicologie FT213 (INRS, 2005))

La N-méthyl-2-pyrrolidone 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 N-méthyl-2-pyrrolidone peut s'hydrolyser en acide 4-méthylaminobutyrique au contact des acides forts et des bases fortes et réagir avec les agents oxydants et chlorés.

14.2 VLEP existantes

14.2.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'est établie.

14.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 10 ppm soit 40 mg.m⁻³
- STEL - 15min = 20 ppm soit 80 mg.m⁻³
- Notation peau : retenue

14.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure de la N-méthyl-2-pyrrolidone dans l'air des lieux de travail

14.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Deux types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à la N-méthyl-2-pyrrolidone ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID ou GC/NPD
- Prélèvement par pompage sur tube de résine amberlite XAD-7 – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/TID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de la N-méthyl-2-pyrrolidone dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID ou GC/NPD	OSHA PV2043 : 1991 NIOSH 1302, issue 1 : 1998 INRS Metropol 091/V01 : 2007 MDHS 96 : 2000 ⁽¹⁾	2
2	Prélèvement par pompage sur tube de résine amberlite XAD-7 – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/détection thermoionique	INRS Metropol 091/V01 : 2007 AFNOR NF X 43-267 : 2004 ⁽¹⁾	2

⁽¹⁾ Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Le protocole MDHS 96 : 2000 renvoie au protocole NIOSH 1302 pour le prélèvement et l'analyse de la N-méthyle-2-pyrrolidone

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

14.3.2 Méthodes classées en catégorie 1

Aucune méthode recensée n'a été classée en catégorie 1.

14.3.3 Méthodes classées en catégorie 2

14.3.3.1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID (méthode 1)

La mise en œuvre de cette méthode est décrite essentiellement au travers des protocoles NIOSH 1302, OSHA PV2043 et INRS Metropol 091.

Les protocoles NIOSH 1302 et OSHA PV2043 ont le statut d'évaluation partielle. Les données de validation présentées par le protocole NIOSH 1302 sont celles du protocole OSHA PV2043. Il propose une variante analytique : dosage par NPD (détection thermoionique, spécifique aux composés azotés et phosphorés), mais la gamme d'application est très faible (0,063 µg à 25,8 µg par échantillon ce qui correspond à des concentrations inférieure à 0,1 VLEP et 0,1 VLCT). Le protocole OSHA PV2043 n'a été que partiellement validé et il est mentionné qu'il est présenté pour information et essais de mise en œuvre.

De nombreuses données de validation ne sont pas précisées : limites de détection, volume de claquage, incertitude, linéarité, etc...

14.3.3.2 Prélèvement par pompage sur tube de résine Amberlite XAD-7 – désorption acétone/eau – analyse par GC/FID (méthode 2)

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 4 à 80 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive 2009/161/UE et 0,5 à 1 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE.

Le domaine 1 à 2 fois la VLCT n'est pas validé, néanmoins il semble que la méthode puisse aisément être validée sur ce domaine de concentration compte tenu de la capacité du support (Voir le paragraphe « capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT »).

Incertitudes:

Aucune donnée renseignée.

Limite de détection

La limite de détection est de 12 µg de N-méthyl-2-pyrrolidone sur le tube soit 0,04 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevé. Les conditions de détermination de cette limite de détection ne sont pas mentionnées.

Limite de quantification :

La limite de quantification est estimée à partir de la limite de détection comme étant égale à 36 µg de N-méthyl-2-pyrrolidone sur le tube soit 0,12 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevé

Efficacité de désorption :

Valeur moyenne du KD sur la plage 4 – 80 mg.m⁻³ : 98,0% (écart-type 1,4)

Valeur moyenne du KT sur la plage 4 – 80 mg.m⁻³ : 95,6% (écart-type 2,6)

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

Le volume de claquage n'a pas été déterminé.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique de la N-méthyl-2-pyrrolidone au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode.

Etude de conservation de l'échantillon

La stabilité d'échantillons conservés 8 jours au réfrigérateur a été démontrée (dopage de tube à 3 niveaux de concentration : 4, 8 et 80 mg.m⁻³, taux de récupération moyen 95,2% (écart-type 3,3).

Lors de l'étude à température ambiante, une migration du polluant sur la deuxième phase a été observée.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

Selon le protocole INRS Metropol 091, il n'est pas applicable pour le suivi d'une VLCT (la durée de prélèvement minimum dans les conditions décrites par le protocole est de 30 min). Néanmoins, les données relatives à la détermination du KT montrent qu'il est possible de piéger 2,4 mg de N-méthyl-2-pyrrolidone sur le tube (prélèvement de 30L à une concentration en N-méthyl-2-pyrrolidone de 80 mg.m⁻³). Cette quantité correspond à un prélèvement de 15 min effectué au débit de 1L.min⁻¹, à la concentration en N-méthyl-2-pyrrolidone de 2 fois la VLCT, soit 160 mg.m⁻³. Il semble donc que cette méthode puisse être applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

Remarques relatives à la validation :

Cette méthode a été validée pour des prélèvements de 30 min à 1h. Cette durée de prélèvement est très inférieure à 8h.

Les données relatives au volume de claquage ou à la capacité du support n'ont pas été déterminées et ne permettent donc pas d'estimer si cette durée de prélèvement peut être allongée sans risque de dépasser la capacité du tube sur le domaine de concentration requis (0,1 à 2 * VLEP-8h).

Par ailleurs, on note une migration de la NMP sur la deuxième plage du tube lors de la conservation des tubes à température ambiante.

Ce manque de validation sur une durée prolongée de prélèvement a conduit les experts du CES à classer cette méthode en catégorie 2.

14.4 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage des vapeurs de N-méthyl-2-pyrrolidone sur tube de résine Amberlite XAD-7, suivi d'une désorption en milieu acétone/eau (95/5) et analyse par GC/ détection thermoionique est la méthode, parmi les deux recensées, qui présente le plus d'éléments de validation permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482 :2006. Cette méthode se décline essentiellement au travers du protocole INRS Metropol 091/V01 : 2007.

Néanmoins, les données de validation ont été établies sur une durée de 30min à 1h et le manque d'information relative au volume de claquage ne permet pas de prévoir si la méthode peut être mise en œuvre sur des durées de prélèvement plus importantes.

Par conséquent, cette méthode reste indicative et est classée en catégorie 2.

Cette technique pourra néanmoins être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées.

Pour mesurer l'exposition professionnelle à la N-méthyl-2-pyrrolidone aux fins de comparaison aux VLEP, le groupe recommande que cette méthode soit validée sur une durée de prélèvement d'au moins 4h.

Ainsi, sous réserve d'une validation plus complète avant mise en œuvre et en l'absence de méthode parfaitement validée, le groupe recommande la méthode indicative suivante :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de résine amberlite XAD-7 – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/détection thermoionique	INRS Metropol 091/V01 : 2007 AFNOR NF X 43-267 : 2004 ^(*)

^(*) Ce protocole est destiné au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définit des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse

15 Ether butylique tertiaire de méthyle (MTBE)

15.1 Informations générales

15.1.1 Identification de la substance

Nom :	Ether Butylique tertiaire de méthyle
Synonymes :	2-Méthoxy-2-méthylpropane; tert-Butyl méthyl éther; Méthyl 1,1-diméthyl éthyl éther; MTBE, Éther de méthyle et de butyle tertiaire méthyl tertio-butyl éther, méthyl ter-butyl éther, méthyl t-butyl éther tBME, Ether méthyl tert - butylique
N° CAS :	1634-04-4
N° EINECS :	216-653-1
Formule semi-développée :	CH ₃ OC(CH ₃) ₃
Forme physique, aspect :	Liquide incolore, volatil, d'odeur caractéristique (terpènes).

15.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	88,15
Point d'ébullition :	55,2°C à la pression atmosphérique
Point de fusion :	- 109°C
Tension de vapeur :	27 kPa à 20°C 33 kPa à 25°C
Densité :	D ₄ ²⁰ = 0,742 Densité de vapeur (air = 1) = 3,1
Facteurs de conversion :	1 ppm = 3,66 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Légèrement soluble dans l'eau. Très soluble dans les solvants organiques tels que l'oxyde de diéthyle et les alcools. Miscible aux hydrocarbures.

15.2 VLEP existantes

15.2.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'est établie pour cette substance.

15.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 50 ppm soit 183,5 mg.m⁻³

- STEL - 15min = 100 ppm soit 367 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

15.3 Présentation et discussion des méthodes de mesure du MTBE dans l'air des lieux de travail

15.3.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Deux types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au méthyl tert butyle éther (MTBE) ont été recensés :

- Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
- Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 13 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du MTBE dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	INRS Metropol 053 : 2001 NIOSH 1615, issue 2 : 1994 INSHT MTA/MA 047/A01 MDHS 96 : 2000 ^(*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 ^(*) AFNOR NF X 43-267 : 2004 ^(*)	1
2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	MDHS 88 : 1997	2

^(*) Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1615 pour le prélèvement et l'analyse du méthyl tert butyl éther.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

15.3.2 Méthode classée en catégorie 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 1)

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur une plage de 0,75 à 308 mg.m⁻³.

Elle permet de couvrir le domaine 0,1 à 1,8 fois la VLEP-8h fixée par la directive 2009/161/UE et 0,5 à 0,8 fois la VLCT fixée par la directive 2009/161/UE.

Le domaine 1,8 à 2 fois la VLEP-8h et le domaine 0,8 à 2 fois la VLCT fixées par la directive 2009/161/UE ne sont pas validés ; néanmoins, compte tenu du volume de claquage, il semble que la méthode puisse être aisément validée sur ces plages de concentrations.

Incertitudes:

Le protocole INSHT MTA/MA 047/A01 présente des résultats d'essais interlaboratoires (essais en atmosphère contrôlée : HR = environ 20% ou 80%, concentration en MTBE = environ 16mg.m⁻³, 70 mg.m⁻³, 145 mg.m⁻³ et 300 mg.m⁻³). Le biais varie de -0,23% à -6,98%, et le coefficient de variation varie de 0,39 à 1,47 %.

Limite de détection

La limite de détection précisée par le protocole NIOSH 1615 varie entre 19 à 22 µg.mL⁻¹ de CS₂, soit 38 à 44 µg de MTBE sur le tube, soit 0,48 à 0,55 mg.m⁻³ pour 80L d'air prélevé.

Limite de quantification :

La limite de quantification précisée par le protocole NIOSH 1615 varie entre 36 à 73 µg.mL⁻¹ de CS₂, soit 72 à 146 µg de MTBE sur le tube, soit 0,9 à 1,8 mg.m⁻³ pour 80L d'air prélevé.:

Efficacité de désorption :

INSHT MTA/MA 054/A04 : le coefficient de désorption moyen, déterminé par dopage de tubes avec des quantités de MTBE équivalent à des prélèvements de 2L effectués à des concentrations variant de 14,3 à 260 mg.m⁻³, est de 99,4%.

INRS Metropol 053 : sur la plage 14,4 à 288 mg.m⁻³ le KD moyen est de 96,5% (écart-type 1,4%). Et le KT moyen est de 96 ,8 % (écart-type = 2,6%).

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

NIOSH 1615 : La capacité de piégeage a été étudiée à partir de tubes dopés avec 10mg de MTBE dans de l'essence au travers desquels 6 à 78 L d'air ont été pompés. Il ne se produit pas de claquage dans ces conditions.

INSHT MTA/MA 047/A01 : le volume de claquage a été déterminé sous plusieurs conditions :

- 1^{ère} étude : prélèvements en atmosphère contrôlée : concentration en MTBE : 356,41 mg.m⁻³, HR = 80,9%, température ambiante, débit de prélèvement ; 0,104 L.min⁻¹. Dans ces conditions, le volume de claquage est de 5,1 L ce qui correspond à une capacité de 1,8 mg de MTBE.
- 2^{ème} étude : prélèvements en atmosphère contrôlée, MTBE en mélange avec du diéthyléther et du diisopropyléther (concentration en diéthyléther = 1886,1 mg.m⁻³, MTBE = 255,89 mg.m⁻³ et diisopropyléther = 3279, 4 mg.m⁻³), débit de prélèvement : 0,104 L.min⁻¹, humidité relative = 81%. Le volume de claquage est de 3,4 L.
- 3^{ème} étude :: prélèvements en atmosphère contrôlée, MTBE en mélange avec du diéthyléther et du diisopropyléther (concentration en diéthyléther = 1985,64 mg.m⁻³, MTBE

= 292,38 mg.m⁻³ et diisopropyléther = 3477,47 mg.m⁻³), débit de prélèvement : 0,052 L.min⁻¹, humidité relative = 83,5%. Le volume de claquage est de 3,5 L.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

La méthode est spécifique du MTBE au travers du choix des conditions chromatographiques assurant une séparation optimale permettant de s'affranchir de la présence des interférents. Ces conditions garantissent la spéciation de la méthode. Le protocole NIOSH 1615 précise que le 2,3-diméthylbutane peut interférer si la température initiale de la colonne est supérieure à 0°C.

Etude de conservation de l'échantillon

INRS Metropol 053 : une étude de conservation des échantillons a été menée avec des tubes dopés avec des quantités de MTBE équivalentes à des concentrations de 14,4 à 288 mg.m⁻³. Ces échantillons sont stables 8 jours à température ambiante (taux de récupération moyen de 95,5%).

INSHT MTA/MA 047/A01 : une étude de la stabilité et conservation des échantillons a été menée à 2 niveaux de concentration (environ 14,5 mg.m⁻³ et environ 283 mg.m⁻³), pendant 7 jours et 14 jours) température ambiante et réfrigérée. Le taux de récupération varie de 92,3% à 97,6%.

NIOSH 1615 : la conservation des échantillons a été testée dans différentes conditions par dopage de tube : étude 31 jours à -7°C (sur une plage de dopage de 17,8 µg à 415 µg de MTBE dans de l'essence, soit 0,22 à 5,19 mg.m⁻³ pour 80L d'air prélevé) ; étude 5 jours à température ambiante (dopage avec 415µg de MTBE dans de l'essence, soit 5,19 mg.m⁻³ pour 80L d'air prélevé). Les échantillons sont stables 3 semaines à -7°C (récupération >92%), et au moins 5 jours à température ambiante (récupération = 100%).

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est applicable pour le suivi d'une VLCT.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Les conditions de prélèvement et d'analyse peuvent être adaptées en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

15.3.3 Méthode classée en catégorie 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID (méthode 2)

Cette méthode est destinée au prélèvement et au dosage de la plupart des composés organiques volatils mais n'a été que très partiellement validée pour le MTBE.

Le protocole MDHS 88 : 1997 mentionne l'utilisation de trois capteurs passifs : badge 3M 3500/20, tube SKC575-001 et tube radiello.

Les débits d'échantillonnage de ces supports ont été déterminés de manière expérimentale (niveau B pour le tube radiello : Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838) et niveau A (Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent) pour le badge 3M 3500/20 et le tube SKC575-001) ; néanmoins les données sur les débits d'échantillonnage de ces supports sont celles fournies par leurs fabricants.

La méthode explicitée dans le protocole MDHS 88 contient des éléments de validation insuffisants, notamment les performances de diffusion des badges (influence des conditions environnementales, des effets de la concentration, de la rétrodiffusion sur les performances de la diffusion), les conditions et efficacité de désorption et les conditions analytiques, les limites de détection et de quantification.

Par ailleurs cette méthode n'est pas applicable pour le suivi d'une valeur limite court terme.

15.4 Conclusions et recommandations

Les méthodes actives par pompage, basées sur le piégeage des vapeurs de MTBE sur tube de charbon actif, suivi d'une désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID, conviennent pour mesurer l'exposition professionnelle au MTBE aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

La méthode peut être utilisée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à une éventuelle VLCT.

Ces méthodes se déclinent essentiellement au travers des protocoles NIOSH 1616, issue 2 : 1994, INSHT MTA/MA 047/A01 et INRS Metropol 053 qui présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

De plus, ces méthodes sont couramment utilisées en France à l'heure actuelle et ne nécessitent qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	INRS Metropol 053 : 2001 NIOSH 1615, issue 2 : 1994 INSHT MTA/MA 047/A01 MDHS 96 : 2000 ^(*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 ^(*) AFNOR NF X 43-267 : 2004 ^(*)

^(*) Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1615 pour le prélèvement et l'analyse du méthyl tert butyl éther.

16 Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure)

16.1 Informations générales

16.1.1 Identification des substances

Les principaux composés inorganiques divalents du mercure sont le chlorure mercurique, l'oxyde mercurique et l'oxycyanure mercurique (liste non exhaustive).

Mercure :

Nom :	Mercure
Synonymes :	-
N° CAS :	7439-97-6
N° EINECS :	231-106-7
Formule brute :	Hg
Forme physique, aspect :	Métal liquide (conditions normales P & T), blanc argenté, sans odeur. Les vapeurs de mercure sont nocives. Le mercure est le seul élément en dehors des gaz rares à exister sous forme de vapeur monoatomique Hg ⁰ .

Chlorure mercurique

Nom :	Chlorure mercurique
Synonymes :	Sublimé corrosif, sublimé, chlorure de mercure II, dichlorure de mercure
N° CAS :	7487-94-7
N° EINECS :	231-299-8
Formule brute :	HgCl ₂
Forme physique, aspect :	Solide. Aiguilles prismatiques ou paillettes blanc nacré.

Oxyde mercurique

Nom :	Oxyde mercurique
Synonymes :	(Mono)Oxyde de mercure, oxyde rouge, oxyde jaune
N° CAS :	21908-53-2
N° EINECS :	244-654-7

Formule brute : HgO
Forme physique, aspect : Poudre jaune (granulo. < 2µm) à rouge (granulo >10µm)

Oxycyanure mercurique

Nom : Oxycyanure mercurique
Synonymes : Oxycyanure de mercure (II)
N° CAS : 1335-31-5
N° EINECS : 215-629-8
Formule brute : HgO.Hg(CN)₂
Forme physique, aspect : Cristaux ou en poudre. Blanc.

(Sources : GESTIS, traité de chimie minérale)

16.1.2 Propriétés physico-chimiques

Mercure

Poids moléculaire : 200,59
Point d'ébullition : 356,58°C à pression atmosphérique
Point de fusion : -38,842°C
Tension de vapeur : 0,00163 mBar à 20 °C ; 0,00373 mBar à 30°C ; 0,01696 mBar à 50°C
Facteurs de conversion : à 20 °C et 101 kPa : 1 mL.m⁻³ = 8,34 mg.m⁻³
Solubilité : Peu soluble dans l'eau, 20 à 30 mg.L⁻¹ entre 20 et 30°C, 1mg.L⁻¹ à 120°C. Equilibre entre Hgliq – Hgdiss – Hgvapeur
2,7 et 7 mg.L⁻¹ (40°C et 70°C hexane), 2 mg.L⁻¹ (20°C benzène), 3,6 mg.L⁻¹ (63°C méthanol)

Chlorure mercurique

Poids moléculaire : 271,50
Point d'ébullition : 304°C à pression atmosphérique
Point de fusion : 277°C
Tension de vapeur : 0,0001 mBar à 20°C ; 0,0003 mBar à 30°C ; 0,0025 mBar à 50°C
Facteurs de conversion : à 20 °C et 101 kPa : 1 mL.m⁻³ = 11,3 mg.m⁻³
Solubilité : Soluble dans l'eau (74 g.L⁻¹ à 20°C, 550 g.L⁻¹ à 100°C)

Oxyde mercurique

Poids moléculaire :	216,59
Point d'ébullition :	-
Point de fusion	Décomposition à 500°C
Tension de vapeur :	
Facteurs de conversion :	
Solubilité	Pratiquement insoluble dans l'eau (50 mg.L ⁻¹ à 20°C)

Oxycynaure mercurique

Poids moléculaire :	469,21
Point d'ébullition :	
Point de fusion	
Tension de vapeur :	
Facteurs de conversion :	
Solubilité	Soluble dans l'eau (12,5 g.L ⁻¹ à 20°C)

(Sources : GESTIS, traité de chimie minérale)

16.2 VLEP existantes

16.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 13 mai 1987 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³ (Vapeurs)
- VLEP-8h = 0,1 mg.m⁻³ (Composés inorganiques)
- VLCT – 15 min = non renseignée
- Notation peau : retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

16.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 0,02 mg.m⁻³
- STEL – 15 min = non déterminée
- Notation peau : retenue

16.3 Utilisations professionnelles

- Industrie électrique (tubes fluorescents, lampes, piles, contacteurs,...)
- Industrie chimique: production de chlore par électrolyse
- Instruments de mesure et de laboratoire
- Préparation d'amalgames et de dérivés mercuriels minéraux (piles sèches, accumulateurs, catalyseur en synthèse organique (PVC))

(Source : Fiche toxicologique INRS, FT55 édition 1997)

16.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure du mercure et des composés inorganiques bivalents du mercure dans l'air des lieux de travail

16.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Cinq types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au mercure et aux composés inorganiques divalents du mercure ont été recensés :

- Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse par génération de vapeur froide et spectrométrie d'absorption atomique (CVAAS) ou par génération de vapeur froide et spectrométrie de fluorescence atomique (CVAFS)
- Méthode 2 : Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS
- Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption thermique – analyse CVAAS
- Méthode 4 : Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS
- Méthode 5 : Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (amalgame or ou argent) – désorption thermique – purification (seconde amalgamation) – analyse AAS/AFS

Ces méthodes sont classées en deux catégories en fonction de leur conformité aux exigences de performance de l'EN 482:2006, et de leur niveau de validation :

- Catégorie 1 : méthodes reconnues et validées (l'ensemble ou la majorité des critères est satisfait)
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères de validation ne sont pas précisés dans la méthode, ou pas suffisamment explicités).

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du mercure et des composés inorganiques bivalents du mercure dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS	NF ISO 17733 : 2005 MDHS 16/2 : 2002 OSHA ID140 : 1987 (révisée 1991) MétroPol 079/V01.01 : 2007 NIOSH 6009, issue 2 : 1994	1
2	Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS	NF ISO 17733 : 2005 MDHS 16/2 : 2002 OSHA ID140 : 1987 (révisée 1991)	2
3	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption – analyse CVAAS	MétroPol 024 : 2000	2
4	Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS	OSHA ID145 : 1987 (révisée 1989)	2
5	Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS	ISO 20552 : 2007	1

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicite.

16.4.2 Méthode classée en catégorie 1 :

16.4.2.1 Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse par génération de vapeur froide et spectrométrie d'absorption atomique (CVAAS) ou par génération de vapeur froide et spectrométrie de fluorescence atomique (CVAFS)

Principe :

Le prélèvement est effectué par pompage au travers d'un filtre en fibre de quartz et/ou un tube à adsorption contenant de l'hopcalite. Plusieurs configurations sont ainsi possibles :

- Prélèvement au travers d'un tube à adsorption contenant 200 ou 500 mg d'hopcalite, à un débit de 0,2 ou 2 L.min⁻¹ respectivement pour le prélèvement de mercure vapeur ;
- Prélèvement au travers d'un préfiltre en fibre de quartz (protège le tube en aval de se colmater dans des atmosphères polluées) suivi d'un tube à adsorption contenant 200 mg d'hopcalite, à un débit de 0,2 L.min⁻¹ pour le prélèvement de mercure vapeur ;
- Prélèvement au travers d'un filtre en fibre de quartz, monté dans un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (prélèvement de mercure particulaire) suivi d'un tube à

adsorption contenant 500 mg d'hopcalite, à un débit de 2 L.min⁻¹ (prélèvement de mercure vapeur).

Le filtre et/ou l'hopcalite, et le mercure qu'ils contiennent, sont mis en solution par attaque acide (HNO₃ puis HCl). Le mercure en solution est transformé en mercure vapeur par réduction dans du chlorure stanneux (génération de vapeur froide). Cette vapeur est ensuite analysée par spectrométrie atomique (absorption ou fluorescence).

Cette méthode est décrite dans les protocoles NF ISO 17733:2005 et MDHS 16/2, qui présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482. Les autres protocoles (OSHA ID140, MétroPol 079, NIOSH 6009) ne décrivent qu'une partie des configurations possibles mais contiennent également quelques données complémentaires de validation.

Étendue de mesure :

La méthode est validée (incertitude globale) selon EN482 et EN1076 pour une VLEP-8h de 0,025 mg.m⁻³ (de 0,0025 à 0,05 mg.m⁻³) pour un tube de 200 mg (débit 200 mL.min⁻¹) (avec et sans filtre) pour une période de 1 à 8h, et pour un filtre seul et une durée de prélèvement inférieure ou égale à 15 min.

Incertitudes:

Les données relatives aux incertitudes de mesure sont les suivantes :

- Fidélité analytique : 0,7% (tube 200 mg), 3,9% (tube 200 mg + filtre), 2,2% (filtre seul) (quantité de mercure = 2,4µg)
- Fidélité globale : 3,7% (tube 200 mg, [Hg] = 0,0025 et 0,05 mg.m⁻³, 1 à 8h)
- Biais : -8,2 % sur la plage 0,0025 à 0,05 mg.m⁻³

Limite de détection

Les limites de détection sont les suivantes :

- Analyse AAS :
 - 0,009 µg (tube 200 mg) et 0,010 µg (tube 200 mg + filtre), soit 0,001 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 12 L (prélèvement de 1h à un débit de 200 mL.min⁻¹)
 - 0,003 µg (filtre), soit 0,0001 mg.m⁻³ pour un volume d'air minimum de 30 L (prélèvement de 15 min à un débit de 2 L.min⁻¹)
- Analyse AFS :
 - 0,002 µg (tube 200 mg), soit 0,0002 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 12 L

Limite de quantification :

Les limites de quantification sont les suivantes :

- Analyse AAS :
 - 0,030 µg (tube 200 mg) et 0,033 µg (tube 200 mg + filtre), soit 0,003 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 12 L (prélèvement de 1h à un débit de 200 mL.min⁻¹)
 - 0,009 µg (filtre), soit 0,0003 mg.m⁻³ pour un volume d'air minimum de 30 L (prélèvement de 15 min à un débit de 2 L.min⁻¹)
- Analyse AFS :
 - 0,008 µg (tube 200 mg), soit 0,0007 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 12 L

Efficacité de désorption :

- 97,4% (tube 200 mg, Hg de 0,15 à 4,8 µg)
- 96,2% (tube 200 mg + filtre, Hg = 2,4 µg)
- 93,3% (filtre seul, Hg = 2,4 µg)

Taux de récupération (estimé à partir de la valeur du biais) : 91,8 % (tube 200 mg, [Hg] de 0,0025 à 0,05 mg.m⁻³)

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

Volume de claquage supérieur à 720 L pour [Hg] = 0,05 mg.m⁻³ (soit 36 µg Hg)

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

- Influence négligeable de la concentration et du temps d'échantillonnage pour des périodes d'échantillonnages inférieures ou égales à 8h
- Influence négligeable de l'humidité relative entre 20 et 70% et de la température entre 5 et 40°C
- Pas d'essai concernant l'influence de la pression
- Risque d'interférences avec vapeurs/particules de mercure organique (non testé)
- analyse par AAS : Composés de longueur d'onde d'absorption de 253,7 nm (benzène, Toluène, acétone, tétrachlorure de carbone) présents dans les réactifs (a priori ces composés ne sont pas piégés par Anasorb C300)

Étude de conservation de l'échantillon

1 mois

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5xVLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La directive européenne ne fixe pas de VLCT-15 min. Pour mémoire, le CES recommande que les niveaux d'exposition ne dépassent néanmoins pas la valeur de 5 fois la VLEP-8h sur 15 min, c'est-à-dire 0,1 mg.m⁻³ sur 15 min.

En considérant un volume d'air de 3 L (prélèvement de 15 min à 0,2 L.min⁻¹), l'intervalle 0,5 à 2 fois le seuil court terme est de 0,15 à 0,6 µg. Cette plage est comprise entre les limites de quantification de la méthode (0,03 µg par AAS) et le volume de claquage (36 µg)

La méthode semble donc applicable sur la plage 0,5 à 2 fois le seuil court terme de 5xVLEP-8h, sous réserve d'une validation plus complète (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, etc....) sur cet intervalle

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

L'étendue de mesure validée est légèrement inférieure à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h (validée pour une VLEP-8h de 0,025 mg.m⁻³)

L'étendue d'applicabilité couvre quasiment l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive européenne. La limite de quantification est toutefois très basse.

La méthode semble donc applicable sur la plage 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, sous réserve d'une validation plus complète (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, etc...) sur cet intervalle.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Elle est couramment utilisée en France à l'heure actuelle et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire

16.4.2.1 Méthode 5 : Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS

Principe :

Les vapeurs de mercure sont collectées par pompage actif d'un volume d'air connu au travers d'un tube à adsorption contenant des diatomées poreuses recouvertes d'or. Le tube est précédé d'un filtre en fibre de quartz pour piéger les particules (y compris le mercure particulaire) et éviter qu'elles n'obstruent le tube. Au laboratoire, le tube est installé dans une unité de purification composée de deux fours séparés par un laveur de gaz et d'un filtre à charbon actif. Ce système permet de séparer le mercure vapeur d'autres composés volatiles organiques susceptibles d'avoir été échantillonnés avec le mercure. Les vapeurs de mercure sont ensuite analysées par spectrométrie atomique (absorption ou fluorescence).

Cette méthode est décrite dans le protocole ISO 20552:2007, qui présente la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme EN 482 : 2006, à l'exception de l'incertitude élargie.

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure n'est pas renseignée directement. Cependant, en tenant compte de la limite de quantification (0,01 ng) et de la capacité des tubes (2,25 µg), cette méthode semble donc applicable sur la plage 0,1 à 2 fois la VLEP-8h à un débit de 0,1 L.min⁻¹ (soit 0,1 à 1,92 µg de mercure)

Incertitudes:

Fidélité analytique ou CV (AAS) : 0,6%

Biais : -2 %

Ces valeurs ont été déterminées dans le cadre d'une étude japonaise (en japonais) pour un tube contenant 80 mg de diatomées et pour des teneurs en mercure comprises entre 0,05 à 0,2 µg équivalent à :

- 33 à 133 µg.m⁻³ (débit de 0,1 L.min⁻¹ et prélèvement de 15 min)
- 3 à 13 µg.m⁻³ (débit de 1 L.min⁻¹ et prélèvement de 15 min)
- 1 à 4 µg.m⁻³ (débit de 0,1 L.min⁻¹ et prélèvement de 8h)
- 0,1 à 0,4 µg.m⁻³ (débit de 1 L.min⁻¹ et prélèvement de 8h)

Limite de détection (AAS) :

0,003 ng (tube 80 mg), soit 0,0006 µg.m⁻³ pour un volume d'air de 5 L (prélèvement de 5 min ou 50 min pour un débit de 1 ou 0,1 L.min⁻¹ respectivement)

Limite de quantification (AAS):

0,01 ng (tube 80 mg), soit 0,002 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un volume d'air de 5 L (prélèvement de 5 min ou 50 min pour un débit de 1 ou 0,1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement)

Taux de récupération :

Le taux de récupération (estimé à partir de la valeur du biais) est 98% et a été déterminé pour un tube contenant 80 mg de diatomées dorées et pour des teneurs en mercure comprises entre 0,05 et 0,2 μg .

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

Capacité : 2,25 μg Hg,

Volume de claquage : 45 L

Ces valeurs ont été déterminées à partir de l'absence de claquage (< 1%) dans les conditions suivantes : concentration en mercure de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, prélèvement de 1,5h à un débit de 0,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, température de 20°C, Humidité Relative de 50%.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

- Le chlore peut réagir avec les vapeurs de Hg pour former Hg particulaire → tube non utilisable
- Interférences positives avec vapeurs Hg organique
- AAS: Composés de longueur d'onde d'absorption de 253,7 nm tels que hexane, benzène, toluène, acétone, CCl_4 , alcool isopropylique, ..., pouvant être piégés par les diatomées dorées. Cependant, la méthode de purification des échantillons avant analyse par la méthode de la double amalgamation de double amalgame permet d'éliminer la plupart des interférences dues à la présence de ces COV.

Étude de conservation de l'échantillon

6 mois

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5xVLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La directive européenne ne fixe pas de VLCT-15 min. Pour mémoire, le CES recommande que les niveaux d'exposition ne dépassent néanmoins pas la valeur de 5 fois la VLEP-8h sur 15 min, c'est-à-dire 0,1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ sur 15 min.

En considérant un volume d'air de 1,5 L (prélèvement de 15 min à 0,1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), l'intervalle 0,5 à 2 fois le seuil court terme est de 0,075 à 0,3 μg . Cette plage est comprise entre les limites de quantification de la méthode (0,01 ng par AAS) et la capacité des tubes (2,25 μg). Idem pour un volume d'air de 15 L (prélèvement de 15 min à 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), pour lequel l'intervalle 0,5 à 2 fois le seuil court terme est de 0,75 à 3 μg .

La méthode semble donc applicable sur la plage 0,5 à 2 fois le seuil court terme de 5xVLEP-8h, sous réserve d'une validation plus complète (incertitude, taux de récupération, efficacité de désorption, etc...) sur cet intervalle.

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

L'étendue de mesure, les limites de quantification et la capacité du tube sont suffisantes pour permettre d'utiliser cette méthode à des fins de comparaison à la VLEP européenne. Néanmoins certaines données de validation (incertitudes élargies notamment) doivent être déterminées au moins sur l'intervalle 0,1 – 2 VLEP-8h dans des conditions données (débit de prélèvement).

En cas de diminution notable de la VLEP-8h, cette méthode, de part sa sensibilité (facteur 4000 par rapport aux autres) serait encore applicable.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Elle est simple à utiliser, non invasive. Les tubes sont disponibles dans le commerce ou peuvent être fabriqués. La méthode d'analyse nécessite cependant une unité de purification par double amalgamation.

16.4.3 Méthodes classées en catégorie 2

16.4.3.1 Méthode 2 : Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS

La méthode de prélèvement passif, basée sur le piégeage des vapeurs de mercure sur badge d'hopcalite (800 mg), suivi d'une minéralisation en milieu $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ et analyse par CVAAS ou CVAFS, ne convient pas pour mesurer l'exposition professionnelle au mercure aux fins de comparaison avec une VLEP-8h de $0,02 \text{ mg.m}^{-3}$: la limite de quantification indiquée est trop élevée même en prélevant 8h ($0,040 \mu\text{g}$, soit $0,004 \text{ mg.m}^{-3}$ pour un volume d'air 9,6 L à un débit de 20 mL.min^{-1}). En se basant cependant sur les résultats obtenus sur le même support (hopcalite) dans la méthode 1, il apparaît que l'analyse par CVAFS permet de gagner un facteur 4 sur la limite de quantification. Il n'y a cependant aucune donnée de validation permettant d'étayer cette hypothèse.

Cette technique ne pourra pas être utilisée non plus pour des contrôles d'exposition de courtes durées (seuil court terme correspondant à 5 fois la VLEP-8h sur 15 min).

Cette méthode est décrite dans le protocole NF ISO 17733:2005 qui présente la plupart des éléments de validation disponibles.

Elle est simple à utiliser, non invasive et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

16.4.3.2 Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption – analyse CVAAS

Le prélèvement est effectué par pompage au travers d'un tube à adsorption (L = 200 mm, Diamètre interne = 8 mm) rempli de charbon actif, à un débit de $0,5$ à 1 L.min^{-1} (prélèvement de vapeurs de mercure uniquement). Le mercure est désorbé à 500°C sous courant d'azote et les vapeurs sont piégées dans un barboteur contenant un mélange $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$. Le mercure en solution est transformé en mercure vapeur par réduction dans du chlorure stanneux (génération de vapeur froide). Cette vapeur est ensuite analysée par spectrométrie d'absorption atomique.

Cette technique permet le prélèvement de mercure organique et inorganique. Cependant, aucune donnée de validation n'est disponible. Cette méthode est décrite dans le protocole MétroPol 024.

16.4.3.3 Méthode 4 : Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS

Le prélèvement est effectué par pompage au travers d'une membrane en esters mixtes de cellulose (MEC), de porosité 0,8µm, montée dans cassette fermée (prélèvement du mercure particulaire uniquement), à un débit de 2 L.min⁻¹. La membrane et les particules de mercure sont mises en solution dans un mélange HNO₃-H₂SO₄, auquel est ajouté un mélange KMnO₄-NH₂OH.HCl. Le mercure en solution est transformé en mercure vapeur par réduction dans du chlorure stanneux (génération de vapeur froide). Cette vapeur est ensuite analysée par spectrométrie d'absorption atomique.

Les limites de quantification de cette méthode sont satisfaisantes (0,002 mg.m⁻³ pour un volume de 10 L équivalent à un prélèvement de 5 min à 2 L.min⁻¹) pour une comparaison avec une VLEP-8h de 0,02 mg.m⁻³. Cependant, l'absence de nombreuses données de validation ajoutée au fait que cette méthode ne permet le prélèvement que du mercure particulaire justifie le classement de cette méthode en catégorie 2.

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA ID 145.

16.5 Conclusions et recommandations

La méthode active par pompage, basée sur le piégeage du mercure et des composés inorganiques divalents du mercure sur filtre en fibre de quartz (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption rempli d'Hopcalite (Hg vapeur) et analyse après mise en solution par génération de vapeur froide et spectrométrie atomique (absorption ou fluorescence) et la méthode de prélèvement actif, basée sur le piégeage par amalgamation des vapeurs de mercure sur un tube d'adsorption contenant des diatomées traitées à l'or, suivie d'une purification par désorption thermique et amalgamation et analyse par AAS ou AFS, conviennent pour mesurer l'exposition professionnelle au mercure et aux composés inorganiques divalents du mercure aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

Ces méthodes peuvent être utilisées en cas de diminution notable de la VLEP-8h et pourraient également être utilisées pour des contrôles d'exposition de courtes durées en référence à une éventuelle VLCT.

Ces méthodes se déclinent essentiellement au travers des protocoles NF ISO 17733:2005 ou MDHS 16/2 pour la première, et le protocole ISO 20552 pour la seconde. Ces protocoles présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS	NF ISO 17733 : 2005 MDHS 16/2 : 2002
Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS	ISO 20552 : 2007

La méthode de prélèvement sur tube rempli d'hopcalite est couramment utilisée en France à l'heure actuelle et ne nécessite qu'un matériel aisément accessible en laboratoire. La méthode de prélèvement sur tube contenant des diatomées est peu utilisée en France et la méthode d'analyse associée nécessite une unité de purification par double amalgamation.

Le tableau ci-dessous liste les avantages et inconvénients des deux méthodes recommandées :

	Méthode	
	Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS	Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> - Méthode validée selon EN482 pour les incertitudes - Permet de prélever particules et vapeurs 	Méthode d'analyse sensible
Inconvénients		<ul style="list-style-type: none"> - Vapeurs uniquement - Interférences Hg organique - nécessite une unité de purification par double amalgamation

17 Acide sulfurique (brouillard)

17.1 Informations générales

17.1.1 Identification de la substance

Nom :	Acide sulfurique
Synonymes :	Sulfate d'hydrogène
N° CAS :	7664-93-9
N° EINECS :	231-639-5
Formule brute :	H ₂ SO ₄
Forme physique, aspect :	L'acide sulfurique pur est un liquide huileux incolore, inodore, hygroscopique qui se colore en jaune brun en présence d'impureté.

(Source fiche toxicologique de l'INRS FT30, édition 2010)

17.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	98,08
Point d'ébullition :	290°C (acide à 100%)
Point de fusion :	10,5°C (acide à 100%)
Tension de vapeur :	< 0,001 hPa (20°C) ; 0,004 hPa (50°C) ; 1,3 hPa (145,8°C)
Densité relative (eau = 1) :	1,830 à 20°C (acide à 100%)
Facteurs de conversion :	1 ppm = 4,08 mg.m ⁻³ à 20°C et 101,3 kPa
Solubilité :	Miscible à l'eau (dissolution dans l'eau fortement exothermique).

(Source : fiche toxicologique de l'INRS FT30, édition 2010)

17.2 VLEP existantes

17.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 10 mai 1984 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h = 1 mg.m⁻³
- VLCT-15 min = 3 mg.m⁻³
- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

17.2.2 VLEP européennes

Les valeurs établies dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 0,05 mg.m⁻³ pour la fraction thoracique
- STEL - 15min = non déterminée
- Notation peau : non retenue

17.3 Utilisations professionnelles

L'acide sulfurique est un intermédiaire de base pour la fabrication de nombreux produits chimiques : d'acide phosphorique, engrais, explosifs, alcools, sulfates minéraux, détergents... On le trouve dans les industries du pétrole, du papier, textiles, pharmaceutiques, le traitement des métaux (lessivage, décapage, traitement électrolytique...), les batteries. Il est utilisé comme agent déshydratant et également couramment utilisé comme agent chimique dans les laboratoires.

(Sources : fiche toxicologique de l'INRS FT30, édition 2010)

17.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'acide sulfurique (brouillard) dans l'air des lieux de travail

17.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Quatre méthodes de mesure de l'exposition professionnelle à l'acide sulfurique ont été recensées ; plusieurs protocoles en découlent et diffèrent par l'intégration de quelques évolutions techniques lors de l'analyse :

- Méthode 1 : Prélèvement actif par pompage sur filtre(s) en fibres de quartz (ou PVC, ou membrane MCE) – désorption avec solution NaHCO₃/Na₂CO₃ – analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique
- Méthode 2 : Prélèvement actif par barbotage dans une solution de NaHCO₃/Na₂CO₃ – analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique
- Méthode 3 : Prélèvement actif par pompage sur tube de gel de silice avec filtre en fibres de verre - désorption avec solution NaHCO₃/Na₂CO₃ – analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique
- Méthode 4 : Prélèvement actif par pompage sur membrane PVC ou PTFE + filtre fibre de quartz imprégné KOH 10% - désorption avec isopropanol avec reprise H₂O – analyse par chromatographie ionique avec ou sans membrane de surpression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire

Le tableau suivant présente les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes. Il est à noter que la technique analytique mise en œuvre dans toutes ces méthodes est identique (chromatographie ionique avec détection conductimétrique) ; ces méthodes ne diffèrent que par leur système de prélèvement et leur mode de désorption.

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'acide sulfurique (brouillard) dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires
1	Prélèvement actif par pompage sur filtre(s) en fibres de quartz (ou PVC, ou membrane MCE) – désorption avec solution NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ – analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique	BGI 505-68 : 2001 INSHT MTA/MA-060/A05 : 2005 OSHA ID 113 : ? BGIA 6173 : 2007 (remplace BGIA 8580 meth 1 et 2) NF ISO 21438-1 : 2008
2	Prélèvement actif par barbotage dans une solution de NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ – analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique	BGI 505-71 : 2004 BGIA 8580 meth 4 : 2007
3	Prélèvement actif par pompage sur tube de gel de silice avec filtre en fibres de verre - désorption avec solution NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ – analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique	MTA/MA-019/A90 : 1990 NIOSH 7903, issue 2 : 1994 OSHA ID 165SG : 1985
4	<p>Prélèvement actif par pompage sur membrane PTFE (préfiltre) + 2 filtres fibres de quartz imprégné carbonate de sodium - H₂O</p> <p>ou</p> <p>Prélèvement actif par pompage sur membrane PVC ou PTFE (préfiltre) + filtre fibre de quartz imprégné KOH 10% - désorption du préfiltre avec isopropanol avec reprise H₂O.</p> <p>-</p> <p>Analyse par chromatographie ionique avec ou sans membrane de surpression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire</p> <p><i>Remarque :</i> <i>Compte tenu de sa faible tension de vapeur, H₂SO₄ n'est présent dans l'air des lieux de travail que sous forme d'aérosols liquides (brouillard) et est donc collecté par le préfiltre. L'utilisation d'un préfiltre suivi d'un filtre imprégné KOH 10% permet de différencier l'acide sulfurique (prélevé sur le préfiltre) de ses sels (prélevés sur le filtre imprégné). Le préfiltre est désorbé avec 10 mL d'isopropanol avec reprise H₂O. Le filtre de quartz imprégné de KOH est désorbé avec H₂O₂ pour dosage de l'anhydride sulfureux (sulfates).</i></p>	INRS Metropol 009 : 2010

Il est à noter qu'aucune des méthodes recensées ne permet de prélever la fraction thoracique de l'aérosol :

- Les méthodes 1 et 4 permettent de prélever la fraction inhalable
- La fraction prélevée avec les méthodes 2 et 3 est indéterminée.

De ce fait, aucune méthode de prélèvement recensée ne convient pour la mesure à des fins de comparaison avec la VLEP-8h établie par la directive européenne 2009/161/UE.

17.4.2 Discussion des méthodes de mesure

D'un point de vue analytique, les limites de détection de chacune des méthodes ont été recensées. Elles sont présentées dans le tableau 2.

Les limites de quantification les plus faibles relevées sont de 0,002 mg.m⁻³ et 0,003 mg.m⁻³. Elles correspondent aux méthodes 2 et 3. Ces limites de quantification sont inférieures à 0,1 fois la VLEP-8h, mais la fraction d'aérosols prélevée avec ces méthodes est indéterminée.

La limite de quantification déterminée dans les conditions décrites par le protocole INRS Metropol 009 (méthode 4) est de 0,024 mg.m⁻³ (estimée comme étant 3 fois la limite de détection mentionnée dans le protocole). Elle est supérieure à 0,1 fois la VLEP-8h. De ce fait, elle ne répond pas à une exigence de la norme NF EN 482 :2006.

Il serait vraisemblablement possible d'atteindre le dixième de la VLEP-8h en modifiant les paramètres analytiques (diminution du volume de solution de désorption) et de prélèvement (volume d'air prélevé plus important : prélèvement pendant 8h au lieu de 4h à 2 L.min⁻¹). Néanmoins ces modifications doivent faire l'objet d'une validation complète.

Il est de même avec la limite de quantification relative à la méthode 1. En prélevant un volume d'air plus important (c'est-à-dire en augmentant la durée de prélèvement à 8h) il devrait être possible d'atteindre le dixième de la VLEP-8h. Néanmoins ces modifications doivent faire l'objet d'une validation complète.

Il est à noter qu'il existe dans le commerce des échantillonneurs permettant de prélever la fraction thoracique de l'aérosol et utilisant comme support de prélèvement des filtres.

Il serait donc possible d'envisager une méthode de mesure de la fraction thoracique mettant en œuvre les filtres, techniques de désorption et analytiques décrits par les méthodes 1 et 4.

Tableau 16 : Tableau récapitulatif des limites de quantification des méthodes de mesure de l'acide sulfurique dans l'air des lieux de travail et des durées de prélèvement associées.

N° méthode	Système de prélèvement	Préparation échantillon	Technique d'analyse	Protocoles similaires	Limites de quantification	durée de prélèvement
1	filtre en fibre de quartz ou PVC ou membrane MCE, cassette 37 mm (2 ou 3 pièces)	Désorption solution NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	Chromatographie ionique, détecteur conductimétrique	BGI 505-68 : 2001	0,01 mg.m ⁻³ pour 420 L d'air prélevé	2h
				MTA:MA-060/A05 : 2005	0,05 mg.m ⁻³ pour 200L d'air prélevé	100 min
				OSHA ID 113 : ?	0,01 mg.m ⁻³ pour 480 L d'air prélevé	4h
				BGIA 6173 : 2007 (remplace BGIA 8580 meth 1 et 2)	0,01 mg.m ⁻³ pour 420 L d'air prélevé	2h
2	barbotage dans solution NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	Injection directe de la solution de barbotage	Chromatographie ionique, détecteur conductimétrique	NF ISO 21438-1 : 2008	0,01 mg.m ⁻³ pour 420 L d'air prélevé	4h
				BGI 505-71 : 2004	0,002 mg.m ⁻³ pour 560 L d'air prélevé	8h
3	tube de gel de silice avec filtre en fibre de verre	Désorption solution NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃	Chromatographie ionique avec ou sans membrane de surpression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire	BGIA 8580 meth 4 : 2007	0,04 mg.m ⁻³ pour 140 L d'air prélevé	2h
				MTA/MA-019/A90 : 1990	0,01 mg.m ⁻³ pour 50 L d'air prélevé	4h
				NIOSH 7903, issue 2 : 1994	0,03 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé	8h
4	membrane PVC ou PTFE + filtre fibre de quartz imprégné KOH 10%	Désorption isopropanol, reprise H ₂ O	Chromatographie ionique avec ou sans membrane de surpression, détecteur conductimétrique ou électrophorèse capillaire	OSHA ID 165SG : 1985	0,003 mg.m ⁻³ pour 96 L d'air prélevé	8h
				INRS Metropol 009 : 2010	0,024 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé (estimée à partir de la LD de 0,008 mg.m ⁻³)	2h

17.5 Conclusions et recommandations

Aucune méthode de mesure recensée ne permet de prélever la fraction thoracique de l'aérosol, et de ce fait ne convient pour la mesure des concentrations pour le suivi de la VLEP-8h établie par la directive européenne 2009/161/UE.

Les limites de quantification des méthodes analytiques mettant en œuvre un prélèvement de la fraction inhalable, déterminées dans les conditions de prélèvement et d'analyse décrites par les protocoles, ne permettent pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h.

Toutefois, en modifiant les paramètres analytiques (réduction du volume de la solution de désorption) et les paramètres de prélèvement (prélèvement de 8h au lieu de 4h), il devrait être possible d'atteindre une limite de quantification correspondant au dixième de la VLEP-8h.

Par ailleurs, il est à noter qu'il existe dans le commerce des échantillonneurs individuels permettant de prélever la fraction thoracique.

Il semble donc possible d'envisager une méthode de mesure de la fraction thoracique mettant en œuvre les filtres, techniques de désorption et analytiques décrits par les méthodes 1 et 4, sous réserve d'apporter un certain nombre de modifications des paramètres de prélèvement et analytiques. Il sera impératif d'évaluer les performances des méthodes ainsi modifiées.

Le groupe recommande donc la mise au point et la validation d'une méthode de mesure permettant de prélever la fraction thoracique de l'aérosol d'acide sulfurique.

18 Sulfure d'hydrogène

18.1 Informations générales

18.1.1 Identification de la substance

Nom :	sulfure d'hydrogène
Synonymes :	Hydrogène sulfuré
N° CAS :	7783-06-4
N° EINECS :	231-977-3
Formule brute :	H ₂ S
Forme physique, aspect :	Gaz

(Source : Fiche toxicologique n°32 de l'INRS – 2009)

18.1.2 Propriétés physico-chimiques

Poids moléculaire :	34,08
Point d'ébullition :	– 60 °C
Tension de vapeur :	1780 kPa à 20 °C
Densité :	(air = 1) : 1,19
Facteurs de conversion :	à 20 °C et 101 kPa : 1 ppm = 1,42 mg.m ⁻³

(Source : Fiche toxicologique n°32 de l'INRS – 2009)

18.2 VLEP existantes

18.2.1 VLEP françaises

La circulaire du 12 janvier 1995 modifiant et complétant la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'air des lieux de travail établit les valeurs limites suivantes :

- VLEP-8h : 7 mg.m⁻³ (5 ppm)
- VLCT : 14 mg.m⁻³ (10 ppm)
- Notation peau : non retenue

Ces valeurs sont indicatives non réglementaires.

18.2.2 VLEP européennes

Les valeurs proposées dans la directive européenne 2009/161/UE sont les suivantes :

- TWA-8h = 7 mg.m⁻³ (5 ppm)
- STEL - 15min = 14 mg.m⁻³ (10 ppm)
- Notation peau : non retenue

18.3 Utilisations professionnelles

Le sulfure d'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique pour la fabrication d'acide sulfurique, de sulfures inorganiques (en particulier le sulfure et l'hydrogénosulfure de sodium), de composés organiques sulfurés tels que des thiols et des additifs pour lubrifiants.

Il sert également pour la production d'eau lourde dans l'industrie nucléaire et en métallurgie pour l'élimination, sous forme de sulfures, des impuretés présentes dans certains minerais.

Les sources naturelles de sulfure d'hydrogène sont variées ; il est notamment présent dans le charbon, le pétrole et le gaz naturel et se forme par fermentation anaérobie des substances organiques les plus diverses.

En dehors des utilisations de ce gaz, il existe de nombreuses circonstances au cours desquelles les travailleurs peuvent être exposés, en particulier les suivantes :

- captage et épuration du gaz naturel ;
- raffinage et cracking de pétroles riches en soufre ;
- vulcanisation du caoutchouc ;
- fabrication de la viscosse ;
- tanneries ;
- travaux dans les fosses d'aisance, les égouts et les stations d'épuration, en particulier lors de traitements en milieu acide

[Source : Fiche toxicologique n°32 de l'INRS – 2009]

- - Papeterie
- - Travaux d'enlèvement de certaines algues vertes en décomposition

18.4 Présentation et discussion des méthodes de mesure du sulfure d'hydrogène dans l'air des lieux de travail

18.4.1 Recensement et classement des méthodes de mesure

Six types de méthodes de mesure de l'exposition professionnelle au sulfure d'hydrogène ont été recensés :

- Méthode 1 : Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium - Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique - Analyse par spectrophotométrie visible.
- Méthode 2 : Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5% - Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène - Analyse par chromatographie ionique.

- Méthode 3 : Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivi d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif - Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30% - Analyse par chromatographie ionique.
- Méthode 4 : Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent - Désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – Analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure
- Méthode 5 : Utilisation d'un détecteur de gaz portatif avec cellule électrochimique à trois électrodes
- Méthode 6 : Utilisation d'un détecteur de gaz portatif avec capteur semi-conducteurs

Ces méthodes sont classées en deux catégories en fonction de leur conformité aux exigences de performance de l'EN 482 :2006, et de leur niveau de validation :

- Catégorie 1 : méthodes reconnues et validées (l'ensemble ou la majorité des critères est satisfait)
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères de validation ne sont pas précisés dans la méthode, ou pas suffisamment explicités).

Le tableau suivant présente le classement de ces méthodes en deux catégories ainsi que les protocoles de mesures similaires mettant en œuvre ces méthodes.

L'ensemble des méthodes est décrit en détail en annexe 2.

Dans les paragraphes suivants, les méthodes classées en catégorie 1 font l'objet d'une évaluation détaillée de leur qualité et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT). Cette évaluation est basée notamment sur les critères mentionnés en annexe 3.

Le classement en catégorie 2 des autres méthodes est explicité.

Tableau 17 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du sulfure d'hydrogène dans l'air des lieux de travail et protocoles similaires associés

N°	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie
1	Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible.	INRS Metropol 014 : 2004	2
2	Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%. Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène. Analyse par chromatographie ionique.	OSHA 1008 : 2006	1
3	Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivie d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%. Analyse par chromatographie ionique.	NIOSH 6013, issue 1 : 1994	1
4	Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent, désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure	OSHA ID 141 : 1983	2
5	Utilisation d'un détecteur de gaz portatif avec cellule électrochimique à trois électrodes	Article de la revue mesures, n° 815, mai 2009, p.31 à 33 ¹⁷	2
1	Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible.	INRS Metropol 014 : 2004	2

¹⁷ Mesures. n°815. Mai 2009. Détecteurs de gaz toxiques H₂S - Quatorze détecteurs d'hydrogène sulfuré passés au banc d'essai. En ligne : <http://www.mesures.com/archives/815-Detecteur-gaz-H2S.pdf> (dernière consultation : 01/02/2011)

18.4.2 Méthodes classées en catégorie 1

18.4.2.1 Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%. Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène. Analyse par chromatographie ionique (Méthode 2)

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA 1008.

Étendue de mesure :

L'étendue de mesure a été validée sur la plage 7 à 55 mg.m⁻³.

La plage de concentration correspondant à 0,1 à 1* VLEP-8h (soit 0,7 à 7 mg.m⁻³) n'a pas été validée. Néanmoins, la limite de quantification de la méthode correspond à 0,1 * VLEP-8h.

La méthode devrait donc pouvoir être validée sur l'intervalle 0,1 à 1 * VLEP-8h.

La plage de concentration 0,5 à 2* VLCT-15 min a été validée.

Incertitudes:

La fidélité élargie (intervalle de confiance 95%) est de 9,94%. Elle a été déterminée à partir des essais de conservation des échantillons prélevés en atmosphère contrôlée ([H₂S] = 28mg.m⁻³)

Limite de détection

La limite de détection est de 7,48 µg de H₂S par échantillon ce qui correspond à :

- 0,623 mg.m⁻³ pour 12L d'air prélevé (volume recommandé pour comparaison à la VLEP-8h)
- 0,997 mg.m⁻³ pour 15L d'air prélevé (volume recommandé pour comparaison à la VLCT-15min)

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 8,69 µg de H₂S par échantillon soit :

- 0,724 mg.m⁻³ pour 12 L d'air (volume recommandé pour comparaison à la VLEP-8h)
- 1,16 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (volume recommandé pour le suivi d'une VLCT-15min)

Efficacité de désorption :

L'efficacité moyenne de désorption a été déterminée par dopage sur la plage de concentration comprise entre la limite de quantification (soit 0,623 mg.m⁻³ pour 12 L d'air prélevé) et 55 mg.m⁻³. Elle est de 95,1%.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

Le volume de claquage du support a été estimé à partir de prélèvements réalisés en atmosphère contrôlée ([H₂S] = 28,1 mg.m⁻³, HR = 80% et T = 21°C) à un débit de 0,05 L.min⁻¹.

Aucun claquage n'a été observé, même après 450 min de prélèvement. Dans ces conditions, le volume de claquage est supérieur à 22,1L.

D'autres essais ont été réalisés en atmosphère contrôlée dans les conditions de prélèvement recommandées pour le suivi d'une VLCT : $[H_2S] = 64,9 \text{ mg.m}^{-3}$, HR = 81%, T = 21°C, prélèvement de 15 min à $0,5 \text{ L.min}^{-1}$.

Il n'a pas été observé de claquage dans ces conditions (2 échantillons sur 3, et un claquage de 1,2% pour le 3ème échantillon). Le volume de claquage est donc supérieur à 7,5 L dans ces conditions.

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

Des interférences sont possibles avec d'autres sulfures.

Différentes études visant à évaluer les interférences possibles de SO_2 , oxysulfure de carbone, méthylmercaptopan, éthanethiol, 1-butanethiol, thiophénol, CS_2 et ozone ont été réalisées.

Les études ont été réalisées à l'aide de prélèvement en atmosphère contrôlées (atmosphère contenant H_2S et SO_2 , préexposition O_3 avant exposition H_2S) ou en injectant directement une quantité connue de composé interférent en amont de l'échantillonneur (COS, méthylmercaptopan, éthanethiol, 1-butanethiol, thiophénol, CS_2).

Ces études mettent en évidence une interférence positive du SO_2 et montrent que les autres composés n'interfèrent pas. L'utilisation du filtre en fibre de verre imprégné de carbonate de sodium et glycérol permet de limiter l'interférence du dioxyde de soufre.

Etude de conservation de l'échantillon

Les échantillons sont stables 17 jours à température ambiante : les taux de récupération d'échantillons prélevés en atmosphère contrôlée ($[H_2S] = 28,1 \text{ mg.m}^{-3}$, HR = 80%) et conservés 17 jours à 21°C sont supérieurs à 96,6 %.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à 5*VLEP-8h avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est adaptée pour le suivi de la VLCT de 14 mg.m^{-3}

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

En cas de diminution notable de la VLEP-8h, cette méthode devra faire l'objet d'une réévaluation de son applicabilité et des données de validations.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse.

18.4.2.1 Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivi d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%. Analyse par chromatographie ionique. (Méthode 3)

Cette méthode est décrite par le protocole NIOSH 6013.

Étendue de mesure :

La méthode est applicable sur une plage de 17 à 200µg de H₂S par échantillon, soit :

- 0,9 à 20 mg.m⁻³ pour 20 L prélevés ou 0,43 à 5 mg.m⁻³ pour 40L d'air prélevé (volume maximum recommandé).
- 1,13 et 13,3 mg.m⁻³ pour 15 L prélevés (15min à 1 L.min⁻¹)

Elle a été validée sur la plage 1,4 à 22 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé (voir incertitudes).

Incertitudes:

Les données d'incertitudes suivantes ont été déterminées sur la plage correspondant à 1,4 à 22 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé :

- Fidélité globale = 11,6%
- biais = -0,17%

(étude non détaillée)

Limite de détection

Les limites de détection sont les suivantes :

- 11 µg de H₂S par échantillon, soit 0,28 mg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé (volume maximum recommandé pour le suivi de la VLEP-8h)
- 11 µg de H₂S par échantillon, soit 0,73 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (volume recommandé pour le suivi de la VLCT-15min)

(étude non détaillée)

Limite de quantification :

Les limites de quantification sont les suivantes :

- 17 µg de H₂S par échantillon, soit 0,43 mg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé (volume maximum recommandé pour le suivi de la VLEP-8h)
- 17 µg de H₂S par échantillon, soit 1,13 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (volume recommandé pour le suivi de la VLCT-15min)

(étude non détaillée)

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption n'est pas mentionnée. Le protocole précise simplement un taux de récupération de 97,2 % déterminé après stockage 1 jour à température ambiante et de 98,9 % après stockage 1 jour au réfrigérateur.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

Le volume de claquage a été évalué avec des prélèvements effectués en atmosphère contrôlée ($[H_2S] = 28,4 \text{ mg.m}^{-3}$, HR = 20% ou 80%) :

- HR 20% : $V_c = 21L$ soit $588 \mu\text{g}$ de H_2S (ce qui correspond à $42L$ à $2^*VLEP-8h$ (14 mg.m^{-3}))
- HR 80% : $V_c = 84L$ soit $2352 \mu\text{g}$ de H_2S (ce qui correspond à $168 L$ à $2^*VLEP-8h$ (14 mg.m^{-3}))

Sélectivité de la méthode : nature et influence des interférents

Le protocole précise que SO_2 est un interférent et que le méthylmercaptan et l'éthylmercaptan n'interfèrent pas.

Etude de conservation de l'échantillon

Le protocole précise que les échantillons sont stables au moins 30 jours à 25°C (étude non détaillée).

Un taux de récupération de 97,2 % déterminé après stockage 1 jour à température ambiante et de 98,9 % après stockage 1 jour au réfrigérateur.

Capacité de la méthode pour le suivi d'une VLCT (valeur limite court terme généralement 15 min) (même en l'absence de ce type de valeur limite : dans ce cas on fera l'hypothèse d'une valeur limite égale à $5^*VLEP-8h$ avec un prélèvement sur 15 min).

La méthode est adaptée pour le suivi de la VLCT de 14 mg.m^{-3}

Adaptabilité des conditions de prélèvement et d'analyse en cas d'une baisse significative de la VLEP-8h.

En cas de diminution notable de la VLEP-8h, cette méthode devra faire l'objet d'une réévaluation de son applicabilité et des données de validations.

Facilité de mise en œuvre (coût, matériel nécessaire...)

La méthode utilise des matériels et des techniques courantes de laboratoire. Elle est basée sur l'adsorption sur support charbon actif. Certains lots de charbon actif, selon le protocole NIOSH 6013, peuvent contenir un "bruit de fond" excessivement important en sulfures. Le protocole précise également que l'efficacité de désorption de certains lots de charbon actif est faible. Il est à noter que le protocole date de 1994 et que, depuis, les charbons actifs utilisés pour réaliser els prélèvements d'air sont de meilleure qualité. Néanmoins, il est nécessaire de vérifier impérativement chaque lot avant utilisation.

18.4.3 Méthodes classées en catégorie 2

18.4.3.1 Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible (Méthode 1)

Cette méthode est décrite par le protocole INRS Metropol 014.

L'étendue de mesure semble validée sur la plage 0,3 à 2 fois la VLEP-8h et 0,5 à 2 fois la VLCT (voir capacité de piégeage et étude de conservation).

Néanmoins, les incertitudes de mesures sur ces plages de concentration n'ont pas été déterminées ; la limite de détection, la limite de quantification et l'efficacité de désorption ne sont pas mentionnées.

Le protocole Metropol 014 mentionne que des interférences sont possibles avec d'autres sulfures, mais ne précise pas lesquelles ni dans quelle mesure.

Capacité de piégeage et/ou volume de claquage

La capacité de piégeage est d'environ 280 µg d'H₂S pour un filtre, ce qui correspond à une capacité d'environ 500 µg pour le dispositif de prélèvement complet. Cette capacité correspond à :

- 42 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 12 L (recommandé pour le suivi de la VLEP-8h)
- 333 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1,5 L (15 min à 0,1 L.min⁻¹)
- 33 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 15 L (15 min à 1 L.min⁻¹)

La capacité de piégeage est donc suffisante pour prélever des échantillons correspondant à 2*VLEP-8h ou 2*VLCT-15min.

Etude de conservation de l'échantillon

Des taux de récupération de 90% et 97 % ont été déterminés pour des quantités de 23,8 et 178,5 µg de H₂S (gaz étalon) injecté directement à l'entrée de la cassette après stockage des filtres pendant 24 jours à l'abri de la lumière.

Ces quantités correspondent à :

- 1,98 et 14,9 mg.m⁻³ soit environ 0,3 fois et 2 fois la VLEP-8h, pour un prélèvement d'air de 12 L
- 1,59 et 11,9 mg.m⁻³ soit environ 0,1 fois et 0,85 fois la VLCT pour un prélèvement d'air de 15 L (15 min à 1 L.min⁻¹)
- 0,99 et 7,44 mg.m⁻³ soit environ 0,1 fois et 1 fois la VLEP-8h, pour un prélèvement de 24 L

18.4.3.2 Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent, désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure (Méthode 4)

La capacité du support est faible (0,23 mg de H₂S) afin de ne pas saturer le support, les prélèvements ne doivent pas excéder 1h pour le contrôle de la VLEP-8h.

Un autre inconvénient de cette méthode est l'interférence possible d'autres composés inorganiques soufrés.

18.4.3.3 Utilisation d'un détecteur de gaz portatif avec cellule électrochimique à trois électrodes - Utilisation d'un détecteur de gaz portatif avec capteur à semi-conducteur (Méthodes 5 et 6)

Ces méthodes ne diffèrent que par la technologie du détecteur.

Une campagne d'essais sur des détecteurs de H₂S à poste fixe, a été réalisée en 2007/2008 en partenariat entre le MEEDDAT, l'INERIS et l'EXERA. Ces essais ont concerné onze détecteurs de H₂S avec cellule électrochimique à trois électrodes et trois détecteurs de H₂S avec capteur à semi-conducteur. Ces détecteurs ont été fournis par huit fournisseurs différents.

Le protocole d'essai a été établi par l'INERIS.

Les principaux résultats de cette étude sont présentés dans un article de la revue mesures¹⁸ :

- 44 % des résultats ne sont pas conformes aux données du constructeur.
- Les capteurs sont peu spécifiques, puisque selon le capteur testé, on constate des interférences importantes avec le méthylmercaptan, le méthanol, le SO₂, le NO, le CO.
- La courbe de réponse est non juste et non linéaire pour trois capteurs (gaz d'essai à 2, 8, 12 et 18 ppm).
- En cas de dépassement de moins de dix pour cent des conditions maximales préconisées par le constructeur, la réponse se dégrade rapidement et le détecteur peut tomber en panne.
- Le temps de réponse est très variable, variant d'un facteur supérieur à dix (entre 8 et 82 secondes pour un gaz d'essai à 12 ppm).
- Après six mois d'essai, onze des quatorze détecteurs testés sont devenus moins réactifs.
- On constate un phénomène d'endormissement : des détecteurs non soumis à H₂S pendant un mois ne répondent plus.
- Des détecteurs sont très influencés par les variations de la température entre -10 et 50 °C, d'autres ne le sont pas.
- Tous les capteurs testés sont fortement influencés par des variations de l'humidité relative.
- Tous les capteurs sont influencés par une dépression.
- Tous les capteurs montrent une altération des performances en cas d'utilisation prolongée.

Ces détecteurs sont plus adaptés à la détection de niveaux de danger dans l'air des locaux de travail qu'à la mesure de polluants en vue de comparaison avec les VLEP.

18.5 Conclusions et recommandations

Des méthodes de mesure du H₂S basées sur le prélèvement actif sur support imprégné (filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%) ou non (cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivie d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif) et l'analyse par chromatographie ionique, conviennent pour mesurer l'exposition professionnelle aux fins de comparaison aux VLEP : l'étendue de mesure, les limites de quantification et de détection sont suffisantes.

¹⁸ Mesures. n°815. Mai 2009. Détecteurs de gaz toxiques H₂S - Quatorze détecteurs d'hydrogène sulfuré passés au banc d'essai. En ligne : <http://www.mesures.com/archives/815-Detecteur-gaz-H2S.pdf> (dernière consultation : 01/02/2011)

Ces méthodes sont décrites au travers des protocoles OSHA 1008 : 2006 et NIOSH 6013 : 1994 qui présentent la plupart des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482. Elles sont donc classées en catégorie 1.

Néanmoins, une attention particulière devra être portée aux éventuels interférents. En effet, aucune des méthodes recensées ne permet de s'affranchir totalement de l'interférence liée à la présence potentielle d'autres composés soufrés. A priori, la présence de SO₂ constitue une interférence positive, tandis que les mercaptans n'interfèrent pas.

Par ailleurs, ces méthodes sont couramment utilisées en France à l'heure actuelle et ne nécessitent qu'un matériel aisément accessible en laboratoire.

Le groupe recommande donc les méthodes suivantes :

Méthode	Protocoles similaires
Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%. Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène. Analyse par chromatographie ionique.	OSHA 1008 : 2006
Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivie d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%. Analyse par chromatographie ionique.	NIOSH 6013, issue 1 : 1994

Il est à noter qu'en cas de coexposition H₂S et SO₂, seule la méthode décrite dans le protocole OSHA 1008 permet de s'affranchir de l'interférence positive liée à la présence de SO₂.

Le recours à des détecteurs portatifs de gaz à des fins de détection de niveaux de danger est également possible. Une étude récente, réalisée sur quatorze détecteurs de H₂S à poste fixe, a cependant fait ressortir la faible spécificité des capteurs, la variabilité du temps de réponse et de la réactivité, le phénomène d'endormissement, l'influence de la température et de l'humidité relative, l'altération des performances en cas d'utilisation prolongée, la courbe de réponse non juste et non linéaire pour trois capteurs testés.

Il apparaît donc que ces détecteurs sont plus adaptés à la détection de niveaux de danger dans l'air des locaux de travail qu'à la mesure de polluants en vue de comparaison avec les VLEP.

19 Synthèse des méthodes de mesure recommandées

19.1 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 1

Le tableau suivant présente les substances pour lesquelles il existe une méthode de mesure des niveaux d'exposition validée au regard des valeurs limites d'exposition établies par la directive européenne 2009/161/UE, c'est-à-dire une méthode de catégorie 1.

Tableau 18 : Méthodes de mesure de catégorie 1 recommandées pour les substances listées en annexe de la directive européenne 2009/161/UE

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)
substance	n°cas		
N,N-diméthylformamide	68-12-2	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/NPD	OSHA 66 : 1987
Disulfure de carbone	75-15-0	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC/FPD	NIOSH 1600, issue 2 : 1994 HSE MDHS 96 : 2000
Bisphénol A (poussières inhalables)	80-05-7	Prélèvement par pompage sur filtre en fibres de verre – désorption acétonitrile – analyse par HPLC/UV	BGI 505-75 : 2009
méthacrylate de méthyle	80-62-6	Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 2537, issue 3 : 2003
		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption toluène – analyse par GC/FID	OSHA 94 : 1992
acrylate de méthyle	86-33-3	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 92 : 1991
Acétate de vinyle	108-05-4	Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane.méthanol – analyse par GC/FID	OSHA 51 : 1985 NIOSH 1453, issue 2 : 1998

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)
substance	n°cas		
2-méthoxyéthanol	109-86-4	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1403, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 IRSST 138-3 : 1995 DFG solvent mixture 3
Acétate de 2-méthoxyéthyle	110-49-6	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1451, issue 2 : 1994 INRS Metropol 022/V01 : 2009 IRSST 139-2 : 1993 BGIA 7569 : 2008
2-éthoxyéthanol	110.80-5	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1403, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989
Acétate de 2-éthoxyéthyle	111-15-9	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 79 : 1990 OSHA 53 : 1985 NIOSH 1450, issue 3 : 2003 INRS Metropol 022/V01 : 2009 INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 : BGIA 7569 : 2008

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)
substance	n°cas		
1,4-dioxane	123-91-1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	NIOSH 1602, issue 2 : 1994
Acrylate d'éthyle	140-88-5	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	INRS Metropol 021 : 2004 NIOSH 1450, issue 3 : 2003 INSHT MTA/MA 054/A04
		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	OSHA 92 : 1991
Isocyanate de méthyle	624-83-9	Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 2MP et d'un barboteur contenant le même réactif – Analyse LC-UV -	MDHS 25-3 X43-263 MétroPol 004 NF ISO 16702
		Prélèvement actif au travers d'une solution de DBA puis d'un filtre (ou ensemble tube + filtre) imprégné du même réactif - Analyse LC-MS ou MS-MS ou CLND -	ISO 17734-1
		Prélèvement actif au travers filtre imprégné de MAP – Analyse LC-Fluo. et/ou UV -	ISO/DIS 17735 NIOSH 5525
		Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC-MS-MS (ou LC-Fluo.) -	<i>H. Henneken, R. Lindahl, A. Ostin, J-O. Levin, U. Karst; Diffusive sampling of methyl isocyanate using 4-nitro-7-piperazinobenzo-2-oxa-1,3-diazole (NBDPZ) as derivatizing agent; J. Environ. Monit.; 2003; 5 :100-105.</i>
		Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC-MS-MS -	<i>H. Henneken, M. Vogel, U. Karst; Determination of airborne isocyanate; Anal. Bioanal. Chem; 2007; 387 : 219-236.</i>
Ether butylique tertiaire de méthyle	1634-04-4	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	INRS Metropol 053 : 2001 NIOSH 1615, issue 2 : 1994 INSHT MTA/MA 047/A01 MDHS 96 : 2000 (*) AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001 (*) AFNOR NF X 43-267 : 2004 (*)

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)
substance	n°cas		
Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique	-	Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS	NF ISO 17733 : 2005 MDHS 16/2 : 2002 OSHA ID140 : 1987 (révisée 1991) MétroPol 079/V01.01 : 2007 NIOSH 6009, issue 2 : 1994
		Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS	ISO 20552 : 2007
Sulfure d'hydrogène	7783-06-4	Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycérol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5% - Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène - Analyse par chromatographie ionique.	OSHA 1008 : 2006
		Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivie d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif - Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30% - Analyse par chromatographie ionique.	NIOSH 6013, issue 1 : 1994

19.2 Substances disposant d'une méthode de mesure classée en catégorie 2

Parmi les substances listées en annexe de la directive européenne 2009/161/UE, seule une substance ne dispose que d'une méthode de mesure classée en catégorie 2, c'est-à-dire une méthode de mesure pour laquelle certains critères de validation essentiels ne sont pas précisés ou insuffisamment explicités.

Il s'agit de la N-méthyl-2-pyrrolidone (n°CAS : 872-50-4).

Pour cette substance, le CES recommande la méthode suivante : Prélèvement par pompage sur tube de résine Amberlite XAD-7 – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/détection thermoïonique. Cette méthode est décrite dans le protocole INRS Metropol 091/V01 : 2007.

19.3 Substances ne disposant pas de méthode de mesure suffisamment validée

Il n'existe pas de méthode validée permettant de prélever et d'analyser les brouillards d'acide sulfurique (fraction thoracique) à des fins de comparaison avec la VLEP-8h établie par la directive européenne.

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de saisine

Ministère du Travail, des Relations sociales, de la Famille, de la Solidarité et de la Ville

Direction
générale du travail
DGTService des relations et des
conditions de travail
SRCTSous-direction des conditions
de travail, de la santé et de la
sécurité au travail
CTBureau de la protection de la
santé en milieu de travail
CT 239-43, Quai André-Citroën
75902 Paris Cedex 15Téléphone : 01 44 38 26 73
01 44 38 24 69Télécopie : 01 44 38 26 48
Services d'informations
du public :

Internet : www.travail.gouv.fr

Le directeur général du travail

à

DG
JTC
D.B

Monsieur Martin GUESPEREAU
Directeur général de l'Agence française de
sécurité sanitaire de l'environnement et du
travail
253 avenue du Général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex

Copie :

M. Laurent MICHEL, directeur général
de la prévention des risques
M. Didier HOUSSIN, directeur général
de la santé

Paris, le 12 janvier 2010

Affaire suivie par : Olivier Calvez

Tél : 01 44 38 31 31

Mél : olivier.calvez@dgt.travail.gouv.fr

Objet : directive établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (VLEP)P.J : directive 2009/161/UE de la Commission du 17 décembre 2009 établissant une 3^{ème} liste de valeurs limites indicatives en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE de la Commission.

Je vous informe de la publication de la directive européenne fixant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle. Cette directive, que vous trouverez en pièce jointe, vise, dans son annexe, **19 substances** et prévoit que les Etats membres mettent en vigueur les dispositions réglementaires nécessaires à sa transposition, au plus tard le **18 décembre 2011**, soit dans un délai de **24 mois** à compter de la parution au Journal officiel de la Commission européenne (JOCE).

Dès lors, je vous demande de bien vouloir réaliser dans les meilleurs délais, pour l'ensemble des substances concernées par la directive à l'exception du phénol (dont la VLEP a déjà été transposée), la partie de l'expertise relative à la métrologie, car celle-ci n'est pas réalisée au niveau européen. Or, ce travail est indispensable à la transposition de la directive, car l'existence d'une méthode de mesure validée est un des critères permettant de fixer le statut de la VLEP – contraignante ou indicative – lors de la transposition d'une VLEP indicative européenne dans le droit national.

Le directeur général du travail



Jean-Denis COMBREXELLE

G:\SRCT\CT26.CHIMIE\B.Travail\3.Outils\ExpertiseVLEP\AFSSE\courriers\courrier_directive_Jème_liste_VLEP.doc

19.12.2009

FR

Journal officiel de l'Union européenne

L 338/87

DIRECTIVE 2009/161/UE DE LA COMMISSION

du 17 décembre 2009

établissant une troisième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et portant modification de la directive 2000/39/CE de la Commission

(Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

LA COMMISSION EUROPÉENNE,

vu le traité sur l'Union européenne et le traité sur le fonctionnement de l'Union européenne,

vu la directive 98/24/CE du Conseil du 7 avril 1998 concernant la protection de la santé et de la sécurité des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques sur le lieu de travail⁽¹⁾, et notamment son article 3, paragraphe 2,

vu l'avis du comité consultatif pour la sécurité et la santé sur le lieu de travail,

considérant ce qui suit:

- (1) Conformément à la directive 98/24/CE, la Commission doit proposer des objectifs européens de protection des travailleurs contre les risques chimiques sous la forme de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle (VLEP) à fixer au niveau communautaire.
- (2) La Commission accomplit cette tâche avec l'aide du comité scientifique en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (CSLEP), institué par la décision 95/320/CE de la Commission⁽²⁾.
- (3) Les VLEP sont des valeurs non contraignantes liées à la santé qui sont fixées sur la base des données scientifiques les plus récentes, compte tenu des techniques de mesure disponibles. Elles indiquent les seuils d'exposition au-dessous desquels, en général, les substances concernées ne devraient avoir aucun effet nuisible après une exposition de courte durée ou une exposition quotidienne durant toute une vie professionnelle. Ces valeurs constituent des objectifs européens destinés à aider les employeurs à définir et à évaluer les risques conformément à l'article 4 de la directive 98/24/CE.
- (4) Pour tout agent chimique pour lequel une VLEP est fixée au niveau communautaire, les États membres sont tenus de fixer une valeur limite d'exposition professionnelle nationale en tenant compte de la valeur limite communautaire, mais peuvent déterminer son caractère conformément à la législation et à la pratique nationales.
- (5) Les VLEP doivent être considérées comme un élément important de la stratégie globale de protection de la santé des travailleurs contre les risques liés à des agents chimiques dangereux.
- (6) Il ressort des stratégies d'évaluation et de réduction des risques élaborées dans le cadre du règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil du 23 mars 1993 concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes⁽³⁾ qu'il est nécessaire de fixer ou de réviser les limites d'exposition professionnelle pour plusieurs substances.
- (7) La directive 91/322/CEE de la Commission⁽⁴⁾, modifiée par la directive 2006/15/CE⁽⁵⁾, contient les valeurs limites d'exposition professionnelle de dix substances et reste en vigueur.
- (8) Une première et une deuxième liste de VLEP ont été établies par les directives de la Commission 2000/39/CE⁽⁶⁾ et 2006/15/CE, en application de la directive 98/24/CE. La présente directive établit une troisième liste de VLEP en application de la directive 98/24/CE.
- (9) Conformément à l'article 3 de la directive 98/24/CE, le CSLEP a évalué dix-neuf substances, qui figurent en annexe de la présente directive. L'une de ces substances, le phénol, figurait déjà en annexe de la directive 2000/39/CE. Le CSLEP a réexaminé la VLEP de cette substance à la lumière de données scientifiques récentes et a recommandé la fixation d'une limite d'exposition à court terme (LECT) en vue de compléter l'actuelle VLEP moyenne pondérée dans le temps (MPT). Dès lors que cette substance figure en annexe de la présente directive, il y a lieu de supprimer sa mention dans l'annexe de la directive 2000/39/CE.
- (10) Le mercure est une substance qui a des effets cumulatifs sur la santé potentiellement graves. Il convient dès lors de prévoir, outre la VLEP, une surveillance de la santé, comprenant un suivi biologique, conformément à l'article 10 de la directive 98/24/CE.
- (11) Il est également nécessaire de fixer des valeurs limites d'exposition à court terme pour certaines substances afin de prendre en compte les effets liés à une exposition à court terme.

⁽¹⁾ JO L 131 du 5.5.1998, p. 11.

⁽²⁾ JO L 188 du 9.8.1995, p. 14.

⁽³⁾ JO L 84 du 5.4.1993, p. 1.

⁽⁴⁾ JO L 177 du 5.7.1991, p. 22.

⁽⁵⁾ JO L 38 du 9.2.2006, p. 36.

⁽⁶⁾ JO L 142 du 16.6.2000, p. 47.

L 338/88

FR

Journal officiel de l'Union européenne

19.12.2009

- (12) Il est nécessaire de prendre en considération la possibilité de pénétration cutanée de certaines substances afin de garantir le meilleur niveau possible de protection.
- (13) La présente directive doit constituer un pas en avant concret vers la consolidation de la dimension sociale du marché intérieur.
- (14) Les mesures prévues dans la présente directive sont conformes à l'avis du comité institué par l'article 17 de la directive 89/391/CEE du Conseil du 12 juin 1989 concernant la mise en œuvre de mesures visant à promouvoir l'amélioration de la sécurité et de la santé des travailleurs au travail ⁽¹⁾.

A ADOPTÉ LA PRÉSENTE DIRECTIVE:

Article premier

En application de la directive 98/24/CE, une troisième liste de valeurs limites indicatives communautaires d'exposition professionnelle est établie pour les agents chimiques figurant en annexe.

Article 2

Les États membres fixent des valeurs limites nationales d'exposition professionnelle pour les agents chimiques énumérés en annexe, en tenant compte des valeurs communautaires.

Article 3

La référence au phénol est supprimée dans l'annexe de la directive 2000/39/CE.

Article 4

1. Les États membres mettent en vigueur les dispositions législatives, réglementaires et administratives nécessaires pour se conformer à la présente directive pour le **18 décembre 2011 au plus tard**.

Ils communiquent immédiatement à la Commission le texte de ces dispositions ainsi qu'un tableau de correspondance entre ces dispositions et la présente directive.

Lorsque les États membres adoptent ces dispositions, celles-ci contiennent une référence à la présente directive ou sont accompagnées d'une telle référence lors de leur publication officielle. Les modalités de cette référence sont arrêtées par les États membres.

2. Les États membres communiquent à la Commission le texte des dispositions de droit interne qu'ils adoptent dans le domaine régi par la présente directive.

Article 5

La présente directive entre en vigueur le vingtième jour suivant celui de sa publication au *Journal officiel de l'Union européenne*.

Article 6

Les États membres sont destinataires de la présente directive.

Fait à Bruxelles, le 17 décembre 2009.

Par la Commission

Le président

José Manuel BARROSO

⁽¹⁾ JO L 183 du 29.6.1989, p. 1.

19.12.2009

FR

Journal officiel de l'Union européenne

L 338/89

ANNEXE

CAS (*)	NOM DE L'AGENT	VALEURS LIMITES				Mention (†)
		8 heures (‡)		Court terme (¶)		
		mg/m ³ (‡)	ppm (‡)	mg/m ³	ppm	
68-12-2	N,N Diméthylformamide	15	5	30	10	Peau
75-15-0	Disulfure de carbone	15	5	—	—	Peau
80-05-7	Biaphénol A (poussières inhalables)	10	—	—	—	—
80-62-6	Méthacrylate de méthyle	—	50	—	100	—
96-33-3	Acrylate de méthyle	18	5	36	10	—
108-05-4	Acétate de vinyle	17,6	5	35,2	10	—
108-95-2	Phénol	8	2	16	4	Peau
109-86-4	2-Méthoxyéthanol	—	1	—	—	Peau
110-49-6	Acétate de 2-méthoxyéthyle	—	1	—	—	Peau
110-80-5	2-Éthoxyéthanol	8	2	—	—	Peau
111-15-9	Acétate de 2-éthoxyéthyle	11	2	—	—	Peau
123-91-1	1,4 Dioxane	73	20	—	—	—
140-88-5	Acrylate d'éthyle	21	5	42	10	—
624-83-9	Isocyanate de méthyle	—	—	—	0,02	—
872-50-4	n-méthyl-2-pyrrolidone	40	10	80	20	Peau
1634-04-4	Éther butylique tertiaire de méthyle	183,5	50	367	100	—
	Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure) (‡)	0,02	—	—	—	—
7664-93-9	Acide sulfurique (brume) (¶) (‡)	0,05	—	—	—	—
7783-06-4	Sulfure d'hydrogène	7	5	14	10	—

(*) CAS: Chemical Abstract Service — numéro d'enregistrement.

(†) La mention «peau» accompagnant la valeur limite d'exposition professionnelle indique la possibilité d'une pénétration cutanée importante.

(‡) Mesuré ou calculé par rapport à une période de référence de huit heures, moyenne pondérée dans le temps (MPT).

(¶) Limite d'exposition à court terme (LECT). Valeur limite au-dessus de laquelle il ne devrait pas y avoir d'exposition et qui se rapporte à une période de quinze minutes, sauf indication contraire.

(‡) mg/m³: milligrammes par mètre cube d'air à 20 °C et 101,3 kPa.(¶) ppm: parts par million et par volume d'air (ml/m³).

(‡) Lors du suivi de l'exposition au mercure et à ses composés inorganiques bivalents, il convient de tenir compte des techniques de suivi biologique appropriées qui complètent la VLEP.

(¶) Lors du choix d'une méthode appropriée de suivi de l'exposition, il convient de tenir compte des limitations et interférences potentielles qui peuvent survenir en présence d'autres composés du soufre.

(‡) La brume est définie comme la fraction thoracique.

Annexe 2 : Présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : N,N-diméthylformamide

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/NPD

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/NPD OSHA 66 : 1987	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	tube charbon actif TCAN : 100/50 mg	-
	Débit	0,2 L.min ⁻¹	-
	Volume	10 L (3L pour VLCT)	-
	Durée	50 min (15 min pour VLCT)	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption par 1 mL d'acétone (contenant 1 µL.mL ⁻¹ de propionitrile) pendant 1h (agitation manuelle plusieurs fois)	-
	Technique d'analyse	GC/NPD	-
	Paramètres analytiques	colonne utilisée pour l'évaluation : colonne en verre (6ft*2mm) remplie de chromosorb 101 80/100 mesh	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/NPD OSHA 66 : 1987	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers (1)
Domaine de validation	15 - 60 mg.m ⁻³	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	91,7% sur la plage 15 - 60 mg.m ⁻³ et 89,3% sur la plage 0,6 - 3 mg.m ⁻³ (détermination par dopage de tubes)	-
Taux de récupération	91% (étude stockage 15 jours à température ambiante)	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	Volume de claquage : 349L (test réalisé sous atmosphère contrôlée : température : 25°C humidité relative : 68%, concentration N,N-diméthylformamide : 46,56mg.m ⁻³ . Prélèvement réalisé à 1 L.min ⁻¹) correspondant à une capacité de 16,2 mg de DMF.	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire sur la plage de 15 - 60 mg.m ⁻³	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stockage jusqu'à 15 jours à température ambiante (récupération 91%, dopage de tube (0,3mg correspondant à 30 mg.m ⁻³ pour un volume prélevé de 10L), - résultats similaires avec génération atmosphère (en théorie 30mg.m ⁻³ de DMF, mais env. 70% de pertes dans le système de génération de vapeur) et prélèvement de 10L à 0,2 L.min ⁻¹)	-
Conditions environnementales	Essais de validation réalisés avec une humidité relative de 68% sans influence particulière.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/NPD OSHA 66 : 1987	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	précision ± 14,5% (correspond à la précision avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement)	-
	Limite de détection	0,45 µg DMF soit 0,045 mg.m ⁻³ pour 10L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,45 µg DMF soit 0,045 mg.m ⁻³ pour 10L d'air prélevé	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,45 µg DMF soit 0,15 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,45 µg DMF soit 0,15 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur tube d'amberlite XAD-7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube d'amberlite XAD-7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD <i>AFNOR NF X 43-267 : 2004, INRS Métropol 093/V01.01 : 2006</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	tube d'amberlite XAD-7 (80/40mg) préalablement nettoyée au méthanol pendant 4h (extracteur soxhlet et étuvée 100°C). (longueur tube : 70mm, diamètre intérieur 4 mm)	-
	Débit	0,15 L.min ⁻¹	-
	Volume	10 L	-
	Durée	67 min	-
Analyse	Préparation échantillon	INRS Métropol 093 : désorption avec 5 mL Acétone/Eau (98:2) - agitation dans bain-ultra sons pendant 4 min - Effectuer l'analyse immédiatement après désorption	AFNOR NF X 43-267 : désorption méthanol/acétone (98/2)
	Technique d'analyse	GC/NPD	-
	Paramètres analytiques	INRS Métropol 093 : GC équipé d'un injecteur type split/splitless avec colonne capillaire ou semi-capillaire et un détecteur thermoionique (gaz d'alimentation air reconstitué azote oxygène 80/20 - température injecteur 280°C, température détecteur 300°C, étalonnage interne (N-Vinylcaprolactame)	AFNOR NF X 43-267 : colonne apolaire (diméthylpolysiloxane)

(1) Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube d'amberlite XAD-7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD AFNOR NF X 43-267 : 2004, INRS Metropol 093/V01.01 : 2006	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers (1)
Domaine de validation	3 - 60 mg.m ⁻³		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	99,5% (écart-type 0,9%) (détermination par dopage de tube) sur la plage 3-60 mg.m ⁻³		-
Taux de récupération	99,2% (étude stockage 8 jours à température ambiante)		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	réponse linéaire sur la plage de 3 - 60 mg.m ⁻³		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	conservation au moins 8 jours à température ambiante (récupération : 99,2% écart-type : 1,2%, dopage de tubes)		-
Conditions environnementales	NR		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube d'amberlite XAD-7 – désorption solvant – analyse par GC/NPD <i>AFNOR NF X 43-267 : 2004, INRS Metropol 093/V01.01 : 2006</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,12 µg DMF soit 0,012 mg.m ⁻³ pour 10L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,04 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé (estimée à partir de la limite de détection comme = 10/3 LD)	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		NF X 43-267, NF ISO 16200-1 : Protocoles définissant des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Ils renvoient aux protocoles du HSE (MDHS), de l'INRS et du NIOSH pour un certain nombre de substances.	

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2004, issue 2 : 1994, IRSST 148-1</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	tube gel de silice 150/75mg	-
	Débit	0,01 à 1L.min ⁻¹	IRSST 148-1 : 0,2 L.min ⁻¹ max
	Volume	5L à 80L	NIOSH 2004 : 15 à 80L IRSST 148-1 : 5L pour VLEP-8h
	Durée	15min à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption avec 1mL de méthanol, 1h dans un bain à ultra-son	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	colonne verre (1.5 m x 6-mm), phase stationnaire : 10% UCON 50-HB-5100 , 2% KOH sur support Chromosorb WHP 100/120 mesh	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2004, issue 2 : 1994, IRSST 148-1</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers (1)
Domaine de validation	NIOSH 2004 : applicable entre 10 et 80 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 50L, mais validé entre 18 et 105 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 45L		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NIOSH 2004 : 88,7%. (dopage 0,759 mg DMF soit 15,2 mg.m ⁻³ pour 50L d'air prélevé) 90,4 % (dopage 1,518 mg DMF soit 30,4 mg.m ⁻³ pour 50L d'air prélevé) 92,2 % (dopage 3,04 mg DMF soit 60,8 mg.m ⁻³ pour 50L d'air prélevé)		-
Taux de récupération	NIOSH 2004 : 100% (atmosphère contrôlée à 61,1mg.m ⁻³)		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	NIOSH 2004 : 125,4L (prélèvement à 0,859 L.min ⁻¹ pendant 146min, concentration de DMF : 119,5mg.m ⁻³) ce qui correspond à 15mg DMF		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NIOSH 2004 : stable au moins 5 jours à 25°C (test réalisé par dopage du tube avec 1,5 mg de DMF, récupération de 91,7%)		-
Conditions environnementales	Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube de gel de silice – désorption méthanol – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2004, issue 2 : 1994, IRSST 148-1</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 2004 : justesse $\pm 11,7\%$ - précision : 5,6 % - biais : -1,1% pour la plage étudiée de 11 à 61 mg.m ⁻³ (atmosphère contrôlée, 23°C, 761 mmHg, volume prélevé : 45L)	-
	Limite de détection	NIOSH 2004 : 0,05 mg soit 0,63 mg.m ⁻³ pour 80L d'air prélevé	IRSST 148-1 : 7,5µg soit - 1,5 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé
	Limite de quantification	NIOSH 2004 : 0,5 mg soit 6,25 mg.m ⁻³ pour 80L d'air prélevé	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NIOSH 2004 : 0,05mg soit 3 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	NIOSH 2004 : 0,5mg soit 33 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

Méthode 4 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20 tube SKC575-002 : anasorb® 747	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 35,5 mL.min⁻¹ (calculé, niveau d'évaluation C) tube SKC575-002 : 16,4 mL.min⁻¹ (calculé, niveau d'évaluation C) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour le DMF) : <ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min tube SKC575-002 : 2mL dans le badge 	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers (1)
Domaine de validation	1-1000 mg.m ⁻³	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement.	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

Annexe 2.2 : Disulfure de carbone

Méthode : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC/FPD

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC/FPD <i>NIOSH NMAM 1600, issue 2 : 1994 ; HSE MDHS 96 : 2000</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube charbon actif 100/50 mg précédé d'un tube asséchant : 270 mg de sulfate de sodium	
	Débit	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	Si l'atmosphère est peu humide et le tube asséchant non nécessaire le débit peut être porté à 1 L.min ⁻¹
	Volume	2 à 25 L	
	Durée	15 à 480 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1 mL de toluène, agitation occasionnelle pendant 60 min	
	Technique d'analyse	GC/FPD	GC/ECD ⁽¹⁾ possible
	Paramètres analytiques	Colonne verre (2 m x 6 mm) 5% OV17 sur GasChrom Q 80-100 mesh – ou colonne équivalente T _{inj.} : 150°C, T _{dét.} : 145°C, T _{col.} : 30°C Vol. _{inj.} : 5 µL Gaz vecteur N ₂ ou H _e , 20 mL.min ⁻¹ Une vanne pour évacuer le pic de solvant permet de protéger le détecteur	⁽¹⁾ DB1 60 m x 0,32 mm ID 0,25 µm film thickness Vol. _{inj.} : 1 µL Ou CP-Sil 13CB 25 x 0,25 mm 1,2 µm film thickness T _{inj.} : 230°C, T _{dét.} : 150°C (FPD), T _{col.} : 80°C Vol. _{inj.} : 1 µL

METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC/FPD <i>NIOSH NMAM 1600, issue 2 : 1994 ; HSE MDHS 96 : 2000</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	10 à 200 mg.m ⁻³ pour 5 L prélevés	Les incertitudes ont été étudiées sur la plage 46 à 183 mg.m ⁻³ pour 6 L prélevés
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	86 % (sur une plage de 11 à 45 mg.m ⁻³ pour 25 L d'air prélevé)	85% ⁽¹⁾
Taux de récupération	85 % (stockage de tubes dopés à 22 mg.m ⁻³ pour 25 L d'air prélevé)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Capacité / Volume de claquage	V _C =32,4 L au débit de 0,2 L.min ⁻¹ , tubes échantillonnés (charbon actif + desséchant) dans atmosphère contrôlée HR%=100%, [CS ₂]=126 mg.m ⁻³ , soit 4,1 mg collectés sur le tube. V _C = 19 L au débit de 1 L.min ⁻¹ , [CS ₂]=100 mg.m ⁻³ , soit 1,9 mg collectés sur le tube.	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non linéaire, la réponse du détecteur FPD évolue selon une loi approximativement quadratique.	Linéaire pour le détecteur ECD, mais la gamme dynamique est réduite
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Taux de récupération 85 % pour 1 semaine à 25°C, [CS ₂]/tube=0,56 mg soit 22 mg.m ⁻³ pour 25 L d'air prélevé. Taux de récupération > 95 % au bout de 5 semaines si tubes conservés à une température froide ⁽²⁾	Migration de la 1 ^{ière} plage de charbon vers la 2 ^{ième} importante si tube conservé à 25°C, très faible à température d'un réfrigérateur.
Conditions environnementales	Influence importante de l'humidité. Utilisation d'une cartouche asséchante en amont du tube de charbon actif pour s'en affranchir	Effet de l'humidité sur l'efficacité du tube charbon actif ⁽²⁾ : masse de CS ₂ retrouvée fonction de HR% 8HR% 1100 µg perte 0% 30HR% 1019 µg perte 7% 95HR% 670 µg perte 39%
Sélectivité	Assurée par les conditions chromatographiques. H ₂ S n'interfère pas	
Spéciation	Oui	

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (précédé d'un tube de sulfate de sodium) – désorption toluène – analyse par GC/FPD <i>NIOSH NMAM 1600, issue 2 : 1994 ; HSE MDHS 96 : 2000</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude analytique : 5,9% Exactitude : ± 12,9% (incertitude élargie) Biais : -0,78% Validé sur la plage 46 à 183 mg.m ⁻³ pour 6 L d'air prélevé.	5 à 8% ⁽¹⁾
	Limite de détection	0,02 mg soit 0,8 mg.m ⁻³ pour 25 L d'air prélevé.	
	Limite de quantification	0,05 mg soit 2 mg.m ⁻³ pour 25 L d'air prélevé.	0,13 à 2,53 mg.m ⁻³ pour 25 L d'air prélevé ⁽¹⁾ .
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	0,02 mg soit 6,67 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé (15 min x 0,2 L.min ⁻¹ débit maximum recommandé).	
	Limite de quantification	0,05 mg soit 16,67 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé (15 min x 0,2 L.min ⁻¹ débit maximum recommandé).	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

1: Goen T., Muller J., Angerer J. *et al.* (2002). Determination of carbon disulfide at the workplace by sampling on charcoal tubes--problems and solutions. *AIHA. J (Fairfax, Va.)*; 63(5):659-63.

2: McCammon C.S., Jr., Quinn P.M., Kupel R.E. (1975). A charcoal sampling method and a gas chromatographic analytical procedure for carbon disulfide. *Am Ind Hyg Assoc J*; 36(8):618-25.

Remarques générales :

La limite de quantification de 0,05 mg et la capacité de piégeage (4 mg par tube à 100 %RH) définissent l'étendue de la mesure validée par la méthode NIOSH 1600 pour un prélèvement de 25 L à savoir 2 à 160 mg.m⁻³ (0,05/25*1000 et 4/25*1000). Cette étendue est proche de la limite basse et est nettement supérieure à la limite haute de la plage 0,1 à 2 fois la VLEP-8h fixée par la directive européenne, 1,5 à 30 mg.m⁻³. Mais l'analyse dans le protocole du NIOSH est réalisée avec une colonne chromatographique remplie, matériel obsolète, remplacé par la technologie des colonnes capillaires et semi-capillaires qui garanti pour des colonnes équivalentes en polarité une limite de quantification inférieure aux 0,0375 mg requis pour évaluer 0,1 VLEP-8h.

Le débit préconisé est compatible avec un prélèvement de 8 h :

- Débits préconisés : 0,01 L.min⁻¹ à 0,2 L.min⁻¹

- Volume maximum d'air prélevé préconisé : 25 L
- Débit pour un prélèvement de 8h : 0,05 L.min⁻¹.

La méthode semble applicable sur la plage 0,1 à 2 VLEP-8h sous réserve d'une validation plus complète sur l'intervalle (incertitude entre 1,5 et 46 mg.m⁻³, taux de récupération de 1,5 à 11 mg.m⁻³, etc).

La directive européenne ne fixe pas de VLCT-15min. Par convention les niveaux d'exposition ne doivent pas dépasser le de 5 fois la VLEP-8h sur 15 min soit 75 mg.m⁻³. En considérant un volume d'air prélevé de 3 L (0,2 L.min⁻¹ x 15 min), la plage d'application de la méthode, 17 à 333 mg.m⁻³, couvre l'intervalle 0,5 à 2 fois le seuil court terme. Sous réserve d'une validation plus complète (taux de récupération, efficacité de désorption, conservation, etc), cette technique pourra être utilisée pour des contrôles d'expositions de courtes durées en référence à une éventuelle VLCT.

La méthode devra être réévaluée en cas de diminution notable de la VLEP-8h. Cette méthode se décline essentiellement au travers du protocole NIOSH 1600 qui présente une partie des éléments de validation nécessaires permettant de répondre aux exigences de la norme NF EN 482.

Annexe 2.3 : Bisphénol A (poussières inhalables)

Méthode 1 : Prélèvement actif par pompage sur filtre – désorption acétonitrile – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement actif par pompage sur filtre – désorption acétonitrile – analyse par GC/FID <i>BGIA 505-75 : 2009</i>
DESCRIPTION		
Paramètres		Données générales
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		poussières
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Préleveur GSP équipé d'un filtre en fibre de verre de diamètre 37 mm
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	200 L
	Durée	200 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 3mL d'acétonitrile
	Technique d'analyse	HPLC/UV
	Paramètres analytiques	Volume d'injection 4µL. Gradient d'élution : eau/ acétonitrile (caractéristiques précisées dans le protocole BGIA 505-75) Flux : 0,2 mL.min ⁻¹ Température du four : 40 °C. Longueur d'onde de détection : 220 nm

METHODE 1	Prélèvement actif par pompage sur filtre – désorption acétonitrile – analyse par GC/FID BGIA 505-75 : 2009
DONNES DE VALIDATION	
Paramètres	Données générales
Domaine de validation	0,03 – 6 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NA
Taux de récupération	96 à 97% sur l'intervalle de concentration 0,05 – 1,03 mg.m ⁻³ Déterminé à partir d'essai de répétabilité (6 mesures à 0,05 mg.m ⁻³ , 0,51 mg.m ⁻³ et 1,03mg.m ⁻³ , dopage de filtre + passage de 200L d'air au travers des filtres, stockage 24h à 4°C avant analyse).
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA
Capacité / Volume de claquage	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Conservation des échantillons 14 jours à 4°C. Etude non détaillée
Conditions environnementales	NR
Sélectivité	Assurée par les conditions chromatographiques
Spéciation	Oui

METHODE 1		Prélèvement actif par pompage sur filtre – désorption acétonitrile – analyse par GC/FID BGIA 505-75 : 2009
CARACTERISTIQUES		
Paramètres		Données générales
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Ecart-type relatif : 0,5 à 2,5 sur l'intervalle de concentration de 0,05 à 1,03 mg.m ⁻³ . Il a été déterminé par dopage de filtre, puis passage de 200 L d'air au travers des filtres. Les concentrations correspondantes en bisphénol A sont les suivantes : 0,05, 0,51 et 1,03 mg.m ⁻³ . 6 tubes par niveaux de concentration ont été préparés, puis stockés 24h à 4°C avant analyse.
	Limite de détection	NR. LD = 0,47 ng de Bisphénol A, soit 1,67 µg.m ⁻³ pour 200L d'air prélevé et 3 mL de solution de désorption et 4µL injectés (avec hypothèse LD = LQ/3)
	Limite de quantification	1,4 ng de Bisphénol A, soit 5 µg.m ⁻³ pour 200L d'air prélevé et 3 mL de solution de désorption et 4µL injectés.
Conditions de détermination de VLCT-15min (ou 5*VLEP-8h sur 15min en l'absence de VLCT)	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR. LD = 0,47 ng de Bisphénol A, soit 0,03 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé (avec hypothèse LD = LQ/3)
	Limite de quantification	1,4 ng de Bisphénol A, soit 0,09 µg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé.
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES		
Informations complémentaires		-

Annexe 1.4 : Méthacrylate de méthyle

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif TCAN (100/50 mg) ou TCA (900/300 mg)	-
	Débit	INRS Metropol 021 : TCAN : 0,05 à 1 L.min ⁻¹ , TCA : 1 L.min ⁻¹	-
	Volume	INRS Metropol 021 : - Pour comparaison à VLEP-8h : TCAN : 12 à 20 L, TCA : 45 à 90 L - Pour comparaison à VLCT : TCA : 15L	-
	Durée	INRS Metropol 021 : 15min à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	INRS Metropol 021 : Désorption avec 1 mL de CS ₂ , pendant 30min.	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne semi-polaire phase type PEG, Etalonnage interne acétate de n-amyle	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	NR	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		AFNOR NF X 43-267 : protocole destiné au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissant des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2537, issue 3 : 2003; MDHS 96 : 2000, AFNOR NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	tube de résine XAD-2 (400/200 mg)	-
	Débit	0,01 à 0,05 L.min ⁻¹	-
	Volume	1 à 8 L	-
	Durée	20 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 2mL de CS ₂ , bain à ultra-sons pendant 30min	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	colonne capillaire silice fondue Rtx®35 ou équivalent	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2	Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2537, issue 3 : 2003; MDHS 96 : 2000, AFNOR NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	applicable entre 0,30 et 2747 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 3L, mais validé entre 193 et 725 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 3L	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	96 – 100% sur la plage de 560 à 2350 µg sur le tube soit sur la plage de 187 à 783 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé (détermination non détaillée) 100,4% sur la plage de 3 à 41 mg.m ⁻³ (détermination non détaillée)	-
Taux de récupération	> 96% (étude de stabilité sur 15 jours)	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	6,46 L (prélèvement sous atmosphère contrôlée concentration de méthacrylate de méthyle: 786 mg.m ⁻³ , humidité relative de 90%) ce qui correspond à 5,1 mg de méthacrylate de méthyle sur le tube	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	stable 32 jours à 4°C (taux de récupération 97,3%, étude de stabilité non détaillée), une autre étude non détaillée confirme la stabilité des échantillons pendant 31 jours à 5°C (taux de récupération de 96,2% pour une concentration en méthacrylate de méthyle de 20,5 mg.m ⁻³)	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de résine XAD-2 – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2537, issue 3 : 2003; MDHS 96 : 2000, AFNOR NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	justesse ± 12,6% - fidélité : 6,3 % - biais : 2,55%	-
	Limite de détection	0,4 µg soit 0,13 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,9 µg soit 0,3 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,4 µg soit 0,5 mg.m ⁻³ pour 0,75L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,9 µg soit 1,2 mg.m ⁻³ pour 0,75L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		MDHS 96 : 2000, AFNOR NF ISO 16200-1 : 2001 : Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Ils renvoient au protocole NIOSH 2537 pour le prélèvement et l'analyse du méthacrylate de méthyle.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption toluène – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption toluène – analyse par GC/FID <i>OSHA 94 : 1992</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatéchol à 10% en masse 110/55 mg (tube type SKC 226-73)	
	Débit	0,05 L.min ⁻¹	
	Volume	VLEP-8h : 3 L VLCT : 0,75 L	
	Durée	15 à 60 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1mL de solution de désorption (ajout de 20µL d'étalon interne (ici benzène) dans 1L de toluène).	
	Technique d'analyse	GC/FID	
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire SPB-1 Etalonnage interne	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3	Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption toluène – analyse par GC/FID OSHA 94 : 1992	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	205 à 820 mg.m ⁻³	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	96,1% sur la plage 205 à 820 mg.m ⁻³ (dopage de tube avec quantité de méthacrylate de méthyle correspondant à des concentrations de 205, 410 et 820 mg.m ⁻³) Stabilité des échantillons désorbés : taux de récupération moyen après réanalyse des échantillons désorbés après 24 h de stockage = 97,2% (étude sur les échantillons dopés à 410 mg.m ⁻³). Une étude de la linéarité de la désorption a été menée car le coefficient de désorption à 0,6 mg.m ⁻³ (limite de quantification) n'est que de 76% : une série d'échantillons a été dopé à des concentrations de 8 à 410 mg.m ⁻³ : le taux de recouvrement est linéaire et varie de 2% des valeurs théoriques.	-
Taux de récupération	> 93,1% (étude stockage 15 jours à 12°C)	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	Volume de claquage : estimé à 8,19 L à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative : 80%, concentration en méthacrylate de méthyle : 589 mg.m ⁻³ . Prélèvement réalisé à 0,05 L.min ⁻¹ . Ce volume de claquage correspond à 4,82 mg de méthacrylate de méthyle sur le tube	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée sur l'intervalle 205 à 820 mg.m ⁻³	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stable 15 jours à 12°C (récupération > 93,1%, dopage de tube avec 1,235 mg de méthacrylate de méthyle, ce qui correspond à environ 411 mg.m ⁻³ de méthacrylate de méthyle pour 3L d'air prélevé).	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption toluène – analyse par GC/FID OSHA 94 : 1992	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité : $\pm 11,5\%$ (correspond à la fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement) Des tests de reproductibilité ont été menés et aucun résultat ne diffère de la valeur théorique de plus que la fidélité de $\pm 11,5\%$	-
	Limite de détection	1,852 μg de méthacrylate de méthyle soit 0,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 3 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic d'une hauteur d'environ 5 fois le bruit de fond)	-
	Limite de quantification	1,852 μg de méthacrylate de méthyle soit 0,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 3 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$)	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	1,852 μg de méthacrylate de méthyle soit 2,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic d'une hauteur d'environ 5 fois le bruit de fond)	-
	Limite de quantification	1,852 μg de méthacrylate de méthyle soit 2,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$)	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube de tenax (200mg)	
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	
	Volume	2,5 L	
	Durée	10 à 480 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	
	Technique d'analyse	GC / FID	
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	

(1) Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID MDHS 72 : 1993	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers (1)
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le méthacrylate de méthyle non précisé)	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	Le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention. Pour le méthacrylate de méthyle : <ul style="list-style-type: none"> • Volume de rétention sur tenax : 55 L • Volume de sécurité sur tenax : 27 L 	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés). Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

(1) Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas de méthacrylate de méthyle) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 5 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 5		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	MDHS 88 : badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 : anasorb® 747, tube radiello INRS Metropol 021 + C : badge Gabie	-
	Débit	MDHS 88 : <ul style="list-style-type: none"> • Dräger ORSA-5 : 5,56 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • 3M 3500/20 : 31,8 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • tube SKC575-002 : 13,1 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation B) • tube radiello : 68 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation B) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants. INRS Metropol 021 + C : Badge Gabie : 35,9 mL.min ⁻¹ (Calculé)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
	Analyse	Préparation échantillon	MDHS 88 : désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour le méthacrylate de méthyle) : <ul style="list-style-type: none"> • 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min • tube Dräger ORSA-5 : • tube SKC575-002 : 2mL dans le badge • tube radiello : 1,5 mL directement dans le tube, agitation pendant 30min à 2h. INRS Metropol 021 + C : transférer le contenu du badge Gabie dans un flacon de désorption et ajouter un volume connu de solvant de désorption (en général 5mL de CS ₂)
Technique d'analyse		GC/FID	-
Paramètres analytiques		NR	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 5	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers (1)
Domaine de validation	MDHS 88 : 1-1000 mg.m ⁻³ INRS Metropol 021 + C : NR	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite MDHS 88 : Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. Le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement, excepté pour les tube SKC575-002 et radiello qui ont été validés par le fabricant expérimentalement (niveau B) INRS Metropol 021 + C : NR	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	MDHS 88 : faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

(1) Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 5		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

19.3.1 Méthode 6 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 6		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg de Porapak Q)	-
	Débit	0,48 mL.min ⁻¹ (Données expérimentales, niveau d'évaluation B)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 ou BP-10	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 6		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers (1)
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le méthacrylate de méthyle non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer (2 procédures sont décrites). L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Génération d'atmosphères tests		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR		-
Conditions environnementales	Le débit d'échantillonnage est susceptible d'être légèrement diminué par une augmentation de température à l'image de ce qui a été montré pour le benzène : 0,2 % (°C) ⁻¹ . Il n'est pas affecté par la présence d'humidité dans l'air (jusqu'à une hygrométrie de 95% à 20°C). Par contre, les paramètres techniques de la désorption (facteur de split pour les colonnes capillaires) devront être modifiés en cas de forte humidité lors des prélèvements avec les adsorbants carbonés.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

(1) Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 6		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	L'adsorbant cité dans cette méthode (Porapak Q) est conforme aux exigences du protocole du HSE (MDHS 27) pour l'évaluation des tubes à diffusion (fidélité sur la détermination expérimentale du débit d'échantillonnage de l'ordre de 12%, exprimée sous la forme d'un coefficient de variation- données obtenues avec benzène, toluène, heptane, xylène et décane).	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 80 présente 5 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation complète (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). <ul style="list-style-type: none"> • C: Débit d'échantillonnage calculé, valeur idéale • D : débit d'échantillonnage calculé d'après un volume de claquage • E : débit d'échantillonnage calculé d'après une isotherme d'adsorption 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.5 : Acrylate de méthyle

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1459, issue 1 : 1994, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	NIOSH 1459 : Tube charbon actif 100/50 mg	INRS Metropol 021 : Tube charbon actif 100/50 mg (TCAN) ou 900/300 mg (TCA)
	Débit	NIOSH 1459 : TCAN : 0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	INRS Metropol 021 : TCAN : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ , TCA : 1 L.min ⁻¹
	Volume	NIOSH 1459 : 1 à 5L	INRS Metropol 021 : <ul style="list-style-type: none"> • Pour comparaison à VLEP-8h : TCAN : 12 à 20 L, TCA : 45 à 90 L • Pour comparaison à VLCT : TCA : 15L
	Durée	15min à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1 mL de CS ₂ , pendant 30min.	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	NIOSH 1459 : colonne inox, 50/0 FFAP sur Supelcoport 100/120 mesh. Etalonnage avec solution d'acrylate de méthyle dans du CS ₂ avec comme étalon interne l'undecane ou autre.	INRS Metropol 021 : Colonne semi-polaire phase type PEG, Etalonnage interne acétate d'isobutyle

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1459, issue 1 : 1994, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	NIOSH 1459 : applicable entre 7 et 360 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 5L, mais validé entre 13,9 et 58,4 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 6L	INRS Metropol 021 : NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NIOSH 1459 : 81% (dopage 0,087 mg acrylate de méthyle soit 17,4 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé) 78,5% (dopage 0,175 mg acrylate de méthyle soit 35 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé) 84,1% (dopage 0,350 mg acrylate de méthyle soit 70 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé)	INRS Metropol 021 : NR
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	NIOSH 1459 : 45,6 L (prélèvement sous atmosphère contrôlée à 0,190 L.min ⁻¹ pendant 240min, concentration d'acrylate de méthyle: 59 mg.m ⁻³ , température 23°C, pression atmosphérique) ce qui correspond à 2,7 mg d'acrylate de méthyle.	INRS Metropol 021 : NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1459, issue 1 : 1994, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 1459 : justesse ± 23,3% - fidélité : 6,6 % - biais : -10,4% pour la plage étudiée de 13,9 à 58,4 mg.m ⁻³ (atmosphère contrôlée, 23°C, 761 mmHg, volume prélevé : 6L)	INRS Metropol 021 : NR
	Limite de détection	NIOSH 1459 : 0,010 mg soit 2 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé	INRS Metropol 021 : NR
	Limite de quantification	NIOSH 1459 : 0,035 mg soit 7 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé	INRS Metropol 021 : NR
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NIOSH 1459 : 0,010 mg soit 3,3 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	INRS Metropol 021 : NR
	Limite de quantification	NIOSH 1459 : 0,035 mg soit 11,7 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	INRS Metropol 021 : NR
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>NF X 43-267 : 2004, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001 : protocoles destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissant des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse.</p> <p>Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1459 pour le prélèvement et l'analyse de l'acrylate de méthyle.</p>	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2552, issue 1 : 2003</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube d'anasorb CMS (tamis moléculaire carboné) : 150/75 mg	-
	Débit	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	-
	Volume	1 à 5 L	-
	Durée	15 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 1mL CS ₂ pendant 30 min	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Etalonnage avec solution d'acrylate de méthyle dans CS ₂	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2	Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2552, issue 1 : 2003</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	applicable entre 0,39 et 34,5 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 5 L	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	92,3% en moyenne (dopage avec 5 niveaux compris entre 19,2 µg et 172,3µg d'acrylate de méthyle soit entre 3,8 et 34,5 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé)	-
Taux de récupération	105,3% après stockage pendant 4 semaines à 5°C	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	stable 30 jours à 5°C (étude à environ 17,6 mg.m ⁻³ (dopage de tube ou atmosphère contrôlée non précisé), récupération de 105,3%)	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube d'anasorb CMS – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 2552, issue 1 : 2003</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,5 µg soit 0,1 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	1,9 µg soit 0,38 mg.m ⁻³ pour 5L d'air prélevé	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,5 µg soit 0,17 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	1,9 µg soit 0,63 mg.m ⁻³ pour 3L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>OSHA 92 : 1991</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol à 10% en masse 110/55 mg (tube type SKC 226-73)	-
	Débit	0,05 L.min ⁻¹	-
	Volume	VLEP-8h : 12 L VLCT : 0,75 L	-
	Durée	15 à 240 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1mL de solution de désorption (ajout de 250µL d'étalon interne (ici benzène) dans 1L de CS ₂).	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire SPB-5 Etalonnage interne	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>OSHA 92 : 1991</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	17,5 à 70 mg.m ⁻³		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	99,7% sur la plage 17,5 à 70 mg.m ⁻³ (dopage de tube) Stabilité des échantillons désorbés : récupération moyenne après réanalyse des échantillons désorbés après 24 h de stockage = 90%.		-
Taux de récupération	96,7% (étude stockage 15 jours à température ambiante)		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	Volume de claquage : estimé à 28,1L à partir de tests réalisés sous atmosphère contrôlée : humidité relative : 80%, concentration en acrylate de méthyle : 70,5 mg.m ⁻³ . Prélèvement réalisé à 0,05 L.min ⁻¹ . (extrapolation à partir des différents résultats obtenus : pour 19,5L prélevé, la seconde partie du tube contient 1,08% de la concentration en amont, pour 17,25L la seconde partie du tube contient 0,54%, pour des volumes ≤ 15,75L la seconde partie ne contient pas d'acrylate de méthyle). Ce volume de claquage correspond à 1,98 mg d'acrylate de méthyle sur le tube		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée sur l'intervalle 17,5 à 70 mg.m ⁻³		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stabilité 15 jours à température ambiante (récupération >96,7%)		-
Conditions environnementales	NR		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID OSHA 92 : 1991	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité : ± 10,8% (correspond à la fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement) Des tests de reproductibilité ont été menés et aucun résultat ne diffère de la valeur théorique avec une fidélité de ± 10,8%	-
	Limite de détection	1,682 µg d'acrylate de méthyle soit 0,14 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic d'une hauteur d'environ 5 fois le bruit de fond)	-
	Limite de quantification	1,682 µg d'acrylate de méthyle soit 0,14 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%)	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	1,682 µg d'acrylate de méthyle soit 2,24 mg.m ⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic d'une hauteur d'environ 5 fois le bruit de fond)	-
	Limite de quantification	1,682 µg d'acrylate de méthyle soit 2,24 mg.m ⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%)	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	MDHS 88 : badge 3M 3500/20 , tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 : anasorb® 747 INRS Metropol 021 + C : badge Gabie	-
	Débit	MDHS 88 : <ul style="list-style-type: none"> • dräger ORSA-5 : 6,17 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • 3M 3500/20 : 35,8 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • tube SKC575-002 : 15,7 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation A) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants. INRS Metropol 021 + C : Badge Gabie : 39,8 mL.min ⁻¹ (Calculé)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	MDHS 88 : désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour l'acrylate de méthyle) : <ul style="list-style-type: none"> • 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min • tube Dräger ORSA-5 : • tube SKC575-002 : 2mL dans le badge INRS Metropol 021 + C : transférer le contenu du badge Gabie dans un flacon de désorption et ajouter un volume connu de solvant de désorption (en général 5mL de CS ₂)	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	NR	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	MDHS 88 : 1-1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation l'acrylate de méthyle non précisé) INRS Metropol 021 + C : NR	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite MDHS 88 : Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. Le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement excepté pour le tube SKC575-002 qui a été validé par le fabricant expérimentalement (niveau A) INRS Metropol 021 + C : NR	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	MDHS 88 : faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 5 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 5		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de tenax (200mg)	-
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	-
	Volume	2,5 L	-
	Durée	10 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 5	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID MDHS 72 : 1993	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acrylate de méthyle non précisé)	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention. Pour l'acrylate de méthyle : <ul style="list-style-type: none"> • Volume de rétention sur tenax : 13 L • Volume de sécurité sur tenax : 6,5 L 	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés). Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 5		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas d'acrylate de méthyle) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.6 : Acétate de vinyle

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube charbon actif 100/50 mg (TCAN) ou 900/300 mg (TCA)	
	Débit	TCAN : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ , TCA : 1 L.min ⁻¹	
	Volume	Pour comparaison à VLEP-8h : TCAN : 12 à 20 L, TCA : 45 à 90 L Pour comparaison à VLCT : TCA : 15L	
	Durée	15min à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1 à 10 mL de CS ₂ , pendant 30min.	
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne très polaire phase type TCEP, Etalonnage interne acétate de n-propyle	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1450, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	NR.	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1450, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		NF X 43-267 : 2004: protocole destiné au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissant des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID <i>OSHA 51 : 1985 ; NIOSH 1453, issue 2 : 1998 ; MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de tamis moléculaire carboné amborsorb XE-374 (type orbo 92) 160/80 mg	-
	Débit	OSHA 51 : 0,1 L.min ⁻¹ NIOSH 1453 : 0,1 à 0,2 L.min ⁻¹	-
	Volume	VLEP-8h : 24 L VLCT : 0,75 L	NIOSH 1453 : 0,085 à 24 L
	Durée	15 à 240 min NIOSH 1453 : 1 à 240 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1mL de solution de désorption (ajout de 250µL d'étalon interne (ici benzène) dans 1L de CS ₂).	NIOSH 1453 désorption avec 1 mL de solution de dichlorométhane/méthanol (95/5) pendant 30 min
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire SPB-5 Etalonnage interne	NIOSH 1453 colonne capillaire silice fondue, 30m * 0,32 mm, recouverte film intérieur 5% de (phényl)-méthylpolisiloxane 1,00 µm ou équivalent

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID <i>OSHA 51 : 1985 ; NIOSH 1453, issue 2 : 1998 ; MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	OSHA 51 : 7,8 à 29,6 mg.m ⁻³ NIOSH 1453 : applicable entre 0,3 et 870 mg.m ⁻³		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	95,3 % sur la plage 7,8 à 29,6 mg.m ⁻³ (dopage de tube)		-
Taux de récupération	> 90 % après 14 jours de stockage à 5°C (voir essais de conservation et stockage)		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	Volume de claquage : 58 L (essais en atmosphère contrôlée à 150 mg.m ⁻³ , HR = 70%, température ambiante, prélèvement à 0,19 L.min ⁻¹). Ce volume correspond à une capacité de 8,7 mg.		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée sur l'intervalle 7,8 à 29,6 mg.m ⁻³		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stabilité 14 jours à 5°C (échantillons prélevés en atmosphère contrôlée (50min à 0,22 L.min ⁻¹ , concentration en acétate de vinyle 30 mg.m ⁻³ , HR = 80%, température ambiante), taux de récupération >90%		-
Conditions environnementales	NR		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption dichlorométhane/méthanol – analyse par GC/FID <i>OSHA 51 : 1985 ; NIOSH 1453, issue 2 : 1998 ; MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité : $\pm 11\%$ (correspond à la fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 18 jours à 5°C en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement)	-
	Limite de détection	1 μg d'acétate de vinyle soit 0,04 mg.m^{-3} pour 24 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic mesurable équivalent à la limite de détection analytique)	-
	Limite de quantification	1 μg d'acétate de vinyle soit 0,04 mg.m^{-3} pour 24 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$)	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	1 μg d'acétate de vinyle soit 1,33 mg.m^{-3} pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic mesurable équivalent à la limite de détection analytique)	-
	Limite de quantification	1 μg d'acétate de vinyle soit 1,33 mg.m^{-3} pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de $\pm 25\%$)	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	MDHS 88 : tube Dräger ORSA-5, badge 3M 3500/20 , tube SKC575-002 : anasorb® 747 INRS Metropol 021 + C : badge Gabie	-
	Débit	MDHS 88 : <ul style="list-style-type: none"> • dräger ORSA-5 : 6,2 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • 3M 3500/20 : 35,8 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants. INRS Metropol 021 + C : Badge Gabie : 39,8 mL.min ⁻¹ (Calculé)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	MDHS 88 : désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour l'acétate de vinyle) : <ul style="list-style-type: none"> • tube Dräger ORSA-5 : transfert de l'adsorbant dans un vial et ajout de 2 à 10mL de solvant de désorption, agitation occasionnelle pendant 30min • 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min INRS Metropol 021 + C : transfert du contenu du badge Gabie dans un flacon de désorption et ajouter un volume connu de solvant de désorption (en général 5mL de CS ₂)	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	NR	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		
Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID		
<i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>		
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	MDHS 88 : 1-1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation l'acétate de vinyle non précisé) INRS Metropol 021 + C : NR	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite MDHS 88 : Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Les protocoles MDHS 88 et INRS Metropol 021 + C restent généraux et renvoient aux données des fabricants des supports cités. Le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement.	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	MDHS 88 : faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.7 : 2-méthoxyéthanol

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
<i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1403, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 138-3 : 1995, DFG solvent mixture 3</i>			
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif 100/50 mg (TCAN)	INRS metropol 022 : utilisation TCA : 900/300 mg possible
	Débit	TCAN : 0,01 à 0,1 L.min ⁻¹ TCA : 0,2 à 1 L.min ⁻¹	OSHA 53 : 0,1 L.min ⁻¹ OSHA 79 : 0.1 L.min ⁻¹ ou 1 L.min ⁻¹ pour VLCT INRS Metropol 022 : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ (TCAN) NIOSH 1403 : 0,01 à 0,05 L.min ⁻¹ (max : 0,2 L.min ⁻¹) DFG : 0.08 L.min ⁻¹
	Volume	TCAN : 6 à 48 L	OSHA 53 : 10L OSHA 79 : 48L pour VLEP-8h ou 15L pour VLCT INRS metropol 022 : 15L (TCAN) ou 60L (TCA) DFG : 9.6L (< 30L)
Analyse	Durée	15 min à 480 min	OSHA 53 : 100 min NIOSH 1403 : 120-480 min INRS metropol 022 : 150-300 min (TCAN) ou 60-300 min (TCA) DFG : 2h
	Préparation échantillon	Désorption CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5)	OSHA 79 : ajout de 125 mg de sulfate de magnésium avant ajout 1mL solvant de désorption (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5)) INRS Metropol 022 : désorption CH ₂ Cl ₂ /CS ₂ (50/50) ou CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5) DFG : désorption CH ₃ OH/CS ₂ /CH ₂ Cl ₂ (5/35/60)
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	colonne non polaire phase type diméthylpolysiloxane	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1 Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1403, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 138-3 : 1995, DFG solvant mixture 3</i>		
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,15 – 64,5 mg.m ⁻³	OSHA 79 : 0,15 à 0,6 mg.m ⁻³ OSHA 53 : 8 à 32 mg.m ⁻³ NIOSH 1403 : applicable entre 0,33 et 64,5 mg.m ⁻³ mais validée sur la plage 44 à 160 mg.m ⁻³ INRS Metropol 022 : 1,6 à 24 mg.m ⁻³ DFG solvant mixture 3 : 29,3 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	> 95%	OSHA 79 : 95,8% (dopage de tubes) OSHA 53 : 97,9 % (dopage de tubes) NIOSH 1403 : 97,8 % (dopage de tubes)
Taux de récupération	> 80%	OSHA 79 : 96 à 80 % (étude stockage 15j à température ambiante) OSHA 53 : 97% (étude stockage 15j à température ambiante) NIOSH 1403 : 103,8 % (étude de stockage) DFG solvant mixture 3 : 85%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	OSHA 53 et 79 : absence de claquage de tube pendant au moins 6h: prélèvement à 0,2 L.min ⁻¹ dans une atmosphère à 32 mg.m ⁻³ (température 20-25°C, HR = 80%). Test similaire réalisé en présence de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol à 48, 32, 54 et 38 mg.m ⁻³ : absence de claquage pendant au moins 5h.	NIOSH 1403 : 128L à 158 mg.m ⁻³ ce qui correspond à une quantité d'environ 20 mg de 2-méthoxyéthanol sur le tube (atmosphère contrôlée, pas d'information sur le débit de prélèvement).
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	OSHA 53 : réponse linéaire sur la plage de 8 à 32 mg.m ⁻³ OSHA 79 : réponse linéaire sur la plage de 0,15 - 0,6 mg.m ⁻³	-

Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
METHODE 1	<i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1403, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 138-3 : 1995, DFG solvant mixture 3</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NIOSH 1403 : Stable 30 jours à 5°C (taux de récupération 103,8%, concentration correspondante : environ 0,16 mg.m ⁻³ . Il n'est pas précisé s'il s'agit de tests réalisés sous atmosphère contrôlée ou de dopage de tubes).	OSHA 53 : stable 15 jours à température ambiante (taux de récupération supérieur à 98%, tests réalisés sous atmosphère contrôlée : 16 mg.m ⁻³ , température et pression ambiante, HR = 80%, débit 0,2L.min ⁻¹ pendant 50min) OSHA 79 : stable 15 jours si conservation à 0°C (taux de récupération = 84%, test sous atmosphère contrôlée : 1,2 mg.m ⁻³ 2-méthoxyéthanol + 7,2 mg.m ⁻³ 2-éthoxyéthanol, HR = 80%, température et pression ambiante, prélèvement 12L à 0,2L.min ⁻¹ (l'équivalence de prélever 12L à 4* valeur cible au lieu de 48L à la valeur cible a été validée)
Conditions environnementales	Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption	-
Sélectivité	aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
<i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1403, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 138-3 : 1995, DFG solvant mixture 3</i>			
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	OSHA 79 : fidélité $\pm 11,7\%$ (correspond à la fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours au réfrigérateur en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement)	OSHA 53 : fidélité $\pm 10,5\%$ NIOSH 1403 : justesse $\pm 41\%$, précision : $\pm 7,2\%$, biais non significatif DFG solvant mixture 3 : 27,1%(incertitude élargie selon NF EN 482 : 2006)
	Limite de détection	OSHA 79 : 1 μg soit 0,021 mg.m^{-3} pour 48L d'air prélevé (dopage de tube)	OSHA 53 : 3,1 μg soit 0,3 mg.m^{-3} pour 10L d'air prélevé (dopage de tube) NIOSH 1403 : 0,8 μg soit 0,13 mg.m^{-3} pour 6L d'air prélevé (dopage de tube) IRSST 138-3 : 9,6 μg soit 0,96 mg.m^{-3} pour 10L d'air
	Limite de quantification	OSHA 79 : 1 μg soit 0,021 mg.m^{-3} pour 48L d'air prélevé (dopage de tube)	OSHA 53 : 3,1 μg soit 0,03 mg.m^{-3} pour 10L d'air prélevé (dopage de tube) NIOSH 1403 : 2 μg soit 0,33 mg.m^{-3} pour 6L d'air prélevé (dopage de tube) DFG solvant mixture 3 : 25,2 μg soit 0,9 mg.m^{-3} pour 28L d'air prélevé (dopage de tube)
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	OSHA 79 : 1 μg soit 0,067 mg.m^{-3} pour 15L d'air prélevé (dopage de tube)	-
	Limite de quantification	OSHA 79 : 1 μg soit 0,067 mg.m^{-3} pour 15L d'air prélevé (dopage de tube)	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		MDHS 96, NF X 43-267, NF ISO 16200-1 : Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Ils définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Le protocole MDHS 96 renvoie au protocole NIOSH 1403 et la norme NF ISO 16200-1 renvoie au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 : anasorb® 747	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> Dräger ORSA-5 : 6,34 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) 3M 3500/20 : 36,3 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation B) tube SKC575-002 : 16,01 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour le 2-méthoxyéthanol) : <ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min <ul style="list-style-type: none"> tube Dräger ORSA-5 : tube SKC575-002 : 2mL dans le badge 	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 2-méthoxyéthanol non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	<p>Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Badge 3M 3500/20 : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation partielle niveau 1B) ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838 • tube Däger ORSA-5 et tube SKC575-002 : le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR		-
Conditions environnementales	faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le Badge 3M 3500/20 est conforme à la norme EN 838 (niveau 1B), ce qui induit une incertitude globale ≤ 30% pour les prélèvements entre 0,5 et 2 VLEP.	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993; NF EN ISO 16017-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg tenax ou 300mg chromosorb 106)	-
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	-
	Volume	2,5L	-
	Durée	10 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	
		<i>MDHS 72 : 1993 ; NF EN ISO 16017-1 : 2001</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 2-méthoxyéthanol non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	<p>le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention.</p> <p>Pour le 2-méthoxyéthanol :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volume de rétention sur tenax : 6L • Volume de sécurité sur tenax : 3L • Volume de rétention sur chromosorb 106 : 9,6L • Volume de sécurité sur chromosorb 106: 5L 		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11mois à température ambiante : 87,3% et 93,1 ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés)		-
Conditions environnementales	<p>Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés).</p> <p>Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.</p>		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993; NF EN ISO 16017-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas de 2-méthoxyéthanol) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995; NF EN ISO 16017-2 : 2003</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg de Porapak Q, ou 200 mg de Chromosorb 106)	-
	Débit	Tube contenant 200 mg de Porapak Q : 0,48 mL.min ⁻¹ (Données expérimentales, niveau d'évaluation A) Tube contenant 200 mg de Chromosorb 106 : 0,51 mL.min ⁻¹ (Données expérimentales, niveau d'évaluation B)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 ou BP-10	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995; NF EN ISO 16017-2 : 2003</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 2-méthoxyéthanol non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer (2 procédures sont décrites). L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Génération d'atmosphères tests		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Pas de renseignement sur les adsorbants préconisés (Porapak Q ou chromosorb 106). Le protocole précise que la stabilité pour ces adsorbants n'est pas connue mais supposée correcte sur la base de résultats obtenus sur le tenax (Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11 mois à température ambiante : 87.3% et 93,1 ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés))		-
Conditions environnementales	Le débit d'échantillonnage est susceptible d'être légèrement diminué par une augmentation de température à l'image de ce qui a été montré pour le benzène : 0,2 % (°C) ⁻¹ . Il n'est pas affecté par la présence d'humidité dans l'air (jusqu'à une hygrométrie de 95% à 20°C). Par contre, les paramètres techniques de la désorption (facteur de split pour les colonnes capillaires) devront être modifiés en cas de forte humidité lors des prélèvements avec les adsorbants carbonés.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995; NF EN ISO 16017-2 : 2003</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Les adsorbants cités dans cette méthode (Porapak Q et Chromosorb 106) sont conformes aux exigences du protocole du HSE (MDHS 27) pour l'évaluation des tubes à diffusion (précision sur la détermination expérimentale du débit d'échantillonnage de l'ordre de 12%, exprimée sous la forme d'un coefficient de variation-données obtenues avec benzène, toluène, heptane, xylène et décane).	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 80 présente 5 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation complète (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). <ul style="list-style-type: none"> • C: Débit d'échantillonnage calculé, valeur idéale • D : débit d'échantillonnage calculé d'après un volume de claquage • E : débit d'échantillonnage calculé d'après une isotherme d'adsorption 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.8 : Acétate de 2 méthoxyéthyle

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1451, issue 2 : 1994, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 139-2: 1993, BGIA 7569 : 2008</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif type TCAN : 100/50 mg	INRS metropol 022 : utilisation TCA : 900/300 mg possible BGIA 7569 : tube charbon actif Dräger type B (300/700 mg)
	Débit	TCAN : 0,01 à 0,1 L.min ⁻¹ TCA : 0,2 à 1 L.min ⁻¹	OSHA 53 : 0,1 L.min ⁻¹ OSHA 79 : 0.1 L.min ⁻¹ ou 1 L.min ⁻¹ pour VLCT INRS Metropol 022 : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ (TCAN) NIOSH 1451 : 0,01 à 0,2 L.min ⁻¹ BGIA 7569 : 0,083L/min pour prélèvement de 8h ou 0,333 pour prélèvement de 2h.
	Volume	TCAN : 6 à 48 L	OSHA 53 : 10L OSHA 79 : 48L pour VLEP-8h ou 15L pour VLCT NIOSH 1451 : 0.2 à 20L INRS metropol 022 : 15L (TCAN) ou 60L (TCA) BGIA 7569 : 40L
	Durée	15 min à 480 min	OSHA 53 : 100 min INRS metropol 022 : 150-300 min (TCAN) ou 60-300 min (TCA) BGIA 7569 : 120 à 480 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5)	INRS Metropol 022 : désorption CH ₂ Cl ₂ / CS ₂ (50/50) CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5). BGIA 7569 : désorption CH ₂ Cl ₂ / CH ₃ OH/H ₂ O (60/35/5) : 10mL, 2h, puis ajout de 5µL d'étalon interne (2-methylmercaptan/undécane 1/1) NIOSH 1451 : désorption 1mL CS ₂

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
		<i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1451, issue 2 : 1994, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 139-2: 1993, BGIA 7569 : 2008</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	colonne non polaire phase type diméthylpolysiloxane	BGIA 7569 : 2 colonnes de séparation de polarité différente. L'évaluation est réalisée à partir de la moyenne des résultats donnés par les 2 colonnes. Si les résultats ne concordent pas, la valeur à retenir est déterminée en fonction de différents critères (présence d'interférents, etc...).

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
METHODE 1	<i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1451, issue 2 : 1994, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 139-2: 1993, BGIA 7569 : 2008</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,25 – 225 mg.m ⁻³	OSHA 79 : 0,25 à 1,0 mg.m ⁻³ OSHA 53 : 12 à 48 mg.m ⁻³ NIOSH 1451 : applicable entre 1,5 et 225 mg.m ⁻³ mais validée sur la plage 51 à 214 mg.m ⁻³ INRS Metropol 022 : 2,4 à 36 mg.m ⁻³ BGIA 7569 : 2 à 53 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	> 95%	OSHA 79 : 97,9% (dopage de tubes) OSHA 53 : 100,2 % (dopage de tubes)
Taux de récupération	> 95%	OSHA 79 : > 96 % (étude stockage 15 jours à T réfrigérée) OSHA 53 : >97 % (étude stockage 15 jours à 0°C) NIOSH 1451 : 99,8 %
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	OSHA 53 et 79 : absence de claquage de tube pendant au moins 6h: prélèvement à 0,2 L.min ⁻¹ dans une atmosphère à 48 mg.m ⁻³ (température 20-25°C, HR = 80%). Test similaire réalisé en présence de 2MEA, 2ME, 2EEA et 2EE à 48, 32, 54 et 38 mg.m ⁻³ : absence de claquage pendant au moins 5h.	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	OSHA 53 : réponse linéaire sur la plage de 12 à 48 mg.m ⁻³ OSHA 79 : réponse linéaire sur la plage de 0,25 – 1,0 mg.m ⁻³	-

DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1451, issue 2 : 1994, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 139-2: 1993, BGIA 7569 : 2008</i>	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stable 15 jours à 0°C	OSHA 53 : stable 15 jours à 0°C (taux de récupération supérieur à 97%, tests réalisés sous atmosphère contrôlée : 24 mg.m ⁻³ , température et pression ambiante, HR = 80%, débit 0,2 L.min ⁻¹ pendant 50min) OSHA 79 : stable 15 jours si conservation à 0°C (taux de récupération supérieur à 94%, test sous atmosphère contrôlée : 2,0 mg.m ⁻³ acétate de 2-méthoxyéthyle + 10,8 mg.m ⁻³ acétate de 2-éthoxyéthyle, HR = 80%, température et pression ambiante, prélèvement 12L à 0,2L.min ⁻¹ (la validité de prélever 12L à 4*valeur cible au lieu de 48L à la valeur cible a été vérifiée))
Conditions environnementales	Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption	-
Sélectivité	aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
<i>OSHA 79 : 1990, OSHA 53 : 1985, NIOSH 1451, issue 2 : 1994, MDHS 96 : 2000, INRS Metropol 022/V01 : 2009, Afnor NF X 43-267 : 2004, NF ISO 16200-1 : 2001, IRSST 139-2: 1993, BGIA 7569 : 2008</i>			
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	OSHA 79 : précision $\pm 11,1\%$ (correspond à la précision avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours au réfrigérateur en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement)	OSHA 53 : précision $\pm 10,1\%$ NIOSH 1451: justesse $\pm 13,3\%$, précision : $\pm 7,8\%$, biais : $-0,4\%$
	Limite de détection	OSHA 79 : $0,40 \mu\text{g}$ soit $8,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour 48L d'air prélevé	OSHA 53 : $0,48 \mu\text{g}$ soit $0,05 \text{mg.m}^{-3}$ pour 10L d'air NIOSH 1451 : $10 \mu\text{g}$ soit $0,5 \text{mg.m}^{-3}$ pour 20L d'air IRSST 139-2 : $15\mu\text{g}$ soit $1,5 \text{mg.m}^{-3}$ pour 10L d'air
	Limite de quantification	OSHA 79 : $0,40 \mu\text{g}$ soit $8,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour 48L d'air prélevé	OSHA 53 : $0,48 \mu\text{g}$ soit $0,05 \text{mg.m}^{-3}$ pour 10L d'air NIOSH 1451 : $30 \mu\text{g}$ soit $1,5 \text{mg.m}^{-3}$ pour 20L d'air BGIA 7569 : $80\mu\text{g}$ soit 2mg.m^{-3} pour 40L d'air
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	OSHA 79 : $0,40 \mu\text{g}$ soit $0,027 \text{mg.m}^{-3}$ pour 15L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	OSHA 79 : $0,40 \mu\text{g}$ soit $0,027 \text{mg.m}^{-3}$ pour 15L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		MDHS 96, NF X 43-267, NF ISO 16200-1 : Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Ils définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1451 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20 tube Däger ORSA-5 tube SKC575-002 : anasorb® 747 Tube radiello	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> • Badge 3M 3500/20 : 29,0 mL.min⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation B) • tube Däger ORSA-5 : 5,14 mL.min⁻¹ (calculé, niveau d'évaluation C) • tube SKC575-002 : 13,1 mL.min⁻¹ (calculé, niveau d'évaluation C) • Tube radiello ; 64 mL.min⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation A) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
	Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle) : <ul style="list-style-type: none"> • 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min • tube Dräger ORSA-5 : 2 à 10mL dans flacon septum, agitation pendant 30min • tube SKC575-002 : 2mL dans le badge • tube radiello : 2mL directement dans la cartouche de stockage, minimum 30min.
Technique d'analyse		GC/FID	-
Paramètres analytiques		Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle non précisé)	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	<p>Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Badge 3M 3500/20 : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation partielle niveau 1B) ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838 • tube Däger ORSA-5 et tube SKC575-002 : le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. • Tube radiello : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation complète niveau 1A) ou protocole NIOSH ou équivalent 	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	Faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le Badge 3M 3500/20 et le tube radiello sont conformes à la norme EN 838 (niveau 1B et 1A respectivement), ce qui induit une incertitude globale $\leq 30\%$ pour les prélèvements entre 0,5 et 2 VLEP.	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993; NF EN ISO 16017-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg tenax ou 300mg chromosorb 106)	-
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	-
	Volume	2,5L	-
	Durée	10 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID	
<i>MDHS 72 : 1993; NF EN ISO 16017-1 : 2001</i>			
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	<p>le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention.</p> <p>Pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle :</p> <p>Volume de rétention sur tenax : 16L</p> <p>Volume de sécurité sur tenax : 8L</p> <p>Volume de rétention sur chromosorb 106 : 1720L</p> <p>Volume de sécurité sur chromosorb 106: 860L</p>		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11mois à température ambiante : 100,6% et 98,9 ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés)		-
Conditions environnementales	<p>Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés).</p> <p>Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.</p>		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993; NF EN ISO 16017-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas d'acétate de 2-méthoxyéthyle) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995; NF EN ISO 16017-2 : 2003</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Passif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant : 200 mg de Porapak Q	-
	Débit	0,58 mL.min ⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation A)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 ou BP-10	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995; NF EN ISO 16017-2 : 2003</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acétate de 2-méthoxyéthyle non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer (2 procédures sont décrites). L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Génération d'atmosphères tests		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Pas de renseignement sur l'adsorbant préconisé (Porapak Q). Le protocole précise que la stabilité pour cet adsorbant n'est pas connue mais supposée correcte sur la base de résultats obtenus sur le tenax (Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11 mois à température ambiante : 87,3% et 93,1 ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés))		-
Conditions environnementales	Le débit d'échantillonnage est susceptible d'être légèrement diminué par une augmentation de température à l'image de ce qui a été montré pour le benzène : 0,2 % (°C) ⁻¹ . Il n'est pas affecté par la présence d'humidité dans l'air (jusqu'à une hygrométrie de 95% à 20°C). Par contre, les paramètres techniques de la désorption (facteur de split pour les colonnes capillaires) devront être modifiés en cas de forte humidité lors des prélèvements avec les adsorbants carbonés.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995; NF EN ISO 16017-2 : 2003</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	L'adsorbant cité dans cette méthode (Porapak Q) est conforme aux exigences du protocole du HSE (MDHS 27) pour l'évaluation des tubes à diffusion (précision sur la détermination expérimentale du débit d'échantillonnage de l'ordre de 12%, exprimée sous la forme d'un coefficient de variation- données obtenues avec benzène, toluène, heptane, xylène et décane).	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 80 présente 5 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation complète (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). <ul style="list-style-type: none"> • C: Débit d'échantillonnage calculé, valeur idéale • D : débit d'échantillonnage calculé d'après un volume de claquage • E : débit d'échantillonnage calculé d'après une isotherme d'adsorption 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.9 : 2-éthoxyéthanol

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
<i>OSHA 79 : 1990; OSHA 53 : 1985; NIOSH 1403, issue 3 : 2003; INRS Metropol 022/V01 : 2009; INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>			
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif 100/50 mg (TCAN)	INRS metropol 022 : utilisation tube charbon actif 900/300 mg possible (TCA)
	Débit	TCAN : 0,01 à 0,2 L.min ⁻¹ TCA : 0,2 à 1 L.min ⁻¹	OSHA 53 : 0,1 L.min ⁻¹ OSHA 79 : 0.1 L.min ⁻¹ ou 1 L.min ⁻¹ pour VLCT INRS Metropol 022 : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ (TCAN) NIOSH 1403 : 0,01 à 0,05 L.min ⁻¹ INSHT MTA/MA-017/A89 : 0,2 L.min ⁻¹ max
	Volume	TCAN : 1 à 48 L	OSHA 53 : 10L OSHA 79 : 48L pour VLEP-8h ou 15L pour VLCT NIOSH 1403 : 1 à 6L INRS metropol 022 : 15L (TCAN) ou 60L (TCA) INSHT MTA/MA-017/A89 : 10 L
	Durée	15 min à 480 min	OSHA 53 : 100 min NIOSH 1403 : 20-480 min INRS metropol 022 : 150-300 min (TCAN) ou 60-300 min (TCA) INSHT MTA/MA-017/A89 : 50min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5)	OSHA 79 : ajout de 125 mg de sulfate de magnésium avant ajout 1mL solvant de désorption (CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5)) INRS Metropol 022 : désorption CH ₂ Cl ₂ /CS ₂ (50/50) ou CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5) INSHT MTA/MA-017/A89 : désorption avec 1mL de CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5). La solution de désorption contient un étalon

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
		<i>OSHA 79 : 1990; OSHA 53 : 1985; NIOSH 1403, issue 3 : 2003; INRS Metropol 022/V01 : 2009; INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
			interne (hexan-1-ol) à la concentration de $1\mu\text{L.mL}^{-1}$
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	colonne capillaire silice fondue (30m*0,32mm), crossbonded carbowax®-DA	<p>OSHA 53 : en verre remplie avec 0,2% carbowax 1500 sur GP 80/100 carbopack C</p> <p>OSHA 79 : colonne capillaire silice fondue phase stationnaire de diphényle/diméthyle polysiloxane (60m*0,32m) Restek RTx-Volatiles</p> <p>INRS Metropol 022 : colonne non polaire (phase type diméthylpolysiloxane)</p> <p>INSHT MTA/MA-017/A89 :</p>

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		
Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
<i>OSHA 79 : 1990; OSHA 53 : 1985; NIOSH 1403, issue 3 : 2003; INRS Metropol 022/V01 : 2009; INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>		
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,9 – 40 mg.m ⁻³	OSHA 79 : 0,9 à 3,6 mg.m ⁻³ OSHA 53 : 9 à 38 mg.m ⁻³ NIOSH 1403 : applicable entre 2 et 373 mg.m ⁻³ mais validée sur la plage 340 à 1460 mg.m ⁻³ INRS Metropol 022 : 1,9 à 28,5 mg.m ⁻³ (non précisé pour les tubes TCA) INSHT MTA/MA-017/A89 : 1,5 à 40 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	> 95%	OSHA 79 : 96,5% (sur la plage 0,9-3,6 mg.m ⁻³ , dopage de tubes) OSHA 53 : 99 % (sur la plage 9,5-38 mg.m ⁻³ , dopage de tubes) NIOSH 1403 : 100,2 % (sur la plage 2-373 mg.m ⁻³ , dopage de tubes) INRS Metropol 022 : 97,7% à la concentration de 28,5 mg.m ⁻³ et 92,9% à la concentration de 1,9 mg.m ⁻³ INSHT MTA/MA-017/A89 : > 97% sur la plage 2,17 – 36,8 mg.m ⁻³
Taux de récupération	> 84%	OSHA 79 : > 84 % (étude stockage 15j à température ambiante) OSHA 53 : > 97% (étude stockage 15j à température ambiante) NIOSH 1403 : 105 % (étude de stockage 30 jours à 5°C) INSHT MTA/MA-017/A89 : >92% (étude stockage 15 jours à température réfrigérée)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-

Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
METHODE 1	<p style="text-align: center;"><i>OSHA 79 : 1990; OSHA 53 : 1985; NIOSH 1403, issue 3 : 2003; INRS Metropol 022/V01 : 2009; INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i></p>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Capacité / Volume de claquage	OSHA 53 et 79 : absence de claquage de tube pendant au moins 6h: prélèvement à 0,2 L.min ⁻¹ dans une atmosphère à 38 mg.m ⁻³ de 2-éthoxyéthanol (température 20-25°C, HR = 80%). Test similaire réalisé en présence de 2-méthoxyéthyle, de 2-méthoxyéthanol, d'acétate de 2-éthoxyéthyle et de 2-éthoxyéthanol à 48, 32, 54 et 38 mg.m ⁻³ : absence de claquage pendant au moins 5h.	NIOSH 1403 : >10L pour des concentrations de 340 à 1460 mg.m ⁻³ ce qui correspond à une quantité de 2-éthoxyéthanol sur le tube de 3,4 à 14,6 mg (prélèvement en atmosphère contrôlée, pas d'information sur le débit de prélèvement. L'étude n'est pas détaillée).
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	OSHA 53 : réponse linéaire sur la plage de 9 à 38 mg.m ⁻³ OSHA 79 : réponse linéaire sur la plage de 0,9 - 3,6 mg.m ⁻³	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NIOSH 1403 : Stable 30 jours à 5°C (taux de récupération 105%, concentration correspondante : environ 0,94 mg.m ⁻³ . Il n'est pas précisé s'il s'agit de tests réalisés sous atmosphère contrôlée ou de dopage de tubes).	OSHA 53 : stable 15 jours à température ambiante (tests réalisés sous atmosphère contrôlée : 19 mg.m ⁻³ , température et pression ambiante, HR = 80%, débit 0,2L.min ⁻¹ pendant 50min) OSHA 79 : stable 15 jours si conservation à température ambiante (taux de récupération = 84%, test sous atmosphère contrôlée : 1,2 mg.m ⁻³ 2-méthoxyéthanol + 7,2 mg.m ⁻³ de 2-éthoxyéthanol, HR = 80%, température et pression ambiante, prélèvement 12L à 0,2L.min ⁻¹ (l'équivalence de prélever 12L à 4* valeur cible au lieu de 48L à la valeur cible a été validée) INSHT MTA/MA-017/A89 : stable 15 jours à température réfrigérée (tests réalisés sous atmosphère contrôlée : 36,73 mg.m ⁻³ , HR = 72%, débit 0,2L.min ⁻¹ pendant 50min)
Conditions environnementales	Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption	-
Sélectivité	aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
		<i>OSHA 79 : 1990; OSHA 53 : 1985; NIOSH 1403, issue 3 : 2003; INRS Metropol 022/V01 : 2009; INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	<p>OSHA 79 : fidélité $\pm 12,3\%$ (correspond à la fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement)</p>	<p>OSHA 53 : fidélité $\pm 10,5\%$ NIOSH 1403 : justesse $\pm 11\%$, précision : 0.056 (entre 340 et 1460 mg.m⁻³), biais non significatif INSHT MTA/MA-017/A89 : précision de la méthode : 0,5 à 4,4%, biais de la méthode : -5,2 à -8,5% (essais interlaboratoires, prélèvement en atmosphère contrôlée : HR variant de 30 à 73%, température non mentionnée, concentration en 2-éthoxyéthanol variant de 1,69 à 39,48 mg.m⁻³)</p>
	Limite de détection	<p>OSHA 79 : 0,37 μg soit 7,8 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 48L d'air prélevé (dopage de tube)</p>	<p>OSHA 53 : 0,56 μg soit 0,06 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (dopage de tube) NIOSH 1403 : 0,7 μg soit 0,7 mg.m⁻³ pour 1L d'air prélevé (dopage de tube) INSHT MTA/MA-017/A89 : 5 ng injecté dans le chromatographe (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée produisant un pic avec un rapport signal/bruit de 5/1). Cette quantité correspond à une quantité de 1 à 5 μg sur le tube en fonction de la quantité de solution de désorption injectée (1 à 5μL). Ceci correspond alors à une concentration comprise entre 0,1 et 0,5 mg.m⁻³ pour 10L d'air prélevé (correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube de prélèvement qui produit un pic d'une hauteur égale au bruit de fond augmenté de 3 écarts type).</p>

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
<i>OSHA 79 : 1990; OSHA 53 : 1985; NIOSH 1403, issue 3 : 2003; INRS Metropol 022/V01 : 2009; INSHT MTA/MA-017/A89 : 1989; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>			
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	
Limite de quantification		Détails particuliers ⁽¹⁾	
		OSHA 79 : 0,37 µg soit 7,8 µg.m ⁻³ pour 48L d'air prélevé (dopage de tube)	OSHA 53 : 0,56 µg soit 0,06 mg.m ⁻³ pour 10L d'air prélevé (dopage de tube) NIOSH 1403 : 2 µg soit 0,2 mg.m ⁻³ pour 1L d'air prélevé (dopage de tube) INSHT MTA/MA-017/A89 ::entre 3 et 15 µg sur le tube soit entre 0,3 et 1,5 mg.m ⁻³ pour 10L d'air prélevé (estimée comme étant égale à 3 fois la limite de quantification).
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	OSHA 79 : 0,37 µg soit 0,025 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé (dopage de tube)	-
	Limite de quantification	OSHA 79 : 0,37 µg soit 0,025 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé (dopage de tube)	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		MDHS 96, NF X 43-267, NF ISO 16200-1 : Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Ils définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1403 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 : anasorb® 747, tube radiello	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> Dräger ORSA-5 : 5,91 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) 3M 3500/20 : 32,4 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation B) tube SKC575-002 : 16,1 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) tube radiello : 55 mL.min⁻¹ (expérimental, niveau d'évaluation A) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour le 2-éthoxyéthanol) : <ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min tube Dräger ORSA-5 : 2 à 10mL dans un vial après avoir versé l'adsorbant, pendant 30 min avec agitation occasionnelle tube SKC575-002 : 2mL dans le badge tube radiello : 2 mL dans le tube, pendant 30 min à 2h avec agitation occasionnelle 	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 2-éthoxyéthanol non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	<p>Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Badge 3M 3500/20 : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation partielle niveau 1B) ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838 • tube Däger ORSA-5 et tube SKC575-002 : le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. • Tube radiello : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation complète niveau 1A) ou d'après d'autres tests (protocole NIOSH ou équivalent) 		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR		-
Conditions environnementales	faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le Badge 3M 3500/20 et le tube radiello sont conformes à la norme EN 838 (respectivement niveau 1B et niveau 1A), ce qui induit une incertitude globale $\leq 30\%$ pour les prélèvements entre 0,5 et 2 VLEP.	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg tenax ou 300mg chromosorb 106)	-
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	-
	Volume	2,5L	-
	Durée	10 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 2-éthoxyéthanol non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	<p>le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention.</p> <p>Pour le 2-éthoxyéthanol :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volume de rétention sur tenax : 10 L • Volume de sécurité sur tenax : 5 L • Volume de rétention sur chromosorb 106 : 150 L • Volume de sécurité sur chromosorb 106: 75L 		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11mois à température ambiante : 87.3% et 93,1 ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés)		-
Conditions environnementales	<p>Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés).</p> <p>Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.</p>		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas de 2-éthoxyéthanol) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg de Tenax)	-
	Débit	0,44 mL.min ⁻¹ (Données expérimentales, niveau d'évaluation A)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 ou BP-10	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 2-éthoxyéthanol non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer (2 procédures sont décrites). L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Génération d'atmosphères tests		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11 mois à température ambiante : 97,6% et 97,2 ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés))		-
Conditions environnementales	Le débit d'échantillonnage est susceptible d'être légèrement diminué par une augmentation de température à l'image de ce qui a été montré pour le benzène : 0,2 % (°C) ⁻¹ . Il n'est pas affecté par la présence d'humidité dans l'air (jusqu'à une hygrométrie de 95% à 20°C). Par contre, les paramètres techniques de la désorption (facteur de split pour les colonnes capillaires) devront être modifiés en cas de forte humidité lors des prélèvements avec les adsorbants carbonés.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le tenax est conforme aux exigences du protocole du HSE (MDHS 27) pour l'évaluation des tubes à diffusion (précision sur la détermination expérimentale du débit d'échantillonnage de l'ordre de 12%, exprimée sous la forme d'un coefficient de variation- données obtenues avec benzène, toluène, heptane, xylène et décane).	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 80 présente 5 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation complète (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). <ul style="list-style-type: none"> • C: Débit d'échantillonnage calculé, valeur idéale • D : débit d'échantillonnage calculé d'après un volume de claquage • E : débit d'échantillonnage calculé d'après une isotherme d'adsorption 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.10 : Acétate de 2 éthoxyéthyle

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
		<i>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif type TCAN : 100/50 mg	INRS metropol 022 : utilisation TCA : 900/300 mg possible BGIA 7569 : tube charbon actif Dräger type B (300/700 mg)
	Débit	TCAN : 0,01 à 0,1 L.min ⁻¹ TCA : 0,2 à 1 L.min ⁻¹	OSHA 53 : 0,1 L.min ⁻¹ OSHA 79 : 0,1 L.min ⁻¹ ou 1 L.min ⁻¹ pour VLCT INRS Metropol 022 : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ (TCAN) NIOSH 1450 : 0,01 à 0,2 L.min ⁻¹ BGIA 7569 : 0,083L/min pour prélèvement de 8h ou 0,333 pour prélèvement de 2h. INSHT MTA/MA-024/A92 : < 0,2 L.min ⁻¹
	Volume	TCAN : 1 à 48 L	OSHA 53 : 10L OSHA 79 : 48L pour VLEP-8h ou 15L pour VLCT NIOSH 1450 : 1 à 10L INRS metropol 022 : 15L (TCAN) ou 60L (TCA) BGIA 7569 : 40L INSHT MTA/MA-024/A92 : 10 L
	Durée	15 min à 480 min	OSHA 53 : 100 min INRS metropol 022 : 150-300 min (TCAN) ou 60-300 min (TCA) BGIA 7569 : 120 à 480 min

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
<i>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>			
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CH ₂ Cl ₂ /CH ₃ OH (95/5)	<p>INRS Metropol 022 : désorption CH₂Cl₂/ CS₂ (50/50) CH₂Cl₂/CH₃OH (95/5).</p> <p>BGIA 7569 : désorption CH₂Cl₂/ CH₃OH/H₂O (60/35/5) : 10mL, 2h, puis ajout de 5µL d'étalon interne (2-methylmercaptan/undécane 1/1)</p> <p>NIOSH 1450 : désorption 1mL CS₂</p> <p>INSHT MTA/MA-024/A92 : 1 mL de CS₂ contenant 5% (v/v) de 2-butanol et un étalon interne (n-propylbenzène) en concentration de 1µL.mL⁻¹</p>
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	colonne non polaire phase type diméthylpolysiloxane	<p>OSHA 53 : en verre remplie avec 0,2% carbowax 1500 sur GP 80/100 carbopack C.</p> <p>OSHA 79 : colonne capillaire silice fondue phase stationnaire de diphényle/diméthyle polysiloxane (60m*0,32m) Restek RTx-Volatiles.</p> <p>BGIA 7569 : 2 colonnes de séparation de polarité différente.</p> <p>L'évaluation est réalisée à partir de la moyenne des résultats donnés par les 2 colonnes. Si les résultats ne concordent pas, la valeur à retenir est déterminée en fonction de différents critères (présence d'interférents, etc...).</p> <p>INSHT MTA/MA-024/A92 : colonne inox 6,1m * 3,17 mm remplie de 10% de FFAP sur Cromosorb W AW DMCS 80/100 mailles.</p>

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
METHODE 1	<p><i>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i></p>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1,35 – 1100 mg.m ⁻³	<p>OSHA 79 : 1,35 à 5,4 mg.m⁻³ OSHA 53 : 13,5 à 54 mg.m⁻³</p> <p>NIOSH 1450 : applicable entre 1,6 et 1100 mg.m⁻³ (incertitudes étudiées sur l'intervalle 262 – 1100 mg.m⁻³) et méthode analytique validée par dopage avec 16 à 340 µg d'acétate de 2-éthoxyéthyle, soit 1,6 à 340 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 à 10L).</p> <p>INRS Metropol 022 : 13,5 à 202,5 mg.m⁻³ BGIA 7569 : 2 à 55 mg.m⁻³ INSHT MTA/MA-024/A92 : 2 à 50 mg.m⁻³</p>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	> 95%	<p>OSHA 79 : 98,3% (dopage de tubes) OSHA 53 : 101,6 % (dopage de tubes) INRS Metropol 022 : NR NIOSH 1450 : 82% (dopage de tubes) BGIA 7569 : 100% (dopage de tubes) INSHT MTA/MA-024/A92 : > 98% sur la plage 2.2 à 48,6 mg.m⁻³ (dopage de tubes)</p>
Taux de récupération	> 95%	<p>OSHA 79 : en moyenne 94 % (étude stockage 15 jours à T réfrigérée) OSHA 53 : en moyenne 98 % (étude stockage 15 jours à 0°C) NIOSH 1450 : en moyenne 96% (étude stockage 30 jours à 4°C) INSHT MTA/MA-024/A92 : varie selon l'humidité ambiante (voir étude de stockage)</p>
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-

DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
METHODE 1	<p style="text-align: center;">Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID</p> <p style="text-align: center;"><i>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i></p>	
Capacité / Volume de claquage	<p>OSHA 53 et 79 : absence de claquage de tube pendant au moins 6h: prélèvement à 0,2 L.min⁻¹ dans une atmosphère à 54 mg.m⁻³ (température 20-25°C, HR = 80%). Test similaire réalisé en présence de 2MEA, 2ME, 2EEA et 2EE à 48, 32, 54 et 38 mg.m⁻³ : absence de claquage pendant au moins 5h.</p>	<p>NIOSH 1450 : 34,6L pour des prélèvements réalisés en atmosphère contrôlée à 1100 mg.m⁻³, ce qui correspond à une capacité d'environ 38 mg d'acétate de 2-éthoxyéthyle.</p> <p>INSHT MTA/MA-024/A92 : 56,8L pour un prélèvement à 0,375 L.min⁻¹ en atmosphère contrôlée (concentration = 101,97 mg.m⁻³ d'acétate de 2-éthoxyéthyle, HR = 82%, température ambiante), ce qui correspond à une capacité de 5,8 mg d'acétate de 2-éthoxyéthyle.</p> <p>> 54,4L pour un prélèvement à 0,2 L.min⁻¹ en atmosphère contrôlée composée d'un mélange d'acétate de 2-éthoxyéthyle et d'acétate de 1-méthoxy-2-propyle, respectivement à la concentration de 55,76 mg.m⁻³ et 55,36 mg.m⁻³. Ce volume correspond à une quantité d'acétate de 2-éthoxyéthyle piégée sur le tube supérieure à 3,03 mg et d'acétate de 1-méthoxy-2-propyle supérieure à 3,01 mg.</p>
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	<p>OSHA 53 : réponse linéaire sur la plage de 13,5 à 54 mg.m⁻³</p> <p>OSHA 79 : réponse linéaire sur la plage de 1,35 – 5,4 mg.m⁻³</p>	-

Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
METHODE 1	<p>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</p>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stable 15 jours à 0°C	<p>OSHA 53 : stable 15 jours à 0°C (taux de récupération 98%, tests réalisés sous atmosphère contrôlée : 27 mg.m⁻³, température et pression ambiante, HR = 80%, débit 0,2 L.min⁻¹ pendant 50min)</p> <p>OSHA 79 : stable 15 jours si conservation à 0°C (taux de récupération = 94%, test sous atmosphère contrôlée : 10,8 mg.m⁻³ de acétate de 2-éthoxyéthyle + 2 mg.m⁻³ d'acétate de 2-méthoxyéthyle, HR = 80%, température et pression ambiante, prélèvement 12L à 0,2 L.min⁻¹ (la validité de prélever 12L à 4* valeur cible au lieu de 48L à la valeur cible a été vérifiée))</p> <p>NIOSH 1450 : stable 30 jours si conservation à 4°C (taux de récupération = 96%, dopage de tube avec 160µg d'acétate de 2-éthoxyéthyle, ce qui correspond à une concentration de 1,6 à 16 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 à 10L).</p> <p>INSHT MTA/MA-024/A92 : ce protocole présente les résultats de plusieurs études de stabilité réalisées à partir d'échantillons prélevés en atmosphère contrôlée, à une concentration d'environ 40 mg.m⁻³ avec une humidité ambiante de 10% ou 80%.</p> <p>Les échantillons prélevés en atmosphère sèche sont stables 15j à température réfrigérée (Taux de récupération = 96,6%), ceux prélevés en atmosphère humide sont moins stables : taux de récupération après stockage 15j à température réfrigérée = 76,5% (concentration initiale 39,41 mg.m⁻³) ou 65,4% (concentration initiale = 47.19 mg.m⁻³).</p> <p>Le taux de récupération d'échantillons dopés avec 0,582 mg d'acétate de 2-éthoxyéthyle et 0,582 mg d'acétate de 1-méthoxy-2-propyle (ce qui correspond à une concentration pour chaque polluant de 0,582 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé) et stockés 15 jours à température réfrigérée est de 91,9%.</p>
Conditions environnementales	Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption	-

METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Sélectivité	aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	OSHA 79 : précision ± 11,2% (correspond à la précision avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours au réfrigérateur en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement)	OSHA 53 : précision ± 10,0% NIOSH 1450: justesse ± 20,3%, précision : ± 6,5%, biais : -9,6% INSHT MTA/MA-024/A92 : précision de la méthode : 1,9 à 4,1%, biais de la méthode : -5,2 à -8,5% (essais interlaboratoires, prélèvement en atmosphère contrôlée : HR variant de 30 à 73%, température non mentionnée, concentration en 2-éthoxyéthanol variant de 1,69 à 39,48 mg.m ⁻³) BGIA 7569 : incertitude de mesure élargie = 10,5 à 11,5% sur la gamme 2 à 56 mg.m ⁻³
	Limite de détection	OSHA 79 : 0,31µg soit 6,5 µg.m ⁻³ pour 48L d'air prélevé	OSHA 53 : 0,55 µg soit 55 µg.m ⁻³ pour 10L d'air NIOSH 1450 : 1 µg soit 0,1 mg.m ⁻³ pour 10L d'air INSHT MTA/MA-024/A92 : 1 à 5 µg soit 0,1 à 0,5 mg.m ⁻³ pour 10L d'air BGIA 7569 (estimée comme = LQ/3) : 26,7 µg soit 0,67 mg.m ⁻³ pour 40L d'air
	Limite de quantification	OSHA 79 : 0,31µg soit 6,5 µg.m ⁻³ pour 48L d'air prélevé	OSHA 53 : 0,55 µg soit 55 µg.m ⁻³ pour 10L d'air NIOSH 1450 (estimée comme = 3*LD) : 3 µg soit 0,3 mg.m ⁻³ pour 10L d'air INSHT MTA/MA-024/A92 (estimée comme = 3*LD) : 3 à 15 µg soit 0,3 à 1,5 mg.m ⁻³ pour 10L d'air BGIA 7569 : 80µg soit 2mg.m ⁻³ pour 40L d'air
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>OSHA 79 : 1990 ; OSHA 53 : 1985 ; NIOSH 1450, issue 3 : 2003 ; INRS Metropol 022/V01 : 2009 ; BGIA 7569 : 2008 ; INSHT MTA/MA-024/A92 : 1992 ; MDHS 96 : 2000 ; Afnor NF X 43-267 : 2004 ; Afnor NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
	Limite de détection	OSHA 79 : 0,40 µg soit 0,027 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	OSHA 79 : 0,40 µg soit 0,027 mg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		MDHS 96, NF X 43-267, NF ISO 16200-1 : Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils. Ils définissent des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Le protocole MDHS 96 et la norme NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1451 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20 tube Däger ORSA-5 tube SKC575-002 : anasorb® 747 Tube radiello	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> Badge 3M 3500/20 : 26,6 mL.min⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation B) tube Däger ORSA-5 : 4,57 mL.min⁻¹ (calculé, niveau d'évaluation C) tube SKC575-001 : 12,0 mL.min⁻¹ (calculé, niveau d'évaluation C) Tube radiello : 54 mL.min⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation A) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
	Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle) : <ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min tube Dräger ORSA-5 : 2 à 10mL dans flacon septum, agitation pendant 30min tube SKC575-001 : 2mL dans le badge tube radiello : 2mL directement dans la cartouche de stockage, minimum 30min.
Technique d'analyse		GC/FID	-
Paramètres analytiques		Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle non précisé)	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. <ul style="list-style-type: none"> • Badge 3M 3500/20 : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation partielle niveau 1B) ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838 • tube Däger ORSA-5 et tube SKC575-001 : le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. • Tube radiello : le débit d'échantillonnage a été déterminé selon la norme NF EN 838 (validation complète niveau 1A) ou protocole NIOSH ou équivalent 	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	Faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le Badge 3M 3500/20 et le tube radiello sont conformes à la norme EN 838 (niveau 1B et 1A respectivement), ce qui induit une incertitude globale ≤ 30% pour les prélèvements entre 0,5 et 2 VLEP.	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg tenax ou 300mg chromosorb 106)	-
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	-
	Volume	2,5L	-
	Durée	10 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	<p>le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention.</p> <p>Pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle :</p> <p>Volume de rétention sur tenax : 30 L</p> <p>Volume de sécurité sur tenax : 15 L</p> <p>Volume de rétention sur chromosorb 106 : 8100 L</p> <p>Volume de sécurité sur chromosorb 106: 4000 L</p>		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11 mois à température ambiante : 99,8% et 98,7% ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés)		-
Conditions environnementales	<p>Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés).</p> <p>Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.</p>		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas d'acétate de 2-éthoxyéthyle) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Passif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant : 200 mg de tenax TA ou de Chromosorb 106	-
	Débit	Tenax TA : :0,36 mL.min ⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation B) Chromosorb 106 : 0,39 mL.min ⁻¹ (données expérimentales, niveau d'évaluation B)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 ou BP-10	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acétate de 2-éthoxyéthyle non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer (2 procédures sont décrites). L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Génération d'atmosphères tests		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Pas de renseignement sur le chromosorb 106. Le protocole précise que la stabilité pour cet adsorbant n'est pas connue mais supposée correcte sur la base de résultats obtenus sur le tenax (Conservation des tubes sur tenax sur 5 et 11 mois à température ambiante : 99,8 % et 98,7% ramenés à ceux du toluène (résultats d'essais d'intercomparaison BCR, non détaillés))		-
Conditions environnementales	Le débit d'échantillonnage est susceptible d'être légèrement diminué par une augmentation de température à l'image de ce qui a été montré pour le benzène : 0,2 % (°C) ⁻¹ . Il n'est pas affecté par la présence d'humidité dans l'air (jusqu'à une hygrométrie de 95% à 20°C). Par contre, les paramètres techniques de la désorption (facteur de split pour les colonnes capillaires) devront être modifiés en cas de forte humidité lors des prélèvements avec les adsorbants carbonés.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Les adsorbants cités dans cette méthode (Tenax TA et Chromosorb 106) sont conformes aux exigences du protocole du HSE (MDHS 27) pour l'évaluation des tubes à diffusion (précision sur la détermination expérimentale du débit d'échantillonnage de l'ordre de 12%, exprimée sous la forme d'un coefficient de variation-données obtenues avec benzène, toluène, heptane, xylène et décane).	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 80 présente 5 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation complète (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). <ul style="list-style-type: none"> • C: Débit d'échantillonnage calculé, valeur idéale • D : débit d'échantillonnage calculé d'après un volume de claquage • E : débit d'échantillonnage calculé d'après une isotherme d'adsorption 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.11 : 1,4-dioxane

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 1602, issue 2 : 1994 - OSHA 7 : 2000 - MDHS 96 : 2000 - NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif (100/50 mg)	-
	Débit	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	-
	Volume	0,5 à 15L pour le suivi d'une VLEP-8h de 360 mg.m ⁻³ 3 L pour le suivi d'une VLCT	-
	Durée	15 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1 mL de CS ₂ , pendant 30min.	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	colonne inox 6 m * 3 mm remplie avec 10% FFAP sur chromosorb W-HP 80/100 mesh Etalonnage avec solution de dioxane dans CS ₂ contenant des étalons internes	

(1) Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		
Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID		
<i>NIOSH 1602, issue 2 : 1994 - OSHA 7 : 2000 - MDHS 96 : 2000 - NF ISO 16200-1 : 2001</i>		
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers (1)
Domaine de validation	Applicable entre 20 à 700 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 10 L mais justesse étudiée entre 157 à 660 mg.m ⁻³ , pour un volume d'air prélevé de 10L	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	88% (dopage avec 1,8 à 7,3 mg de dioxane sur le tube soit 180 à 730 mg.m ⁻³ pour 10L d'air prélevé)	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	40L (prélèvement sous atmosphère contrôlée à 0,19 L.min ⁻¹ pendant 210 min, concentration en 1,4-dioxane de 651 mg.m ⁻³ , atmosphère sèche), ce qui correspond à 26mg de dioxane sur le tube	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	> 7 jours à 25°C > 6 semaines à -10°C (étude non détaillée)	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographique	-
Spéciation	oui	-

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>NIOSH 1602, issue 2 : 1994 - OSHA 7 : 2000 - MDHS 96 : 2000 - NF ISO 16200-1 : 2001</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	justesse ± 18,7 - précision : 5,4 % - biais : +9% pour la plage étudiée de 157 à 660 mg.m ⁻³	-
	Limite de détection	0,010 mg soit 1 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,2 mg soit 20 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,010 mg soit 3,3 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	0,2 mg soit 66,7 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		OSHA 7, MDHS 96 et NF ISO 16200-1 : Ces protocoles sont destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils et renvoient au protocole NIOSH 1602 pour la mise en œuvre de la méthode et les données de validation.	

Méthode 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID MDHS 88 : 1997	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20, tube Dräger ORSA-5, tube SKC575-002 : anasorb® 747	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> • Dräger ORSA-5 : 6,9 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • 3M 3500/20 : 34,5 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • tube SKC575-002 : 16,0 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour le 1,4-dioxane) : <ul style="list-style-type: none"> • 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min • tube Dräger ORSA-5 : • tube SKC575-002 : 2mL dans le badge 	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers (1)
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 1,4-dioxane non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement.		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR		-
Conditions environnementales	faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

Méthode 3 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Passif	-
	Système de prélèvement	Tube adsorbant (200 mg de Spherocarb)	-
	Débit	0,84 mL.min ⁻¹ (Données calculé, niveau d'évaluation C)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 ou BP-10	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3	Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers (1)
Domaine de validation	1 – 1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour le 1,4-dioxane non précisé)	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer (2 procédures sont décrites). L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Génération d'atmosphères tests	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	Le débit d'échantillonnage est susceptible d'être légèrement diminué par une augmentation de température à l'image de ce qui a été montré pour le benzène : 0,2 % (°C) ⁻¹ . Il n'est pas affecté par la présence d'humidité dans l'air (jusqu'à une hygrométrie de 95% à 20°C). Par contre, les paramètres techniques de la désorption (facteur de split pour les colonnes capillaires) devront être modifiés en cas de forte humidité lors des prélèvements avec les adsorbants carbonés.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 80 : 1995</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers (1)
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	L'adsorbant cité dans cette méthode (Porapak Q) est conforme aux exigences du protocole du HSE (MDHS 27) pour l'évaluation des tubes à diffusion (précision sur la détermination expérimentale du débit d'échantillonnage de l'ordre de 12%, exprimée sous la forme d'un coefficient de variation- données obtenues avec benzène, toluène, heptane, xylène et décane).	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 80 présente 5 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation complète (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). <ul style="list-style-type: none"> • C: Débit d'échantillonnage calculé, valeur idéale • D : débit d'échantillonnage calculé d'après un volume de claquage • E : débit d'échantillonnage calculé d'après une isotherme d'adsorption 	

Annexe 2.12 : Acrylate d'éthyle

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID	
<i>INRS Metropol 021 : 2004, INSHT MTA/MA 054/A04, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1450, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>			
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	NIOSH 1450 : Tube charbon actif 100/50 mg (anasorb CSC) INSHT MTA/MA 054/A04 : tube anasorb 747 140/70 mg	INRS Metropol 021 : Tube charbon actif 100/50 mg (TCAN) ou 900/300 mg (TCA)
	Débit	NIOSH 1450 : TCAN : 0,01 à 0,2 L.min ⁻¹ INSHT MTA/MA 054/A04 : 0,2 l.min ⁻¹	INRS Metropol 021 : TCAN : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ , TCA : 1 L.min ⁻¹
	Volume	NIOSH 1450 : 1 à 10 L INSHT MTA/MA 054/A04 : 12L	INRS Metropol 021 : <ul style="list-style-type: none"> Pour comparaison à VLEP-8h : TCAN : 12 à 20 L, TCA : 45 à 90 L Pour comparaison à VLCT : TCA : 15L
	Durée	15min à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	NIOSH 1450 : Désorption avec 1 mL de CS ₂ contenant 0,05% (v/v) de n-hexane ou autre étalon interne, pendant 30min. INSHT MTA/MA 054/A04 : désorption avec 1mL de CS ₂ contenant 1µL de n-propylbenzène (étalon interne)	INRS Metropol 021 : Désorption avec 1 à 10 mL de CS ₂ , pendant 30min.
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	NIOSH 1450 : colonne capillaire silice fondue, 30m*0,32mm, film DB-Wax 0,5µm ou équivalent. Etalonnage avec des solutions d'acrylate d'éthyle dans du CS ₂ avec comme étalon interne le n-hexane ou autre. INSHT MTA/MA 054/A04 : silice fondue 25m*0,2mm FFAP	INRS Metropol 021 : Colonne semi-polaire phase type PEG, Etalonnage interne acétate de n-butyle

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	<p>NIOSH 1450 : entre 50 et 210 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 10L. les données de validations analytiques ont été validées sur la plage 31 et 300 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1L</p> <p>INSHT MTA/MA 054/A04 : 2,96 à 50,66 mg.m⁻³</p>	INRS Metropol 021 : NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	<p>NIOSH 1450 : En moyenne 86% (dopage de 31 à 300 µg d'acrylate d'éthyle soit 31 à 300 mg.m⁻³ pour 1L d'air prélevé)</p> <p>INSHT MTA/MA 054/A04 : varie de 92,4% à 97,7% pour des concentration variant de 1,52 à 59,8 mg.m⁻³ (dopage)</p>	INRS Metropol 021 : NR
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	<p>NIOSH 1450 : > 45 L (prélèvement sous atmosphère contrôlée à 200 mg.m⁻³), ce qui correspond à une capacité minimale de 9 mg d'acrylate d'éthyle.</p> <p>INSHT MTA/MA 054/A04 : 19L (prélèvements en atmosphère contrôlée : HR = 79,7%, température ambiante, 0,2L.min⁻¹, concentration en acrylate d'éthyle : 41,71 mg.m⁻³), ce qui correspond à une capacité de 0,79 mg d'acrylate d'éthyle</p>	INRS Metropol 021 : NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID	
<i>INRS Metropol 021 : 2004, INSHT MTA/MA 054/A04, AFNOR NF X 43-267 : 2004, NIOSH 1450, issue 3 : 2003, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001</i>			
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 1450 : justesse 0,162, biais : -7,1% pour la plage étudiée de 50 à 210 mg.m ⁻³ (atmosphère contrôlée, volume prélevé : 10L) INSHT MTA/MA 054/A04 : incertitude globale varie de 2,62% à 12,68% (étude en atmosphère contrôlée : prélèvement à 0,2 L.min ⁻¹ pendant 60min, HR = environ 20% ou 80%, concentration en acrylate d'éthyle = environ 3mg.m ⁻³ , 13 mg.m ⁻³ , 25 mg.m ⁻³ et 50 mg.m ⁻³)	INRS Metropol 021 : NR
	Limite de détection	NIOSH 1450 : 0,002 mg soit 0,2 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé INSHT MTA/MA 054/A04 : NR	INRS Metropol 021 : NR
	Limite de quantification	NIOSH 1450 : 0,006 mg soit 0,6 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé (estimé comme 3*LD) INSHT MTA/MA 054/A04 : NR	INRS Metropol 021 : NR
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NIOSH 1459 : 0,002 mg soit 0,67 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé INSHT MTA/MA 054/A04 : NR	INRS Metropol 021 : NR
	Limite de quantification	NIOSH 1459 : 0,006 mg soit 2 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé INSHT MTA/MA 054/A04 : NR	INRS Metropol 021 : NR
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		NF X 43-267 : 2004, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001 : protocoles destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissant des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1450 pour le prélèvement et l'analyse de l'acrylate d'éthyle.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>OSHA 92 : 1991</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol à 10% en masse 110/55 mg (tube type SKC 226-73)	-
	Débit	0,05 L.min ⁻¹	-
	Volume	VLEP-8h : 12 L VLCT : 0,75 L	-
	Durée	15 à 240 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1mL de solution de désorption (ajout de 250µL d'étalon interne (ici benzène) dans 1L de CS ₂).	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire SPB-5 Etalonnage interne	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS₂ – analyse par GC/FID <i>OSHA 92 : 1991</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	10 à 40 mg.m ⁻³		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	100,3 % sur la plage 10 à 40 mg.m ⁻³ (dopage de tube) Stabilité des échantillons désorbés : récupération moyenne après réanalyse des échantillons désorbés après 24 h de stockage = 99,4%.		-
Taux de récupération	96,9% (étude stockage 15 jours à température ambiante)		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		-
Capacité / Volume de claquage	Volume de claquage : > 21 L (le claquage n'est pas atteint après 7h de prélèvement à 0,05L.min ⁻¹ en atmosphère contrôlée (40,9mg.m ⁻³ , humidité relative = 80%). Dans ces conditions, la capacité minimale est de 0,86 mg d'acrylate d'éthyle sur le tube		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée sur l'intervalle 10 à 40 mg.m ⁻³		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stabilité 15 jours à température ambiante (récupération >96,9%)		-
Conditions environnementales	NR		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif imprégné de 4-tert-butylcatechol – désorption CS ₂ – analyse par GC/FID OSHA 92 : 1991	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité : ± 10,1% (correspond à la fidélité avec un intervalle de confiance de 95% pour les tubes stockés 15 jours à température ambiante en incluant une erreur de 5% liée au prélèvement) Des tests de reproductibilité ont été menés et aucun résultat ne diffère de la valeur théorique avec une fidélité de ± 10,8%	-
	Limite de détection	0,961 µg d'acrylate d'éthyle soit 0,051 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic d'une hauteur d'environ 5 fois le bruit de fond)	-
	Limite de quantification	0,961 µg d'acrylate d'éthyle soit 0,051 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%)	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	0,961 µg d'acrylate d'éthyle soit 1,28 mg.m ⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte injectée dans le tube qui produit un pic d'une hauteur d'environ 5 fois le bruit de fond)	-
	Limite de quantification	0,961 µg d'acrylate d'éthyle soit 1,28 mg.m ⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé (déterminée par dopage de tube, correspond à la quantité minimale d'analyte qui peut être quantifiée avec les exigences suivantes : taux de recouvrement minimum de 75% et une fidélité minimale de ± 25%)	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	MDHS 88 : tube Dräger ORSA-5, badge 3M 3500/20 , tube SKC575-002 : anasorb® 747 INRS Metropol 021 + C : badge Gabie	-
	Débit	MDHS 88 : <ul style="list-style-type: none"> • dräger ORSA-5 : 5,52 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • 3M 3500/20 : 32,2 mL.min⁻¹ (Calculé, niveau d'évaluation C) • tube SKC575-002 : 13,7 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation B) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants. INRS Metropol 021 + C : Badge Gabie : 35,9 mL.min ⁻¹ (Calculé)	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	MDHS 88 : désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour l'acrylate d'éthyle) : <ul style="list-style-type: none"> • tube Dräger ORSA-5 : transfert de l'adsorbant dans un vial et ajout de 2 à 10mL de solvant de désorption, agitation occasionnelle pendant 30min • 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min • tube SKC575-002 : 2mL dans le badge INRS Metropol 021 + C : transfert du contenu du badge Gabie dans un flacon de désorption et ajouter un volume connu de solvant de désorption (en général 5mL de CS ₂)	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	NR	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID	
		<i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	MDHS 88 : 1-1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation l'acrylate d'éthyle non précisé) INRS Metropol 021 + C : NR		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite MDHS 88 : Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. Le débit d'échantillonnage est théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement excepté pour le tube SKC575-002 qui a été validé par le fabricant expérimentalement (niveau B) INRS Metropol 021 + C : NR		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR		-
Conditions environnementales	MDHS 88 : faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 021 : 2004 associée à INRS Metropol C : 2001, MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID

METHODE 4		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de tenax (200mg)	-
	Débit	5 à 200 mL.min ⁻¹ (ne pas excéder 500 mL.min ⁻¹ sous peine de diminuer le volume de claquage)	-
	Volume	2,5 L	-
	Durée	10 à 480 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	-
	Technique d'analyse	GC / FID	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire silice fondue (50m * 0,22mm) avec phase stationnaire film BP-1 (diméthylsiloxane) ou BP-10 (cyanopropyl 7%, méthylsiloxane 83%)	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4	Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID MDHS 72 : 1993	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	0,2 à 100 mg.m ⁻³ (domaine de validation pour l'acrylate d'éthyle non précisé)	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer selon les procédures décrites. L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95% sinon modifier les paramètres de la désorption.	-
Taux de récupération	NR	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	le protocole recommande un volume de prélèvement inférieur à 70% du volume de claquage ou inférieur à 5% du volume de rétention. Pour l'acrylate d'éthyle : <ul style="list-style-type: none"> • Volume de rétention sur tenax : 48 L • Volume de sécurité sur tenax : 24 L 	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	-
Conditions environnementales	Une humidité élevée diminue le volume de claquage (pour HR>95% réduction d'un facteur 2 pour le polymère poreux, et d'un facteur 10 pour les supports carbonés). Au-delà de 20°C, le volume de claquage diminue d'un facteur 2 pour 10°C d'élévation de température.	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par pompage sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID <i>MDHS 72 : 1993</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	Le protocole présente des résultats d'essais de laboratoire sur tubes dopés avec des quantités d'hydrocarbures de 0,5 à 500 µg (mais pas d'acrylate d'éthyle) : répétabilité et reproductibilité (incluant une erreur sur le pompage de 5%) : 12% et 26% respectivement	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.13 : Isocyanate de méthyle

Méthode 1 : Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-2(méthoxyphényl)pipérazine (2MP) suivi d'un barboteur contenant le même réactif – Analyse LC détection UV

METHODE 1		Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-2(méthoxyphényl)pipérazine (2MP) suivi d'un barboteur contenant le même réactif – Analyse LC détection UV <i>MDHS 25-3 (HSE) ; MétroPol 004 (INRS) ; Normes NF X43-263 et ISO 16702.</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur/aérosol	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Barboteur contenant 10 mL d'une solution de 1-2MP (50 g/L) Filtre imprégné 25 mm, cassette 25 mm.	Barboteur verre 25 mL avec extrémité conique ou frittée de la tige gicleur. Cassette IOM ou équivalente.
	Débit	Max. : 1 L.min ⁻¹ (MDHS 25-3) 0,2 à 0,5 L.min ⁻¹ (Métropol) 0,2 à 1 L.min ⁻¹ (NF X43-263)	
	Volume	Min. : 15 L (MDHS 25-3) 20 à 200 L, 10 L pour VLCT (Métropol) 15 à 200 L, 7,5 L pour VLCT (NF X43-263)	
	Durée	15 à 480 min	
Analyse	Préparation échantillon	Destruction de l'excès de réactif avec 100 µL d'anhydride acétique, évaporation puis reprise dans 2 mL d'acétonitrile ou THF	
	Technique d'analyse	LC/ UV	
	Paramètres analytiques	Colonne greffée cyan-amino, 5 µm, 25 cm x 4,6 mm , Phase mobile : iso-Octane/ Dichlorométhane/Méthanol 68/24/8 v/v, débit : 1 mL.min ⁻¹ , Vol. inj. : 5 à 20 µL, UV : 242-250 nm.	Autre colonne : Colonne greffée C18, 5µm, 25 cm x 4,6 mm. Phase mobile : 0,04 M acétate d'ammonium dans 54/46 v/v ACN/Eau ramené à pH 3,5. Débit : 1 mL.min ⁻¹ , vol. inj. : 5 à 20 µL. UV : 242-250 nm.

METHODE 1	Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-2(méthoxyphényl)pipérazine (2MP) suivi d'un barboteur contenant le même réactif – Analyse LC détection UV <i>MDHS 25-3 (HSE) ; MétroPol 004 (INRS) ; Normes NF X43-263 et ISO 16702.</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	Pour 15 L prélevés : 0,2 à 200 µg.m ⁻³ NF X43-263 0,14 à 185 µg.m ⁻³ MDHS 25/3 0,1 à 140 µg.m ⁻³ ISO 16702 0,6 à 180 µg.m ⁻³ D'après 19	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	91 ± 10,5% pour Desmodur N3390 (MDHS 25-3)	0,5 à 10 µg MIC-2MP par filtre, 80 ± 6% filtre Millipore; 85 ± 5% filtre Whatman; 66 ± 14% filtre Sartorius à 0,5 µg ; 94 ± 5% à 5 µg, d'après ¹ .
Taux de récupération	NR	MIC-2MP : 78-85% à 20%RH 65-83% à 80%RH tous types de filtres mélangés, d'après ¹ .
Capacité / Volume de claquage	110 mg équivalent NCO/barboteur (MDHS 25-3)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	91 ± 10,5% pour Desmodur N3390 après 7 et 27 jours de conservation au frais (MDHS 25-3)	95% MIC-2MP dans toluène après 1 mois à -20° ; 70% après 6 mois, d'après ¹ .
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité	Interférences potentielles : anhydrides, amines, alcools, acides carboxyliques, composés susceptibles de réagir avec la 2MP ou entrant en compétition dans la réaction de dérivation de MIC).	
Spéciation	Oui	

¹⁹ M.L. Henriks-Eckerman, J. Välimaa, C. Rosenberg; Determination of airborne methyl isocyanate as dibutylamine or 1-(2-methoxyphenyl)pipérazine derivatives by liquid and gas chromatography; The Analyst; 2000, 125: 1949-1954.

METHODE 1		Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-2(méthoxyphényl)pipérazine (2MP) suivi d'un barboteur contenant le même réactif – Analyse LC détection UV <i>MDHS 25-3 (HSE) ; MétroPol 004 (INRS) ; Normes NF X43-263 et ISO 16702.</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	30% dans l'intervalle 7-35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 23% dans l'intervalle 35-140 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le Desmodur N (polymeric HDI). 18% dans l'intervalle 7-35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 21% dans l'intervalle 35-140 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le Desmodur VL (polymeric MDI). 55% dans l'intervalle 7-35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 36% dans l'intervalle 35-140 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le Desmodur L (polymeric TDI). (MDHS 25-3)	<u>L'incertitude augmente avec la masse molaire de l'isocyanate évalué, l'incertitude pour l'isocyanate de méthyle est inférieure à ces valeurs</u>
	Limite de détection	0,07 $\mu\text{g.m}^{-3}$ équiv. NCO pour 15 L prélevés soit 0,09 $\mu\text{g.m}^{-3}$ MIC (MDHS 25-3)	
	Limite de quantification	0,27 $\mu\text{g.m}^{-3}$ équiv. NCO pour 15 L prélevés soit 0,36 $\mu\text{g.m}^{-3}$ MIC (MDHS 25-3)	MIC : 0,2 μg par échantillon soit 13 $\mu\text{g.m}^{-3}$ d'après ¹
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

Méthode 2 : Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) dans du toluène suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / MS ou MS-MS

METHODE 2		Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / MS ou MS-MS <i>ISO 17734-1</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeurs- aérosols	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Barboteur contenant 10 mL d'une solution de 0,01M/L DBA dans toluène ; filtre 13 mm fibre de quartz sans liant ou filtre rectangulaire en fibre de quartz imprégné DBA sur la paroi d'un tube polypropylène (70 mm x 8 mm di) en amont d'un filtre fibre de quartz imprégné DBA.	Barboteur verre 25 mL avec extrémité conique de la tige gicleur
	Débit	1 L.min ⁻¹ pour le système barboteur ; 0,2 L.min ⁻¹ pour le système tube/filtre	
	Volume	30 L max.entre chaque rechargement du barboteur Tube/filtre : 96L, 8h	
	Durée	Barboteur/filtre : vérif. 30 min Tube/filtre : 8h	
Analyse	Préparation échantillon	Le filtre est désorbé dans la solution contenu dans le barboteur. Ultrasons 15 min, centrifugation 10 min–3000 tr:min ⁻¹ , évaporation du toluène puis reprise dans 0,5 mL d'acétonitrile, ultrasons 15 min.	
	Technique d'analyse	LC-MS ou LC-MS-MS	
	Paramètres analytiques	LC : Gradient Eau/ACN Colonne PepMap C ₁₈ (50x3mm, 3µm) ou équivalente, débit 100 µL.min ⁻¹ . Phase mobile A : H ₂ O/ACN (95/5) avec 0,05% d'acide formique; phase mobile B H ₂ O/ACN (5/95) avec 0,05% d'acide formique. Gradient : 0 – 15 min, 50 à 90% B. MS avec interface électrospray Ions sélectionnés pour la quantification : ion moléculaire [MH] ⁺ ou [(DBA)H] ⁺ (m/z=130) ; [(DBA)CO] ⁺ (m/z=156) ; [MH-129] ⁺ et [MNa] ⁺ . Pour la quantification en MS-MS, utilisation des ions secondaires générés par [MH] ⁺ .	

METHODE 2	Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / MS ou MS-MS <i>ISO 17734-1</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	0,2 ng.m ⁻³ à 28,1 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	> 90% à la valeur limite avec une incertitude < 3%	
Taux de récupération	NR	95% d'après 20.
Capacité / Volume de claquage	NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéaire, coef. corr. >0,98	coef. corr. : 0,999 d'après ² 0,9998 d'après ³ .
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Négligeable (ISO 17734-1).	Pas de différence significative ,2 semaines, 0,02 à 2 µg par échantillon d'après 21. Dégradation de 3 % après 14 j à -20°C, 6% après 21j. d'après 1 .
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité	Interférences avec eau, morpholine, phénol, éthanol, TDA, MDA, HDA, IPDA.	
Spéciation	Oui	

²⁰ D. Karlsson, M. Dalene, G. Skarping ; Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 5. Determination of low molecular weight aliphatic isocyanates as dibutylamine derivatives; The Analyst; 1998, 123 : 1507-1512.

²¹ D. Karlsson, J. Dahlin, G. Skarping, M. Dalene; Determination of isocyanates and amines in air formed during the thermal degradation of polyurethane; J. Environ. Monit.; 2002, 4 : 216-222.

METHODE 2		Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / MS ou MS-MS <i>ISO 17734-1</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	12 % (incertitude prélèvement + analyse)	
	Limite de détection	50 fmol soit 0,2 ng.m ⁻³ pour 15 L prélevés (ISO 17734-1)	Pour 15L prélevés : 0,5 µg.m ⁻³ 0,27 ng.m ⁻³ d'après ³ .
	Limite de quantification	150 fmol pour 15 L prélevés soit 0,6 ng.m ⁻³ (ISO 17734-1)	Pour 15 L prélevés : 1,5 µg.m ⁻³ d'après ² . 0,81 ng.m ⁻³ d'après ³ .
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		Le dérivé MIC-DBA est semi-volatile, la phase d'évaporation du solvant peut être source d'un biais de 20%, l'ajout d'un dérivé plus volatil (Isocyanid-DBA) peut résoudre le problème en abaissant la pression partielle de vaporisation de MIC-DBA.	

Méthode 2 : Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / CLND -

Seuls sont indiqués ci-dessous les paramètres qui diffèrent du fait de la détection spécifique par chimiluminescence (CLND).

METHODE 2		Prélèvement actif au travers d'une solution de dibutylamine (DBA) suivi d'un filtre fibre de verre (ou ensemble tube + filtre) imprégné de dibutylamine (DBA) – Analyse LC / CLND <i>ISO 17734-1</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Analyse	Technique d'analyse	LC -CNLD	
	Paramètres analytiques	LC : Gradient Eau/ACN Colonne PepMap C ₁₈ (50x3mm, 3µm) ou équivalente, débit 100 µL.min ⁻¹ . Phase mobile C : H ₂ O/MeOH (95/5) avec 0,05% d'acide formique; phase mobile D H ₂ O/MeOH (5/95) avec 0,05% d'acide formique. Gradient 0 – 15 min, 40 à 100% D, 15 à 30 min 100% D.	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	16 % (incertitude prélèvement + analyse)	
	Limite de détection	50 fmol soit 0,2 ng.m ⁻³ pour 15 L prélevés (ISO 17734-1)	
	Limite de quantification	150 fmol pour 15 L prélevés soit 0,6 ng.m ⁻³ (ISO 17734-1)	

Méthode 3 : Prélèvement actif au travers d'un barboteur (1-(9-anthracenylmethyl)pipérazine dans butylbenzoate) + filtre imprégné de MAP (acétonitrile) – Analyse LC phase inverse, détection UV / Fluorescence

METHODE 3		Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-(9-anthracenylmethyl)pipérazine (MAP) suivi d'un barboteur MAP dans butylbenzoate – Analyse LC - UV et/ou Fluorescence <i>ISO/DIS 17735 - NIOSH NMAM 5525</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur/aérosol	Pour MIC, prélèvement sur filtre imprégné uniquement
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Filtre fibre de verre imprégné MAP dans cassette de prélèvement opaque	Filtre 37 mm, 1,1mg MAP/filtre Filtre 25 mm, 0,5mg MAP/filtre Filtre 13 mm, 0,13mg MAP/filt. Si aérosol >20µm, cassette IOM recommandée (ISO 17735)
	Débit	1 à 2 L.min ⁻¹	1 L.min ⁻¹ cassette 37 mm 2 L.min ⁻¹ cassette IOM
	Volume	1 à 960 L	
	Durée	15 à 480 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5mL solution 1x10 ⁻⁴ M MAP dans l'acétonitrile dès la fin du prélèvement ou transport froid. Mise en solution 12 h minimum. Acétylation avec 5 µL d'anhydride acétique, 2 h à T ambiante ou 12 h à 4°C, filtration.	
	Technique d'analyse	LC/ UV/Fluo (en série) pour l'identification. UV ou fluo. pour la quantification, le rapport de sensibilité entre la fluorescence et l'UV est proche de 4 (ISO 17735)	Lampe Xénon pour le fluo. préférable à deutérium
	Paramètres analytiques	Colonne phase inverse Inertsil C ₈ , 150 ou 250 x 4,6 mm, 5 µm, four à colonne T _{amb.} + 5°C, Phase mobile A : 65/35 (v/v) ACN / tampon pH 6 ; phase mobile B : 65/35 (v/v) ACN / tampon pH 1,6 Débit: 1,5 mL.min ⁻¹ , Vol. inj.: 30 µL. UV : 253 nm. Fluo, 368/409 nm (Xe) ou 254/409 nm (De)	Gradient : 0 à 4 min 100% A, 4 à 17 min 100% A à 100% B, 17 à 30 min 100% B.

METHODE 3	Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-(9-anthracenylmethyl)pipérazine (MAP) suivi d'un barboteur MAP dans butylbenzoate – Analyse LC - UV et/ou Fluorescence <i>ISO 17735 – NIOSH NMAM 5525</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	1,4 à 840 µg.m ⁻³ NCO pour un prélèvement de 15 L soit 1,85 à 1113 µg.m ⁻³ MIC (NIOSH 5525) ; 0,28 à 560 µg.m ⁻³ NCO pour un prélèvement de 15 L soit 0,38 à 760 µg.m ⁻³ MIC (ISO 17735)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	91,2 à 118% pour HDI et un mélange de di et tri isocyanates, moyenne pour des lots de 6 filtres à 6 concentrations différentes étagées entre 0,35 et 210 µg par filtre, 118% à la limite de quantification (NIOSH 5525).
Taux de récupération	> 90% à la valeur limite avec une incertitude relative < 3% (ISO 17735).	91,2 à 118% pour HDI et un mélange de di et tri isocyanates, moyenne pour des lots de 6 filtres à 6 concentrations différentes étagées entre 0,35 et 210µg par filtre. 118% à la limite de quantification (NIOSH 5525).
Capacité / Volume de claquage	NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire, Gamme 11,4 à 0,006 µg.mL ⁻¹ (UV)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Désorption juste après le prélèvement, pas de problème de conservation sur 3 mois à -10°C et à l'obscurité pour les isocyanates testés.	
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité	Interférences potentiellement nombreuses en détection UV : anhydrides, amines, alcools, acides carboxyliques, composés susceptibles de réagir avec le MAP, ou entrant en compétition dans la réaction de dérivation de MIC. La détection fluo. réduit fortement les interférences potentielles.	
Spéciation	Oui	

METHODE 3		Prélèvement actif au travers d'un filtre imprégné de 1-(9-anthracenylmethyl)pipérazine (MAP) suivi d'un barboteur MAP dans butylbenzoate – Analyse LC - UV et/ou Fluorescence <i>ISO 17735 - NIOSH NMAM 5525</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	L'écart type relatif varie de 4,4% à 3,4% selon les isocyanates étudiés.	
	Limite de détection	0,011 µg MIC soit 0,024 µg.m ⁻³ pour 480 L d'air prélevés (NIOSH 5525)	
	Limite de quantification	NR, si 3 x LD alors 0,07 µg.m ⁻³ pour 480 L prélevés	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	L'écart type relatif varie de 4,4% à 3,4% selon les isocyanates étudiés.	
	Limite de détection	0,011 µg MIC soit 0,76 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevés	
	Limite de quantification	NR, si 3 x LD alors 2,3 µg.m ⁻³ pour 15L L prélevés (NIOSH 5525)	2,3 µg.m ⁻³ d'après 22 1,9 µg.m ⁻³ d'après 23
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

²² D. Bello, R.P. Streicher and S. Woskie; Evaluation of the NIOSH draft method 5525 for determination of the total reactive isocyanate group (TRIG) for aliphatic isocyanates in autobody repair shop; Journal of Environmental Monitoring; 2002; 4 : 351-360.

²³ R.P. Streicher, C.M. Reh, R.J. Key-Schwartz et al.; Determination of airborne isocyanate exposure : considerations in method selection; AIHAJ; 2000; 61 : 544-556.

Méthode 4 : Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC - MS-MS (ou LC - UVvis, LC - Fluorescence)

METHODE 4		Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC - MS-MS (ou LC - Fluorescence)	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Passif	
	Système de prélèvement	Filtre polystyrène-divinylbenzène Imprégné avec 250 µl solution 1mg NBDPZ/mL ACN	
	Débit	21,0 mL.min ⁻¹ ± 7,2% (N=184)	
	Volume	NA	
	Durée	15 à 920 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 2mL ACN,	
	Technique d'analyse	LC – MS-MS (LC - Fluorescence)	
	Paramètres analytiques	<p><u>LC-MS-MS</u></p> <p>Colonne ProntoSIL 120-5-phenyl, 5 µm, 120 Å, 250x2 mm, 5 µm, débit 0,45 mL.min⁻¹, gradient : ACN/H₂O, 40% ACN 5 min, 40 à 100% d'ACN en 5 min, 100% ACN 1 min ; 10µL injectés.</p> <p>ACPI source, détection du pseudo ion moléculaire [MIC-NBDPZ+H]⁺ (m/z 307).</p> <p><u>(LC- Fluo</u></p> <p>Colonne C18, 250x3 mm, 5 µm, débit 0,8 mL.min⁻¹, gradient: ACN/H₂O, 20% ACN 5 min, 20 à 80% d'ACN en 15 min, 10µL injectés.</p> <p>Fluo. λ_{ex}: 471 nm, λ_{em}: 540nm.)</p>	

METHODE 4	Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC - MS-MS (ou LC - Fluorescence)	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	0,95 à 73,5 µg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NC	
Taux de récupération	91,8 ± 2,5% (N=184)	Génération d'atmosphères 0,95 à 73,5 µg.m ⁻³ , durée d'expo. de 15 à 920 min, RH% de 10 à 100%
Capacité / Volume de claquage	NC	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Pas de perte notable après 5 jours à T°ambiante	Durée de vie des badges courte : perte de réactif - 17% à 5 j., -40% à 11 j. et - 83% à 50 j.
Conditions environnementales	Peu sensible à l'humidité	
Sélectivité	Oui	
Spéciation	Oui	

METHODE 4		Prélèvement passif – utilisation du NBDPZ comme agent de dérivation – Analyse LC - MS-MS (ou LC - Fluorescence)	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Ecart type relatif : 9 % (N=184)	Durée variant de 15 à 920 min d'exposition
	Limite de détection	MS-MS : 0,05 µg.m ⁻³ (Fluo : 0,2 µg.m ⁻³)	
	Limite de quantification	Si LQ=3LD MS-MS : 0,15 µg.m ⁻³ (Fluo : 0,6 µg.m ⁻³)	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Ecart type relatif : 9 % (N=184)	Durées variant de 15 à 920 min d'exposition
	Limite de détection	MS-MS : 0,4 µg.m ⁻³ (Fuo : 1 µg.m ⁻³)	
	Limite de quantification	Si LQ=3LD MS-MS : 1,2 µg.m ⁻³ (Fuo : 3 µg.m ⁻³)	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		H. Henneken et al. préconisent l'utilisation de la spectrométrie de masse pour sa sensibilité et l'influence limitée de la matrice et de l'excès de réactifs sur ce mode de détection.	

Méthode 5 : Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC - MS-MS

METHODE 5		Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC- MS-MS	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Passif	
	Système de prélèvement	Filtre fibre de verre imprégné avec 200 µl solution 52 mmol/L 2-MP ds toluène	
	Débit	15,6 mL.min ⁻¹ ± 7,3% (N=48)	
	Volume	NA	
	Durée	15 à 480 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 2 mL ACN,	
	Technique d'analyse	LC –MS-MS	
	Paramètres analytiques	Colonne GROM-SIL 80 ODS-7 pH, 200x3 mm, 4 µm, débit 0,4 mL.min ⁻¹ , 3 µL inj., Gradient : ACN/Eau, 2mM ammonium acetate, 5 min 60% ACN, 60% à 95% ACN en 2 min, détection [M+H] ⁺ et [2MP+H] ⁺	

METHODE 5	Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC- MS-MS	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	2,37 à 71,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$, temps d'exposition de 20 à 300 min, 10% à 90% HR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NC	
Taux de récupération	91 \pm 1% (N=3),	
Capacité / Volume de claquage	3%, 35 min à 46,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et 20 RH% (deuxième filtre imprégné accolé)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Pas de perte notable après 2 jours à T°ambiante, ni 14 jours à -18°C.	Durée de vie des badges avant prélèvement: - 54% à 42 J., migration du réactif du filtre au porte filtre. Solution : conserver les filtres en dehors du porte filtre avant prélèv.
Conditions environnementales	Insensible à l'humidité	
Sélectivité	Oui	
Spéciation	Oui	

METHODE 5		Prélèvement passif – utilisation de la 2-MP comme agent de dérivation – Analyse LC- MS-MS	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Ecart type relatif : 7,3 % (N=48)	Durées 15 et 480 min, 20 et 80% RH, 1,1 à 46 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	Limite de détection	0,03 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
	Limite de quantification	Si LQ=3LD 0,10 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Ecart type relatif : 7,3 % (N=48)	Durées 15 et 480 min, 20 et 80% RH, 1,1 à 46 $\mu\text{g.m}^{-3}$
	Limite de détection	1 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
	Limite de quantification	Si LQ=3LD 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

Annexe 2.14 : N-méthyle-2-pyrrolidone

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID ou GC/NPD <i>OSHA PV2043 : 1991; NIOSH 1302, issue 1 : 1998; INRS Metropol 091 : 2007</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	OSHA PV2043 : Tube charbon actif TCAN (100/50 mg)	INRS Metropol 091 : Tube charbon actif 900/300 mg (TCA)
	Débit	OSHA PV2043 : 0,2 L.min ⁻¹ NIOSH 1302 : 0,05 à 0,2 L.min ⁻¹	INRS Metropol 091 : NR
	Volume	OSHA PV2043 : 10 L NIOSH 1302 : 0,75 à 3 L (VLCT) ; 24 à 96 L (VLEP-8h)	INRS Metropol 091 : NR
	Durée	OSHA PV2043 : 50 min NIOSH 1302 : 15 à 480 min	INRS Metropol 091 : NR
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 1 mL de solution dichlorométhane / méthanol, pendant 30 min	INRS Metropol 091 : Désorption avec le dichlorométhane très pur.
	Technique d'analyse	GC/FID NIOSH 1302 : GC/NPD ou GC FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	Colonne 60m * 0,32 mm DB-Wax avec 0,5µ (colonne très polaire, phase PEG)	INRS Metropol 091 : Colonne non polaire phase type SE 30, 15m*0,53mm, épaisseur du film 1,2 µm, Etalon interne undecane

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID ou GC/NPD OSHA PV2043 : 1991; NIOSH 1302, issue1 : 1998; INRS Metropol 091 : 2007
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	INRS Metropol 091 : 20,6 à 206 mg.m ⁻³ OSHA PV2043 : 10 – 207 mg.m ⁻³ NIOSH 1302 : domaine d'application 0, 662µg à 2066µg soit 6,89 µg.m ⁻³ à 21,5 mg.m ⁻³ mg.m ⁻³ pour 96L d'air prélevé (analyse NPD)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	INRS Metropol 091 : KD = 102,1% OSHA PV2043 : coefficient de désorption moyen 99,4% (déterminé par dopage de tube 6 tubes à 4 niveaux de concentration : 10/ 51,2/103/207 mg.m ⁻³)	
Taux de récupération	INRS Metropol 091 : NR OSHA PV2043 : 99,3% après stockage 15 jours à température ambiante (tubes dopés avec 2,07 mg ce qui correspond à un prélèvement de 10L d'air à 207 mg.m ⁻³)	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	NR.	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	INRS Metropol 091 : NR OSHA PV2043 : le protocole précise que la calibration doit être effectuée avec un étalon de 1,033 mg.mL ⁻¹ de N-méthyl-2-pyrrolidone dans la solution de désorption et que la linéarité doit être vérifiée avec un étalon de 4,132 mg.mL ⁻¹ de N-méthyl-2-pyrrolidone dans la solution de désorption. Si la calibration n'est pas linéaire deux étalons supplémentaires doivent être analysés pour pouvoir tracer une courbe de calibration.	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	INRS Metropol 091 : NR OSHA PV2043 : stockage 15 jours à température ambiante (tubes dopés avec 2,07 mg ce qui correspond à un prélèvement de 10L d'air à 207 mg.m ⁻³)	-
Conditions environnementales	INRS Metropol 091 : NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption CS₂ – analyse par GC/FID ou GC/NPD <i>OSHA PV2043 : 1991; NIOSH 1302, issue1 : 1998; INRS Metropol 091 : 2007</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	OSHA PV2043 : 0,4 mg.m ⁻³	-
	Limite de quantification	INRS metropol 091 : 2mg.m ⁻³ pour 50L d'air prélevé OSHA PV2043 : 1,2 mg.m ⁻³ (estimée comme étant égale à 3*LD)	
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		Le protocole NIOSH 1302 a le statut d'évaluation partielle. Les données de validation présentées sont celles du protocole OSHA PV2043. Il propose une variante analytique : dosage par NPD, mais la gamme d'application est très faible (0,063 µg à 25,8µg par échantillon ce qui correspond à des concentrations inférieure à 0,1 VLEP et 0,1 VLCT). Le protocole OSHA PV2043 n'a été que partiellement validé et il est mentionné qu'il est présenté pour information et essais de mise en œuvre.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur tube de résine Amberlite XAD-7 – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/détection thermoionique

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/détection thermoionique	
<i>INRS Metropol 091/V01 : 2007 ; Afnor NF X 43-267 : 2004</i>			
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	Tube de résine XAD-7 (80/40 mg) nettoyée pendant 4h au méthanol à l'aide d'un extracteur de Soxhlet puis étuvée à 100°C.	-
	Débit	0,5 à 1 L.min ⁻¹	-
	Volume	VLEP-8h : 30 L	-
	Durée	30 à 60 min	-
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec 10 mL de solvant (acétone/eau 95/5)	
	Technique d'analyse	GC/détection thermoionique	-
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire ou semi-capillaire, phase équivalente à DB-Wax, superox II, supelcowax-10, etc... Etalonnage externe	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2	Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/ détection thermoionique <i>INRS Metropol 091/V01 : 2007 ; Afnor NF X 43-267 : 2004</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	4 – 80 mg.m ⁻³	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Valeur moyenne du KD sur la plage 4 – 80 mg.m ⁻³ : 98,0% (écart-type 1,4) Valeur moyenne du KT sur la plage 4 – 80 mg.m ⁻³ : 95,6% (écart-type 2,6)	-
Taux de récupération	95,2% (voir étude de stockage)	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	NR	-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée jusqu'à 160 mg.m ⁻³	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Stabilité 8 jours au réfrigérateur (dopage de tube à 3 niveaux de concentration : 4, 8 et 80 mg.m ⁻³), taux de récupération moyen 95,2% (écart-type 3,3) Lors de l'étude à température ambiante, une migration du polluant sur la deuxième phase a été observée.	-
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	-
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par pompage sur tube de tamis moléculaire carboné – désorption acétone/eau (95/5) – analyse par GC/ détection thermoionique <i>INRS Metropol 091/V01 : 2007 ; Afnor NF X 43-267 : 2004</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	12 µg de substance sur le tube soit 0,04 mg.m ⁻³ pour 30 L d'air prélevé	-
	Limite de quantification	36 µg de substance sur le tube soit 0,12 mg.m ⁻³ pour 30 L d'air prélevé (estimée comme étant égale à 3* LD)	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	-	-
	Limite de détection	-	-
	Limite de quantification	-	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		compte tenu des difficultés à vaporiser la substance les essais de détermination de Kt ont été réalisés à des concentrations équivalentes à 80g.m ⁻³ ; 8 mg.m ⁻³ et 4 mg.m ⁻³	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.15 : Ether butylique tertiaire de méthyle (MTBE)

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	Actif	-
	Système de prélèvement	INSHT MTA/MA 047/A01 et INRS Metropol 053 : tube de charbon actif 100/50 mg	NIOSH 1615 : 2 tubes de charbon actif en série 400/200 mg.
	Débit	INRS Metropol 053 : 0,05 à 0,1 L.min ⁻¹ INSHT MTA/MA 047/A01 : ≤ 0,05 l.min ⁻¹	NIOSH 1615 : 0,1 à 0,2 L.min ⁻¹
	Volume	INRS Metropol 053 : 10 L INSHT MTA/MA 047/A01 : 2L	NIOSH 1615 : 2 à 96L
	Durée	INRS Metropol 053 : 100 à 200 min INSHT MTA/MA 047/A01 : 40 à 200 min	NIOSH 1615 : 15 à 480 min
Analyse	Préparation échantillon	INRS Metropol 053 : Désorption avec 5 mL d'acétone. Etalonnage interne ou externe, pendant 30min. INSHT MTA/MA 047/A01 : désorption avec 1mL de CS ₂ contenant 1µL d'éthylbenzène (étalon interne), pendant 30min	NIOSH 1615 : désorption avec 2mL de CS ₂ contenant 1µL d'éthylbenzène (étalon interne), pendant 30min
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	INRS Metropol 053 : colonne non polaire SPB-octyl, 60m*0,25mm, film 1µm ou équivalent. INSHT MTA/MA 047/A01 : colonne silice fondue 50m*0,23mm remplie de SE-30, ou équivalent	NIOSH 1615 : colonne silice fondue 50m*0,3mm, film 0,5µm de polydiméthylsiloxane.

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
METHODE 1	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 053 : 2001; NIOSH 1615, issue 2 : 1994; INSHT MTA/MA 047/A01; MDHS 96 : 2000; AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001; AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
Domaine de validation	INRS Metropol 053 : entre 14,4 et 288 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 10L. INSHT MTA/MA 047/A01 : 15,35 à 308,40 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 2L	NIOSH 1615 : applicable de 0,75 à > 125 mg.m ⁻³ pour 80L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	INRS Metropol 053 : K _D moyen = 96,5% (écart-type 1,4%) sur la plage 14,4 à 288 mg.m ⁻³ . K _T moyen = 96,8 % (écart-type = 2,6%) sur la plage 14,4 à 288 mg.m ⁻³ . INSHT MTA/MA 047/A01 : 99,4% sur une plage équivalente à la plage de 14,3 à 260 mg.m ⁻³ (dopage de tube)	NIOSH 1615 : NR
Taux de récupération	INRS Metropol 053 : taux de récupération moyen après 8 jours de conservation à température ambiante : 95,5% (écart-type 1,8%) sur la plage 14,4 et 288 mg.m ⁻³ INSHT MTA/MA 047/A01 : Le taux de récupération varie de 92,3% à 97,6% (voir essais de conservation)	NIOSH 1615 : taux de récupération de 92% après stockage 23 jours à -7°C (dopage avec 17,8 à 415 µg de MTBE dans de l'essence, soit 0,22 à 5,19mg.m ⁻³ pour 80L d'air prélevé), taux de récupération de 100% après stockage 5jours à température ambiante.-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	-
Capacité / Volume de claquage	INRS Metropol 053 : NR INSHT MTA/MA 047/A01 : 5,1 L (prélèvements en atmosphère contrôlée : HR = 80,9%, température ambiante, 0,104 L.min ⁻¹ , concentration en MTBE : 356,41 mg.m ⁻³), ce qui correspond à une capacité de 1,8 mg de MTBE. Une autre étude a déterminé le volume de claquage en prélevant un mélange contenant du diéthyléther, du diisopropyléther et la MTBE : 1 ^{ère} atmosphère : prélèvement à 0,104 L.min ⁻¹ , humidité relative = 81%, diéthyléther = 1886,1 mg.m ⁻³ , MTBE = 255,89 mg.m ⁻³ et diisopropyléther = 3279,4 mg.m ⁻³ . Volume de claquage = 3,4 L. 2 ^{ème} atmosphère : prélèvement à 0,052 L.min ⁻¹ , humidité relative = 83,5%, diéthyléther = 1985,64 mg.m ⁻³ , MTBE = 292,38 mg.m ⁻³ et diisopropyléther = 3477,47	NIOSH 1615 : des tubes dopés avec 10mg de MTBE dans de l'essence au travers desquels 6 à 78 L d'air ont été pompés ne présentent pas de claquage.

Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID		
METHODE 1	<i>INRS Metropol 053 : 2001; NIOSH 1615, issue 2 : 1994; INSHT MTA/MA 047/A01; MDHS 96 : 2000; AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001; AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
	mg.m ⁻³ . Volume de claquage = 3,5 L.	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	<p>INRS Metropol 053 : stabilité démontrée 8 jours à température ambiante (taux de récupération moyen de 95,5%).</p> <p>INSHT MTA/MA 047/A01 : une étude de la stabilité et conservation des échantillons a été menée à 2 niveaux de concentration (environ 14,5 mg.m⁻³ et environ 283 mg.m⁻³), pendant 7 jours et 14 jours) température ambiante et réfrigérée. Le taux de récupération varie de 92,3% à 97,6%.</p>	<p>NIOSH 1615 : la conservation des échantillons a été testée dans différentes conditions par dopage de tube : étude 31 jours à -7°C (sur une plage de dopage de 17,8 µg à 415 µg de MTBE dans de l'essence, soit 0,22 à 5,19 mg.m⁻³ pour 80L d'air prélevé) ; étude 5 jours à température ambiante (dopage avec 415µg de MTBE dan de l'essence, soit 5,19 mg.m⁻³ pour 80L d'air prélevé). Les échantillons sont stables 3 semaines à -7°C (récupération >92%), et au moins 5 jours à température ambiante (récupération = 100%).</p>
Conditions environnementales	NR	-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques	NIOSH 1615 : le 2,3-diméthylbutane peut interférer si la température initiale de la colonne est supérieure à 0°C.
Spéciation	Oui	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>INRS Metropol 053 : 2001; NIOSH 1615, issue 2 : 1994; INSHT MTA/MA 047/A01; MDHS 96 : 2000; AFNOR NF ISO 16200 -1 : 2001; AFNOR NF X 43-267 : 2004</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	INRS Metropol 053 : NR INSHT MTA/MA 047/A01 : biais varie de -0,23% à -6,98%, le coefficient de variation varie de 0,39 à 1,47 % (essais interlaboratoires, en atmosphère contrôlée : HR = environ 20% ou 80%, concentration en MTBE = environ 16mg.m ⁻³ , 70 mg.m ⁻³ , 145 mg.m ⁻³ et 300 mg.m ⁻³)	NIOSH 1615 : non déterminée
	Limite de détection	INRS Metropol 053 : NR INSHT MTA/MA 047/A01 : NR	NIOSH 1615 : varie entre 19 à 22 µg.mL ⁻¹ de CS ₂ , soit 38 à 44 µg de MTBE sur le tube, soit 0,48 à 0,55 mg.m ⁻³ pour 80L d'air prélevé.
	Limite de quantification	INRS Metropol 053 : NR INSHT MTA/MA 054/A04 : NR	NIOSH 1615 : varie entre 36 à 73 µg.mL ⁻¹ de CS ₂ , soit 72 à 146 µg de MTBE sur le tube, soit 0,9 à 1,8 mg.m ⁻³ pour 80L d'air prélevé.
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		NF X 43-267 : 2004, MDHS 96 : 2000, NF ISO 16200-1 : 2001 : protocoles destinés au prélèvement et dosage de la plupart des composés organiques volatils, et définissant des exigences générales à satisfaire pour valider la méthode de prélèvement et d'analyse. Les protocoles MDHS 96 : 2000 et NF ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1615 pour le prélèvement et l'analyse du MTBE.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	-
Prélèvement	Actif / passif	passif	-
	Système de prélèvement	badge 3M 3500/20 , tube SKC575- 001, tube radiello	-
	Débit	<ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 30,8 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation A) tube SKC575-001 : 13,6 mL.min⁻¹ (Expérimental, niveau d'évaluation A) tube radiello : 65 mL.min⁻¹ (expérimental, niveau d'évaluation B) Les données sur les débits d'échantillonnage sont les données fournies par les fabricants.	-
	Volume	NA	-
	Durée	30min à 8h	-
Analyse	Préparation échantillon	désorption solvant (généralement CS ₂ , mais non précisé pour le MTBE) : <ul style="list-style-type: none"> 3M 3500/20 : 1,5 mL directement dans le badge, agitation pendant 30min tube SKC575-001 : 2mL dans le badge 	-
	Technique d'analyse	GC/FID	-
	Paramètres analytiques	NR	-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
DONNES DE VALIDATION			
Paramètres	Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	1-1000 mg.m ⁻³ (domaine de validation le MTBE non précisé)		-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	A déterminer pour chaque type d'adsorbant et pour chaque analyte selon procédure décrite Si DE < 75%, échantillonneur non utilisé (sauf en cas de mélanges d'analytes pour lesquels aucun solvant idéal ne pourrait être trouvé)		-
Taux de récupération	NR		-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Le protocole MDHS 88 reste général et renvoie aux données des fabricants des supports cités. Les débits d'échantillonnage ont été validés par les fabricants expérimentalement (niveau A ou B)		-
Capacité / Volume de claquage	NR		-
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		-
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR		-
Conditions environnementales	faible influence de la température (+0,2% par degré d'élévation de température), vitesse d'adsorption non significativement affectée par les mouvements d'air si la vitesse d'air est supérieure à une valeur minimale (en général 0,1m.s ⁻¹). Une humidité relative élevée peut réduire l'efficacité d'adsorption.		-
Sélectivité	Aucun interférent identifié. La sélectivité est assurée par les conditions de séparation chromatographiques		-
Spéciation	Oui		-

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement par diffusion passive sur badge ou tube – désorption solvant – analyse par GC/FID <i>MDHS 88 : 1997</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VME	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
Conditions de détermination de VLCT	Estimation de l'incertitude élargie	NR	-
	Limite de détection	NR	-
	Limite de quantification	NR	-
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		<p>Le protocole MDHS 88 est très général et ne détaille pas les données de validation. Il indique les grandes lignes de la méthode et présente 3 niveaux d'évaluation :</p> <ul style="list-style-type: none"> • A: Evaluation entière (niveau 1A de l'EN 838 ou protocole NIOSH ou équivalent); • B: Evaluation partielle (niveau 1B de l'EN 838, ou d'après d'autres tests dans lesquels les débits d'échantillonnage ont été mesurés sur une gamme plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B décrits dans la norme EN 838). • C: Débit d'échantillonnage théorique ou calculé d'après des coefficients de diffusion connus ou estimé et des caractéristiques géométriques constantes du support de prélèvement. 	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.16 : Mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique (mesurés comme mercure)

Méthode 1 : Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS <i>NF ISO 17733 ; MDHS 16/2 ; (OSHA ID 140, Metropol 079, NIOSH 6009)</i>		
DESCRIPTION				
Paramètres		Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Mixte		
Prélèvement	Actif / passif	Actif		
	Système de prélèvement	Tube à adsorption 200/500 mg Anasorb C300 ± (pré)filtre fibre de quartz dans dispositif de prélèvement de la fraction inhalable		
	Débit	0,2/2 L.min ⁻¹ pour tube 200/500 mg resp. Débit de consigne pour échantillonneur fraction inhalable (2 L.min ⁻¹ pour wd-CFC ou IOM)		
	Volume	12 à 96 L (tube 200mg)		
	Durée	1 à 8h (tube 200mg)		
Analyse	Préparation échantillon	Mise en solution filtre et/ou Anasorb C300 dans 2 mL HNO ₃ puis 2 mL HCl et chauffage au bain-marie 50°C 1H (ou à T _{amb} une nuit ou aux US). Génération de vapeur froide par mélange avec SnCl ₂ . Transport de la vapeur de Hg ⁰ vers la cellule de détection par flux gaz inerte		
	Technique d'analyse	(CV)AAS/AFS		
	Paramètres analytiques	Étalonnage externe avec appariement de matrice. Mesure de l'absorbance/fluorescence à la raie du mercure 253,7 nm.		

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		
Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS		
NF ISO 17733 ; MDHS 16/2 ; (OSHA ID 140, Metropol 079, NIOSH 6009)		
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	Méthode validée (incertitude globale) selon EN482 et EN1076 pour une VLEP-8h de 0,025 mg.m ⁻³ pour un tube de 200 mg (débit 200 mL.min ⁻¹) (avec et sans filtre) pour une période de 1 à 8h, et pour un filtre seul et une durée de prélèvement de ≤ 15 min.	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	97,4% (tube 200 mg, Hg = 0,15-4,8 µg), 96,2% (tube 200 mg + filtre, Hg = 2,4 µg), 93,3% (filtre, Hg = 2,4 µg)	
Taux de récupération	91,8 % (tube 200 mg, [Hg] de 0,0025 à 0,05 mg.m ⁻³)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Capacité / Volume de claquage	720 L pour [Hg]=0,05 mg.m ⁻³ (36 µg Hg)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	AAS: [Hg] < 0,1 mg.L ⁻¹ (< 0,4 mg.m ⁻³ , v _{sol} =50 mL et V _{air} =12 L, tube 200mg). Dilution nécessaire au-delà AFS: [Hg] < 10 mg.L ⁻¹ (< 40 mg.m ⁻³ , v _{sol} =50 mL et V _{air} =12 L, tube 200mg)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	1 mois	
Conditions environnementales	- Influence négligeable de la concentration et du temps d'échantillonnage pour des périodes d'échantillonnages ≤ 8H - Influence négligeable de l'humidité relative entre 20 et 70% et de la température entre 5 et 40°C - Pas d'essai concernant influence de P	
Sélectivité	- Risque d'interférences avec vapeurs/particules Hg organique (non testé) AAS: Composés de longueur d'onde d'absorption de 253,7 nm (benzène, Toluène, acétone, tétrachlorure de carbone) présents dans les réactifs (a priori pas piégés par Anasorb C300)	
Spéciation	Vapeurs et/ou particules de mercure	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 1		Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) et/ou tube à adsorption d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS NF ISO 17733 ; MDHS 16/2 ; (OSHA ID 140, Metropol 079, NIOSH 6009)			
CARACTERISTIQUES					
Paramètres		Données générales		Détails particuliers ⁽¹⁾	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	AAS Fidélité analytique : 0,7% (tube 200mg), 3,9% (tube 200mg + filtre), 2,2% (filtre) (Hg=2,4µg) Fidélité globale : 3,7% (tube 200mg, [Hg] = 0,0025 et 0,05 mg.m ⁻³ , 1 à 8h) Biais : -8,2 % Sur la plage 0,0025 à 0,05 mg.m ⁻³			
		AFS Fidélité analytique : 4,1% (tube 200mg) (Hg=2,4µg) Fidélité globale : NR Biais : NR			
	Limite de détection	AAS 0,009 µg (tube 200mg) / 0,010 µg (tube 200mg+filtre), soit 0,001 mg. m ⁻³ pour un volume d'air de 12 L 0,003 µg (filtre), soit 0,0001 mg.m ⁻³ pour un volume d'air min. de 30 L			
		AFS 0,002 µg (tube 200mg), soit 0,0002 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 12 L			
	Limite de quantification	AAS 0,030 µg (tube 200mg) / 0,033 µg (tube 200mg+filtre), soit 0,003 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 12 L 0,009 µg (filtre), soit 0,0003 mg.m ⁻³ pour un volume d'air min. de 30 L			
		AFS 0,008 µg (tube 200mg), soit 0,0007 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 12 L			
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR			
	Limite de détection	NR			
	Limite de quantification	NR			
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES					
Informations complémentaires					

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 2 : Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS

METHODE 2		Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS <i>NF ISO 17733 ; MDHS 16/2 ; OSHA ID 140</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Passif	
	Système de prélèvement	Badge à diffusion réutilisable avec capsules d'absorbant (800 mg Anasorb C300)	
	Débit	20 mL. min ⁻¹ (20°C, P = 1013mBar)	
	Volume	> 7,2 L	
	Durée	> 6 H	
Analyse	Préparation échantillon	Mise en solution Anasorb C300 dans 2 mL HNO ₃ puis 2 mL HCl et chauffage au bain-marie 50°C 1h (ou à T _{amb} une nuit ou aux US). Dégazage des oxydes d'azote. Génération de vapeur froide par mélange avec SnCl ₂ . Transport de la vapeur de Hg ⁰ vers la cellule de détection par flux gaz inerte	
	Technique d'analyse	(CV)AAS/AFS	
	Paramètres analytiques	Étalonnage externe avec appariement de matrice. Mesure de l'absorbance/fluorescence à la raie du mercure 253,7 nm.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS <i>NF ISO 17733 ; MDHS 16/2 ; OSHA ID 140</i>
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	Méthode validée (incertitude globale) selon EN482 et EN1076 pour une VLEP-8h de 0,025 mg.m ⁻³ (débit 20 mL.min ⁻¹) pour une période ≥ 4h	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	92,4 % ([Hg] de 0,0025 à 0,05 mg.m ⁻³)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	débit d'échantillonnage de 18,5 mL.min ⁻¹ (CV = 6,5%), déterminé par comparaison badge et tube (méthode 1) exposés à différentes concentrations de mercure (0,066 - 0,108 - 0,203 mg.m ⁻³)	OSHA ID 140
Capacité / Volume de claquage	144 L (120 H) pour [Hg] = 0,21 mg.m ⁻³ (30 µg Hg)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	AAS: [Hg] < 0,1 mg.L ⁻¹ (< 0,35 mg. m ⁻³ v _{sol} =25 mL et V _{air} =7,2 L). Dilution nécessaire au-delà AFS: [Hg] < 10 mg. L ⁻¹ (< 35 mg. m ⁻³ v _{sol} =25 ml et V _{air} =7,2 L)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	1 mois	
Conditions environnementales	- Influence négligeable de la concentration et du temps d'échantillonnage pour des périodes d'échantillonnages proches de 8h - Influence négligeable de l'humidité relative entre 20 et 70% et de la température entre 5 et 40°C (meilleure exactitude avec correction débit par T° aux T° extrêmes du test) - Pas d'essai concernant influence de P - Influence négligeable de la vitesse de l'air entre 7,5 et 230 m. min ⁻¹ . Pour v < 7,5 m. min ⁻¹ , diminution de 30% du débit d'échantillonnage. Pour v > 230 m. min ⁻¹ , augmentation irrégulière du débit d'échantillonnage.	
Sélectivité	- Chlore peut réagir avec vapeurs de Hg pour former Hg particulaire → Badge non utilisable - Risque d'interférences avec vapeurs Hg organique (non testé) AAS: Composés de longueur d'onde d'absorption de 253,7 nm (benzène, Toluène, acétone, tétrachlorure de carbone) présents dans les réactifs (a priori pas piégés par Anasorb C300)	
Spéciation	Vapeurs de mercure	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 2		Prélèvement passif sur badge d'Hopcalite (Hg vapeur) – Mise en solution – analyse CVAAS ou CVAFS NF ISO 17733 ; MDHS 16/2 ; OSHA ID 140	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	AAS Fidélité analytique : NR Fidélité globale : 6,3% (périodes d'échantillonnage de 2 à 8H) Biais : -7% (d'après les auteurs, ce biais est dû à une différence entre le débit d'échantillonnage donné par le fabricant de 20 mL.min ⁻¹ et le débit d'échantillonnage réel)	
	Limite de détection	AAS 0,012 µg, soit 0,002 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 7,2 L	
	Limite de quantification	AAS 0,040 µg, soit 0,006 mg.m ⁻³ pour un volume d'air 7,2 L	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption – analyse CVAAS

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption – analyse CVAAS <i>MétoPol 024</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube à adsorption (L = 200 mm, $\varnothing_{int} = 8$ mm) rempli de charbon actif	
	Débit	0,5 à 1 L.min ⁻¹	
	Volume	60 à 240 L	
	Durée	2 à 8 H	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption à 500°C sous courant d'azote et récupération des vapeurs dans un barboteur (HNO ₃ +H ₂ SO ₄ +KMnO ₄). Génération de vapeur froide par mélange avec SnCl ₂ . Transport de la vapeur de Hg ⁰ vers la cellule de détection par flux gaz inerte	
	Technique d'analyse	(CV)AAS	
	Paramètres analytiques	Étalonnage externe avec appariement de matrice. Mesure de l'absorbance à la raie du mercure 253,7 nm.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3	Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption – analyse CVAAS <i>MétoPol 024</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	Domaine d'application: 0,003 mg.m ⁻³ à 1,7 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	NR	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NR	
Capacité / Volume de claquage	NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	1 mois	
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité	NR	
Spéciation	Vapeurs de mercure	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 3		Prélèvement par pompage sur tube de charbon actif (Hg vapeur) – désorption – analyse CVAAS <i>MétoPol 024</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	AAS 0,014 mg.m ⁻³ (15 L) 0,0008 mg.m ⁻³ (240 L)	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 4 : Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS

METHODE 4		Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS OSHA ID145	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Particulaire	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Membrane en esters mixtes de cellulose (MEC) porosité 0,8 µm dans Cassette fermée	
	Débit	2 L. min ⁻¹	
	Volume	10 L	
	Durée	5 min	
Analyse	Préparation échantillon	Mise en solution membrane dans HNO ₃ +H ₂ SO ₄ . Ajout de KMnO ₄ et NH ₂ OH.HCl. Génération de vapeur froide par mélange avec SnCl ₂ . Transport de la vapeur de Hg ⁰ vers la cellule de détection par flux gaz inerte	
	Technique d'analyse	(CV)AAS	
	Paramètres analytiques	Étalonnage externe sans appariement de matrice. Mesure de l'absorbance à la raie du mercure 253,7 nm.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4	Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS OSHA ID145	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	Domaine d'application: 0,003 mg.m ⁻³ à 1,7 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NA	
Taux de récupération	103,3 % sur la plage 5 à 20 mg.m ⁻³ (50 à 200 µg Hg pour un volume supposé de 10 L)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Capacité / Volume de claquage	NA	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	0.1 à 2 µg Hg	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR	
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité	Composés de longueur d'onde d'absorption de 253,7 nm (benzène, Toluène, acétone, tétrachlorure de carbone) présents dans les réactifs (a priori pas piégés sur MEC)	
Spéciation	Particules de mercure	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 4		Prélèvement par pompage sur filtre (Hg particulaire) – Mise en solution – analyse CVAAS OSHA ID145	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité globale : 8.6% Biais : 3,3% Sur la plage 5 à 20 mg.m ⁻³ (50 à 200 µg Hg pour un volume supposé de 10 L)	
	Limite de détection	0,001 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 10 L (0,01 µg Hg)	
	Limite de quantification	0,002 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 10 L (0,02 µg Hg)	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Méthode 5 : Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS

METHODE 5		Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS <i>ISO 20552</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Vapeur	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Tube à adsorption par amalgamation-Au. Les tubes commerciaux (L = 160 mm, $\varnothing_{\text{ext}} = 6$ mm, $\varnothing_{\text{int}} = 4$ mm) contiennent environ 80 mg de diatomées recouvertes d'or.	
	Débit	0,1 – 1 L.min ⁻¹	
	Volume	NR	
	Durée	NR	
Analyse	Préparation échantillon	Système de purification composé de deux fours séparés par un laveur de gaz et un filtre de charbon actif: le tube est chauffé à 300°C dans le 1 ^{er} four pour éliminer COV (qui passent à travers un tube d'absorption à l'or dans le second four préchauffé à 150°C et sont piégés sur le filtre à charbon actif). Puis, le tube échantillonné est chauffé à 700°C dans le 1 ^{er} four pour désorber les vapeurs de mercure qui sont piégées dans le 2 ^{ème} tube (amalgamation Hg-Au jusqu'à 200°C). Le deuxième tube est ensuite chauffé à 700°C pour désorber les vapeurs de mercure qui sont envoyées vers l'analyseur	
	Technique d'analyse	AAS/AFS	
	Paramètres analytiques	Étalonnage externe. Mesure de l'absorbance/fluorescence à la raie du mercure 253,7 nm.	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 5	Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS ISO 20552	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Domaine de validation	NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	98% (Tube 80 mg pour [Hg] de 0,05 à 0,2 µg)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Capacité / Volume de claquage	Capacité de 2,25 µg Hg, volume de claquage = 45 L (Claquage < 1% pour [Hg] = 50 µg.m ⁻³ , prélèvement de 1,5 h à un débit de 0,5 L. min ⁻¹ , T=20°C, HR=50%)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	[Hg] de 0 à 1 µg	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	6 mois (étude japonaise)	
Conditions environnementales	Influence négligeable de la concentration et du temps d'échantillonnage pour des périodes d'échantillonnages ≤ 8h (essais réalisés après génération de vapeurs de Hg à des concentrations comprises entre 1 et 15 µg. m ⁻³ , T=20°C, HR=50%) - Influence négligeable de l'humidité relative entre 20 et 70% et de la température entre 5 et 40°C ([Hg] = 5 µg. m ⁻³) - Pas d'essai concernant influence de P	
Sélectivité	Chlore peut réagir avec vapeurs de Hg pour former Hg particulaire → tube non utilisable Interférences positives avec vapeurs Hg organique AAS: Composés de longueur d'onde d'absorption de 253,7 nm (hexane, benzène, toluène, acétone, CCl ₄ , alcool isopropylique, ...) piégés par diatomées dorées. Cependant, cette méthode de double amalgame permet d'éliminer la plupart des interférences dues à la présence de COV.	
Spéciation	Vapeurs de mercure uniquement	

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

METHODE 5		Prélèvement par pompage sur tube à adsorption (diatomées dorées) - désorption thermique et purification (amalgamation) – analyse AAS ou AFS ISO 20552	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers ⁽¹⁾
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité analytique ou CV (AAS) : 0,6% Biais : -2 % Déterminés pour tube 80 mg pour [Hg] de 0,05 à 0,2 µg (données japonaises) équivalent à: -33 à 133 µg. m ⁻³ (débit de 0,1 L. min ⁻¹ pendant 15 min) -3 à 13 µg. m ⁻³ (débit de 1 L. min ⁻¹ pendant 15 min) -1 à 4 µg. m ⁻³ (débit de 0,1 L. min ⁻¹ pendant 8h) -0,1 à 0,4 µg. m ⁻³ (débit de 1 L. min ⁻¹ pendant de 8h)	
	Limite de détection	AAS: 0,003 ng (tube 80 mg), soit 0,0006 µg. m ⁻³ pour un volume d'air de 5 L (prélèvement de 5 min ou 50 min pour un débit de 1 ou 0,1 L. min ⁻¹ resp.)	
	Limite de quantification	AAS: 0,01 ng (tube 80 mg), soit 0,002 µg. m ⁻³ pour un volume d'air de 5 L (prélèvement de 5 min ou 50 min pour un débit de 1 ou 0,1 L.min ⁻¹ resp.)	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

⁽¹⁾ Préciser ici les éventuelles différences entre les protocoles mettant en œuvre la méthode étudiée

Annexe 2.17 : Sulfure d'hydrogène

Méthode 1 : Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible.

METHODE 1		Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible. <i>INRS Metropol 014 (17/03/2004)</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz	
Actif / passif		Actif	
Prélèvement	Système de prélèvement	Deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium	Le support imprégné d'acétate de cadmium transforme l'hydrogène sulfuré en sulfure de cadmium (CdS)
	Débit	0,05 à 1 L/min	<ul style="list-style-type: none"> 0,05 à 0,2 L/min pour comparaison à la VL8h 0,1 à 1 L/min pour comparaison à la VLCT
	Volume	1,5 à 96 L	Volume recommandé : 12 L pour comparaison à la VL8h
	Durée	15 à 480 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique	
	Technique d'analyse	Analyse par spectrophotométrie d'absorption dans le visible	
	Paramètres analytiques	Longueur d'onde : 670 nm	

METHODE 1	Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible. <i>INRS Metropol 014 (17/03/2004)</i>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	NR	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	- 15 min (compar VLCT) : 0,1 à 1 L/min - 2 h (compar VL8h) : <= 0,2 L/min - 4 h (compar VL8h) : <= 0,1 L/min - entre 4 et 8 h (compar VL8h) : <= 0,05 L/min	Débits préconisés en fonction de la durée du prélèvement et des comparaisons recherchées (VL8h ou VLCT)
Capacité / Volume de claquage	Capacité de piégeage : 280 µg d'H ₂ S pour un filtre, ce qui correspond à une capacité de 500 µg pour le dispositif de prélèvement complet.	Pour le volume prélevé recommandé de 12 L, ceci correspond à 42 mg/m ³ Pour le volume maximum de 96 L (0,2 L/min – 480 min), ceci correspond à 5,2 mg/m ³ Pour un prélèvement de 1,5 L (0,1 L/min – 15 min), ceci correspond à 333 mg/m ³
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	La réponse spectrophotométrique de la coloration bleue formée est linéaire à 670 nm jusqu'à une densité optique de 0,6, ce qui correspond à une teneur de 170 à 200 µg d'H ₂ S par échantillon	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Taux de récupération 90 et 97 % pour des quantités de 23,8 et 178,5 µg de H ₂ S (gaz étalon) injecté directement à l'entrée de la cassette (quantités équivalentes à 0,1 fois et 1 fois la VLCT pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min), quand ceux-ci sont conservés pendant 24 jours à l'abri de la lumière	Essais par injection de H ₂ S, gaz étalon, à l'entrée de la cassette. Echantillons conservés à l'abri de la lumière. - 20 µL (23,8 µg) J+1 : 105%, J+8 : 90%, J+17 : 90%, J+24 : 90% - 150 µL (178,5 µg) J+1 : 100%, J+8 : 97%, J+17 : 100%, J+24 : 97%
Conditions environnementales	Tenir les échantillons à l'abri de la lumière pendant et après le prélèvement. Capacité de piégeage des filtres imprégnés fortement dépendante de l'hygrométrie	Emballer les cassettes dans une feuille d'aluminium. Tampon de cellulose en amont des filtres imprégnés. Ce tampon est imprégné avant prélèvement avec 250 µL d'eau déionisée.
Sélectivité	Interférences possibles avec d'autres sulfures	
Spéciation		

METHODE 1		Prélèvement actif par pompage sur deux filtres en fibre de quartz imprégnés de glycérol et d'acétate de cadmium. Désorption par le dichlorhydrate de N,N-diméthyl-1-4-phénylènediamine, en milieu acide, en présence de chlorure ferrique. Analyse par spectrophotométrie visible. <i>INRS Metropol 014 (17/03/2004)</i>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	NR	
	Limite de quantification	NR	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

Méthode 2 : Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycerol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%. Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène. Analyse par chromatographie ionique.

METHODE 2		<p>Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycerol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%.</p> <p>Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène.</p> <p>Analyse par chromatographie ionique.</p> <p><i>OSHA 1008 (T-1008-FV-01-0609-M - septembre 2006)</i></p>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz	
Actif / passif		Actif	
Prélèvement	Système de prélèvement	tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycerol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%	
	Débit	0,05 L/min (comparaison VL8h) 0,5 L/min (comparaison VLCT)	•
	Volume	12 L (VL8h) - 7,5 L (VLCT)	
	Durée	240 min (VL8h) – 15 min (VLCT)	
	Analyse	Préparation échantillon	Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène
Technique d'analyse		Analyse par chromatographie ionique avec suppression, avec détecteur conductimétrique	
Paramètres analytiques		Colonne IC (250 mm x 4 mm) et colonne de garde (50 mm x 4 mm) Détecteur électrochimique avec cellule conductimétrique	Colonne IC et colonne de garde afin de séparer le sulfate des ions interférents

METHODE 2	<p>Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycerol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%.</p> <p>Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène.</p> <p>Analyse par chromatographie ionique.</p> <p><i>OSHA 1008 (T-1008-FV-01-0609-M - septembre 2006)</i></p>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	NR	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Efficacité moyenne de désorption sur la plage de concentration comprise entre la limite de quantification et 2 fois la VL8h : 95,1%	Efficacité de désorption non affectée par la présence d'eau
Taux de récupération	95,2 % (taux de récupération moyen)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	<ul style="list-style-type: none"> • 0,05 L/min, 240 min, volume 12 L (comparaison à VL8h) • 0,5 L/min, 15 min, 7,5 L (comparaison à VLCT) 	
Capacité / Volume de claquage	<p>Volume de claquage</p> <p>> 22,5 L (28,8 mg/m³, RH 81%, T 21 °C, 0,05 L/min pendant 450 min)</p> <p>> 7,5 L (64,9 mg/m³, RH 81%, T 21 °C, 0,5 L/min pendant 15 min)</p>	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Courbe de calibration en sulfate, linéaire sur la plage 7 à 55 mg.m ⁻³	réponse µS (µg sulphate/mL) Y = 141486X - 332515
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Taux de récupération > 96,6 % à 28,1 mg/m ³ quand les tubes sont conservés pendant 17 jours à 21°C et HR 80%	
Conditions environnementales	L'exposition à la lumière n'a pas d'effet sur le prélèvement.	
Sélectivité	<p>SO₂ n'interfère pas du fait du filtre en carbonate de sodium.</p> <p>L'interférence du méthaneithiol, de l'éthaneithiol, du 1-butanethiol, du thiophenol, de loxysulfure de carbone a été testée par rapport à H₂S. Elle n'est pas significative.</p> <p>L'ozone n'interfère pas.</p>	
Spéciation		

METHODE 2		<p>Prélèvement actif par pompage à travers un tube de verre contenant un filtre en fibre de verre, puis un filtre de fibre de verre imprégné de carbonate de sodium/glycerol et enfin un gel de silice imprégné de nitrate d'argent à 5%.</p> <p>Désorption par NaCN/NaOH puis ajout de peroxyde d'hydrogène.</p> <p>Analyse par chromatographie ionique.</p> <p><i>OSHA 1008 (T-1008-FV-01-0609-M - septembre 2006)</i></p>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité élargie (intervalle de confiance 95%) de 9,94%. Déterminée à partir des essais de conservation des échantillons prélevés en atmosphère contrôlée ($[H_2S] = 28\text{mg.m}^{-3}$)	
	Limite de détection	7,48 μg de H_2S par échantillon, soit 0,623 mg.m^{-3} pour 12 L d'air prélevé	
	Limite de quantification	8,69 μg de H_2S par échantillon, soit 0,724 mg.m^{-3} pour 12 L d'air prélevé	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	-	
	Limite de détection	7,48 μg de H_2S par échantillon, soit 0,997 mg.m^{-3} pour 7,5 L d'air prélevé	
	Limite de quantification	8,69 μg de H_2S par échantillon, soit 1,16 mg.m^{-3} pour 7,5 L d'air prélevé	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

Méthode 3 : Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivi d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%. Analyse par chromatographie ionique

METHODE 3		<p>Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivi d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%.</p> <p>Analyse par chromatographie ionique.</p> <p><i>NIOSH 6013 (Issue 1, 4eme Edition - 15/08/1994)</i></p>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz	
Actif / passif		Actif	
Prélèvement	Système de prélèvement	cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE, suivie d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif.	préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm
	Débit	0,1 à 1,5 L/min recommandé : 0,2 L/min	•
	Volume	Min : 1,2 L (à 14 mg.m ⁻³) Max : 40 L	
	Durée	400 min à 0,1 L.min ⁻¹ 15 min à 1 L.min ⁻¹	
	Analyse	Préparation échantillon	Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%
Technique d'analyse		Analyse par chromatographie ionique avec détecteur conductimétrique	
Paramètres analytiques		Colonne IC et colonne de garde Détecteur électrochimique avec cellule conductimétrique	

METHODE 3	<p>Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivi d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%. Analyse par chromatographie ionique.</p> <p><i>NIOSH 6013 (Issue 1, 4eme Edition - 15/08/1994)</i></p>	
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	0,9 à 20 mg.m ⁻³ (pour 20 L prélevés)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	Taux de récupération après 1 jour : 97,2 % à température ambiante et 98,9 % au réfrigérateur	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	• NA	
Capacité / Volume de claquage	Etude en atmosphère contrôlée ([H ₂ S] = 28,4 mg.m ⁻³ , HR = 20% ou 80%) : HR 20% : Vc = 21L soit 588 µg de H ₂ S (ce qui correspond à 42L à 2*VLEP-8h (14 mg.m ⁻³)) HR 80% : Vc = 84L soit 2352 µg de H ₂ S (ce qui correspond à 168 L à 2*VLEP-8h (14 mg.m ⁻³))	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Echantillons stables au moins 30 jours à 25°C (étude non détaillée). Taux de récupération après 1 jour : 97,2 % à température ambiante et 98,9 % au réfrigérateur	
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité	SO ₂ est un interférent. Le méthylmercaptopan et l'éthylmercaptopan n'interfèrent pas.	
Spéciation		

METHODE 3		<p>Prélèvement actif par pompage sur un dispositif constitué d'une cassette 25 mm contenant un préfiltre en PTFE Zefluor de porosité 0,45 µm, suivi d'un tube de verre contenant 2 plages de 400 mg et 200 mg de charbon actif. Désorption par NaOH 0,2M et peroxyde d'hydrogène 30%.</p> <p>Analyse par chromatographie ionique.</p> <p><i>NIOSH 6013 (Issue 1, 4eme Edition - 15/08/1994)</i></p>	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité globale = 11,8%, biais = -0,23%	
	Limite de détection	11 µg de H ₂ S par échantillon, soit 0,28 mg.m ⁻³ pour 40 L d'air prélevé	
	Limite de quantification	17 µg de H ₂ S par échantillon, soit 0,43 mg.m ⁻³ pour 40 L d'air prélevé	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	11 µg de H ₂ S par échantillon, soit 0,73 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé	
	Limite de quantification	17 µg de H ₂ S par échantillon, soit 1,13 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires			

Méthode 4 : Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent, désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure

METHODE 4		Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent, désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure <i>OSHA ID 140 : 1983</i>	
DESCRIPTION			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	cassette 37 mm contenant un filtre de cellulose imprégné de AgNO ₃	
	Débit	0,1 à 0,2 L.min ⁻¹	•
	Volume	2 à 6 L 3L (VLCT-15min)	
	Durée	10 à 60 min	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption du filtre dans un bécher avec 25 mL de solution alcaline NaCN 0,5M, pendant 6h à température ambiante et à l'abri de la lumière, agitation occasionnelle, Placer le bécher une nuit au réfrigérateur, puis 45 min à température ambiante avant d'ajouter 25 mL de solution NaOH 0,1M.	
	Technique d'analyse	Analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure	
	Paramètres analytiques	Précisés dans le protocole, mais sont spécifiques au matériel utilisé	

METHODE 4		
Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent, désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure OSHA ID 140 : 1983		
DONNES DE VALIDATION		
Paramètres	Données générales	Détails particuliers
Domaine de validation	Environ 14 à 55 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	
Taux de récupération	> 97% (voir essais de conservation)	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	• NA	
Capacité / Volume de claquage	Etude en atmosphère contrôlée ([H ₂ S] = 56 mg.m ⁻³ , HR = 18 ou 86 %, T = 25°C, débit = 0,2 L.min ⁻¹), détermination du claquage en analysant une solution d'hydroxyde de cadmium placée en aval du système de prélèvement. Vc = 4L (claquage de 6 %).	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Prélèvement en atmosphère contrôlée (10 min à [H ₂ S] = 28 mg.m ⁻³ , RH = 85-88%, T = 25°C), stockage des échantillons à l'abri de la lumière, à température ambiante. Echantillons stables 30 jours (Taux de récupération > 97%).	
Conditions environnementales		
Sélectivité	La présence d'autres composés inorganiques soufrés dans l'atmosphère peut interférer. Toute substance susceptible d'oxyder le sulfure formé peut induire une interférence négative. SO ₂ , CO ₂ , O ₂ , NO ₂ et NH ₃ n'interfèrent pas.	
Spéciation		

METHODE 4		Prélèvement actif par pompage sur filtre en cellulose imprégné de nitrate d'argent, désorption à l'aide d'une solution alcaline de cyanure – analyse par polarographie impulsionnelle différentielle avec une électrode à goutte de mercure OSHA ID 140 : 1983	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Données générales	Détails particuliers
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité élargie = 10,7%	
	Limite de détection	1 µg de H ₂ S soit 0,5 mg.m ⁻³ pour 2 L d'air prélevé (0,17 mg.m ⁻³ pour 6L)	
	Limite de quantification	2,5 µg de H ₂ S soit 1,25 mg.m ⁻³ pour 2L d'air prélevé (0,4 mg.m ⁻³ pour 6L)	
Conditions de détermination de VLCT (ou 5*VLEP-8h)	Estimation de l'incertitude élargie	NR	
	Limite de détection	1 µg de H ₂ S soit 0,33 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	
	Limite de quantification	2,5 µg de H ₂ S soit 0,83 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		-	

Annexe 3 : Support technique du rapport d'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail

Liste des principaux paramètres évalués

Tableau 19 : Principaux critères et exigences de la norme NF EN 482 : 2006

Critères	Exigences	
Origine de la méthode	La méthode doit avoir été publiée dans une source acceptable (Cf. liste en annexe).	
Description de la procédure de mesurage	La description doit comprendre toutes les informations nécessaires pour mener à bien la procédure et indique, en outre, l'incertitude élargie qui peut être atteinte, l'intervalle de mesure, la durée d'échantillonnage, les interférences et les informations relatives aux conditions environnementales ou autres qui peuvent avoir une influence sur les performances de la procédure de mesurage.	
Conditions d'échantillonnage	<p>Les conditions d'échantillonnage doivent être précisées, notamment les éléments suivants :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Description de l'échantillonneur • Débit de prélèvement • Volume d'air recommandé (ou durée de prélèvement) • Débit de diffusion • Conditions environnementales <p><u>Exigences supplémentaires :</u> Dans le cas d'un échantillonnage d'un aérosol, le dispositif d'échantillonnage doit être conforme aux exigences de la norme EN 13205 pour le type d'aérosol prélevé (inhalable ou alvéolaire)</p> <p>Des exigences supplémentaires spécifiées dans l'EN838, EN1076, EN1231, EN 1232, EN 12919, EN 13205, EN 13890 et EN 45544 doivent être satisfaites pour des types particuliers de procédures et de dispositifs de mesurage.</p>	
Transport et stockage	<p>Une description précise des conditions de transport et de stockage (conditionnement, température, durée...) ainsi que des informations sur la stabilité des échantillons doivent être mentionnées dans le cas d'échantillons critiques.</p> <p>Dans les autres cas, un bref descriptif doit être mentionné. La durée de conservation des échantillons avant analyse doit être précisée.</p>	
Préparation de l'échantillon	Les conditions de manipulation de l'échantillon doivent être décrites	
Technique analytique	Les conditions analytiques doivent être précisées	
Etendue minimale de mesurage	0.1 à 2 VLEP-8h 0.5 à 2 VLCT	
Incertainité élargie	0.5 à 2 VLCT ≤ 50 %	0.1 à 0.5 VLEP-8h ≤ 50 % 0.5 à 2 VLEP-8h ≤ 30 %
Sélectivité	La procédure de mesurage doit spécifier les informations appropriées sur la nature et l'ampleur des interférences	

Liste des principales sources consultées pour l'identification des méthodes de prélèvement et d'analyse pour l'évaluation de l'exposition professionnelle

Protocoles de mesure :

France : INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité - base de données MétroPol)

<http://www.inrs.fr>

Europe : Base de données Gestis : regroupement méthodes européennes validées, centralisées à l'IFA (Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung) (Allemagne)

http://www.dguv.de/ifa/en/gestis/analytical_methods/index.jsp

Espagne : INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo)

<http://www.insht.es/portal/site/Insht/menuitem.a82abc159115c8090128ca10060961ca/?vgnextoid=f6a8908b51593110VgnVCM100000dc0ca8c0RCRD>

UK: HSE (Health and Safety Executive)

<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/index.htm>

Canada : IRSST (Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail)

<http://www.irsst.qc.ca/fr/listersst.html#B>

USA: NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)

<http://www.cdc.gov/niosh/nmam/default.html>

USA: OSHA (Occupational Safety and Health Administration)

<http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/toc.html>

Normes applicables à l'évaluation de l'exposition professionnelle.

AFNOR : Normes préparées ou examinées par la commission X43C « Air des lieux de travail » (code ICS 13.040.30) : <http://www.afnor.fr>

ISO : Normes préparées ou examinées par le sous-comité 2 du comité technique TC146 (code ICS 13.040.30) : <http://www.iso.org>

INRS (Institut National de Recherche et de Sécurité - base de données MétroPol)

liste des normes applicables à l'évaluation de l'exposition professionnelle (dans fiches « générales » : normalisation). La liste est mise à jour au moins une fois par an : [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/\\$FILE/fset.html](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/INRS-FR/$FILE/fset.html)

Annexe 5 : Synthèse des déclarations publiques d'intérêts des experts par rapport au champ de la saisine

RAPPEL DES RUBRIQUES DE LA DECLARATION PUBLIQUE D'INTERETS

IP-A	Interventions ponctuelles : autres
IP-AC	Interventions ponctuelles : activités de conseil
IP-CC	Interventions ponctuelles : conférences, colloques, actions de formation
IP-RE	Interventions ponctuelles : rapports d'expertise
IP-SC	Interventions ponctuelles : travaux scientifiques, essais, etc.
LD	Liens durables ou permanents (Contrat de travail, rémunération régulière ...)
PF	Participation financière dans le capital d'une entreprise
SR	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Parents salariés dans des entreprises visées précédemment)
SR-A	Autres liens sans rémunération ponctuelle (Participation à conseils d'administration, scientifiques d'une firme, société ou organisme professionnel)
VB	Activités donnant lieu à un versement au budget d'un organisme

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DU CES « EXPERTISE EN VUE DE LA FIXATION DE VLEP A DES AGENTS CHIMIQUES » PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE (CES VLEP – CONFIGURATION 2007-2010)

NOM	Prénom <i>Rubrique de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :		
BINET	Stéphane Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	16 novembre 2006 14 septembre 2007
Analyse Afsset :	/	
BISSON	Michèle Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	18 octobre 2007 17 mars 2008 17 avril 2008
Analyse Afsset :	/	

DIERS	Brigitte Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	14 décembre 2006 09 juillet 2007
DONNADIEU-CLARAZ	Marie Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	16 novembre 2006 14 septembre 2007
FALCY	Michel Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	27 octobre 2006 30 octobre 2007 17 mars 2008 15 avril 2008
FALSON	Françoise N'a pas participé aux travaux Analyse Afsset : /	17 novembre 2006 11 juillet 2007
FASTIER	Antony Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	14 décembre 2006 11 juillet 2007 04 mars 2008
GRIMBUHLER	Sonia Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	18 octobre 2007
HAGUENOER	Jean-Marie Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	29 octobre 2007 14 décembre 2007
IWATSUBO	Yuriko Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	18 janvier 2007 11 juillet 2007
KERDINE-ROEMER	Saadia Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	03 janvier 2007 11 juillet 2007
MACÉ	Tatiana Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	13 octobre 2007 14 décembre 2007
MATRAT	Mireille Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine Analyse Afsset : /	19 janvier 2007 14 septembre 2007
NISSE	Catherine	29 octobre 2007

Analyse Afsset :	Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	
PAQUET	François Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	16 novembre 2006 10 juillet 2007 05 juin 2008
Analyse Afsset:	/	
PILLIÈRE	Florence Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	26 octobre 2007 17 mars 2008
Analyse Afsset:	/	
RAMBOURG	Marie-Odile Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	16 janvier 2007 11 juillet 2007
Analyse Afsset :	/	
SLOIM	Michel Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	15 octobre 2007 14 décembre 2007
Analyse Afsset :	/	
SOYEZ	Alain Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	02 janvier 2007 11 juillet 2007
Analyse Afsset :	/	
STOKLOV	Muriel Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	20 décembre 2006 10 juillet 2007
Analyse Afsset :	/	
VIAU	Claude Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	08 novembre 2006 11 juillet 2007
Analyse Afsset :	/	
VINCENT	Raymond Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	15 novembre 2006 14 septembre 2007
Analyse Afsset :	/	

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DU CES « EXPERTISE EN VUE DE LA FIXATION DE VLEP A DES AGENTS CHIMIQUES » PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE (CES VLEP – CONFIGURATION 2010-2013)

NOM Analyse Anses :	Prénom <i>Rubrique de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration de des intérêts
AMZAL Analyse Anses :	Billy Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	13/07/2010 10/02/2011
BARIL Analyse Anses :	Marc Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	24/02/2010 11/02/2011
BERODE Analyse Anses :	Michèle Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	11/10/2010 11/02/2011
BINET Analyse Anses :	Stéphane Aucun lien déclaré /	23/02/2010 11/02/2011
BRETON Analyse Anses :	Patrick Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	02/07/2010 11/02/2011
ELGHISSASI Analyse Anses :	Fatiha Aucun lien déclaré /	02/03/2010 08/02/2011
FALCY Analyse Anses :	Michel Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	18/02/2010 11/02/2011
FONTANA	Luc Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	24/02/2010 08/02/2011

Analyse Anses :	/	
IWATSUBO	Yuriko Aucun lien déclaré	22/02/2010 31/01/2011
Analyse Anses :	/	
LEPOITTEVIN	Jean-Pierre Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	24/02/2010 11/02/2011
Analyse Anses :	/	
PAQUET	François Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	16/02/2010 08/02/2011
Analyse Anses :	/	
PERSOONS	Renaud IP rapports sur l'exposition atmosphérique aux particules et métaux pour des entreprises des secteurs « Déchets », « soudage » et « fonderies ».	15/02/2010 07/02/2011
Analyse Anses :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport au champ de la saisine	
PILLIERE	Florence Aucun lien déclaré	18/02/2010 21/02/2011
Analyse Anses :	/	
VERNEZ	David LD membre du comité scientifique de la Commission MAK (commission VME Suisse) (depuis 2010 – Pas de rémunération)	20/07/2009 26/01/2011
Analyse Anses :	Pas de risque de conflit d'intérêt par rapport au champ de la saisine	
VIAU	Claude Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	29/07/2010 11/02/2011
Analyse Anses :	/	
VINCENT	Raymond Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine	23/02/2010 26/01/2011
Analyse Anses :	/	
VYSKOCIL	Adolf Aucun lien déclaré	05/02/2010 11/02/2011
Analyse Anses :	/	

SYNTHESE DES DECLARATIONS PUBLIQUES D'INTERETS DU GT « METROLOGIE » PAR RAPPORT AU CHAMP DE LA SAISINE

NOM	Prénom <i>Rubrique de la DPI</i> Description de l'intérêt <i>en cas de lien déclaré</i>	Date de déclaration des intérêts
Analyse Anses :		
BARBE	Olivier Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	13/07/2010
Analyse Anses :		
LAMBERT	Pierre-Louis Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	30/07/2010
Analyse Anses :		
OURY	Benoît Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	01/07/2010
Analyse Anses :		
PICQUE	Eric Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	05/07/2010
Analyse Anses :		
ROUSSET	Davy Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	02/07/2010
Analyse Anses :		
SLOIM	Michel Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	07/02/2010
Analyse Anses :		
SOYEZ	Alain Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	10/01/2010
Analyse Anses :		
TANARRO GOZALO	Celia N'a pas participé aux travaux /	29/07/2010

TEJEDOR TRASPADERNE Analyse Anses :	Jose N'a pas participé aux travaux /	29/07/2010
VINCENT Analyse Anses :	Raymond Aucun lien déclaré par rapport au champ de la saisine /	23/02/2010 26/01/2011

Notes



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
27-31 avenue du général Leclerc
94701 Maisons-Alfort Cedex
www.anses.fr