



anses

Valeurs limites d'exposition
en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure de neuf subs- tances de la directive (UE) n° 2019/1831

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mai 2021

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 5 mai 2021

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

relatif à « l'évaluation des méthodes de mesure de neuf substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 »

*L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.
L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.
Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.
Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).
Ses avis sont publiés sur son site internet.*

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

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de VLEP.

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le SCOEL¹ ou le RAC²), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées

¹ Scientific Committee on Occupational Exposure Limits ou comité d'experts scientifiques en charge de la recommandation de valeurs limites d'exposition professionnelle

² Committee for Risk Assessment ou comité d'évaluation des risques de l'agence européenne des produits chimiques (ECHA)

n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par les comités d'experts européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère français chargé du travail puisse disposer de l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 10 agents chimiques en application de la directive 98/24/CE du Conseil.

Parmi ces 10 agents chimiques, la triméthylamine a fait l'objet d'une expertise antérieure de l'Anses dont l'avis, commun à 10 autres substances, a été publié en janvier 2019 (Anses, 2019). Aussi, la triméthylamine n'a pas été incluse dans le cadre de la présente expertise.

Dans le cadre du protocole d'accord relatif aux VLEP et valeurs limites biologiques (VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique uniquement sur les substances mentionnées dans le tableau suivant, au regard des VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831. Au regard de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2019/1831 n'a pas été examinée.

Tableau 1 : Substances évaluées dans le cadre de cette expertise

Substance	N° CAS	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831 (mg.m ⁻³)	
		VLEP-8h	VLCT-15 min ⁽¹⁾
Aniline	62-53-3	7,74	19,35
Chlorométhane	74-87-3	42	-
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	50	250
Acétate de n-butyle	123-86-4	241	723
Acétate d'isobutyle	110-19-0		
Acétate de sec-butyle	105-46-4		
4-Aminotoluène	106-49-0	4,46	8,92
Alcool isoamylique	123-51-3	18	37
Trichlorure de phosphoryle	10025-87-3	0,064	0,13

⁽¹⁾ VLCT : Valeur limite court terme

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

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

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

Les travaux d'expertise collective ont été réalisés par le GT Métrologie entre le 29/10/2020 et le 09/02/2021, selon la méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur validée par les Comités d'experts spécialisés (CES) « Valeurs sanitaires de référence » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses, 2020a).

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport d'expertise collective intitulé « Evaluation des méthodes de mesure de neuf substances listées par la directive européenne (UE) 2019/1831 » (avril 2021).

Ce rapport d'expertise collective a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance validés par le GT Métrologie.

Le détail de la validation individuelle des rapports d'évaluation des méthodes de mesure par substance est présenté dans le tableau ci-après.

Tableau 2 : Dates de validation des rapports individuels par substance

Substance		Date de validation par le GT « Métrologie »
Nom	N° CAS	
Aniline	62-53-3	09/02/2021
Chlorométhane	74-87-3	25/01/2021
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	25/01/2021
Acétate de n-butyle	123-86-4	09/02/2021
Acétate d'isobutyle	110-19-0	
Acétate de sec-butyle	105-46-4	
4-Aminotoluène	106-49-0	08/12/2020
Alcool isoamylique	123-51-3	05/01/2021
Trichlorure de phosphore	10025-87-3	08/12/2020

Le rapport d'expertise global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le GT Métrologie le 9 février 2021 et ont fait l'objet d'une consultation publique du 2 mars au 2 avril 2021. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 8 du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT Métrologie qui a adopté cette version finalisée le 16 avril 2021.

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

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet : <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

Description de la méthode scientifique

Chaque rapport d'évaluation, établi individuellement par substance, présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologique (Anses, 2020a). La liste des principales sources consultées est précisée dans ce rapport méthodologique (Anses, 2020a).

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

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

NB : Pour la mesure d'aérosol ou de substance en phase mixte, un premier classement est établi au regard des critères de performance portant sur la méthode de prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performance portant sur la méthode d'analyse. Le classement final de la méthode de mesure correspond au classement le plus défavorable des deux classements.

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

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GT

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 9 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/1831 au regard des valeurs établies par cette dernière a conduit aux conclusions et recommandations suivantes :

- Recommandation pour les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- Recommandation pour le cumène et l'alcool isoamylique d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- Aucune recommandation de méthode de mesure pour l'aniline, le chlorométhane, le 4-aminotoluène et le trichlorure de phosphore pour le suivi des VLEP, les méthodes évaluées étant classées en catégorie 3 ou 3*.

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

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Aniline	62-53-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol ⁽¹⁾ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 devrait permettre de mesurer l'aniline aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.
Chlorométhane	74-87-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					/
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixtures method 1 (2013), INRS MétroPol M 267 (2019), NF ISO 16200-1 (2001), NF X 43-267 (2014), NIOSH 1501 (2003), IRSST MA-369 (2012), OSHA PV2137 (2004), IRSST 159-1 (1990) DFG solvent mixtures method 2 (2013), IFA 7733 (2005), DFG solvent mixtures method 2 (1997)		1B		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Acétate de n-butyle	123-86-4	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009, NIOSH 1450, INSST MTA/MA-023/A92, IRSST MA-369, HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1, NF X 43-267, INRS MétroPol M 54, IRSST 274-1, IRSST 249-1, IRSST-77-1, DFG solvant mixtures method 1 (1997 et 2013), DFG solvant mixtures method 2 (1997 et 2013), IFA 7322	1A		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.	
Acétate d'isobutyle	110-19-0						
Acétate de sec-butyle	105-46-4			Prélèvement passif sur badge charbon actif (SKC575-002 et 3M 3520 OVM) Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009		1B
4-Aminotoluène	106-49-0	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée				L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol ⁽¹⁾ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 ou la méthode d'analyse décrite dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73, devrait permettre de mesurer le 4-aminotoluène aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou le VLCT-15min sous réserve d'une validation	

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Alcool isoamylique	123-51-3	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85 (2016) , NF X43-267 (2014), NIOSH 1402 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001), NIOSH 1405 (2003)		1B		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ , utilisé en mélange avec le dichlorométhane ou le 2-propanol, pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.
Trichlorure de phosphoryle	10025-87-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					/

En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes
⁽¹⁾ Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020
⁽²⁾ Pour l'acétate de sec-butyle : prélèvement uniquement sur badge 3M 3520

Concernant l'aniline et le 4-aminotoluène, l'utilisation d'un dispositif recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite, soit dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 (pour l'aniline et le 4-aminotoluène), soit dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73 (pour le 4-aminotoluène), devrait permettre de mesurer ces substances aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.

Dans la mesure où il n'existe pas de méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour l'aniline, le chlorométhane, le 4-aminotoluène et le trichlorure de phosphoryle, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure pour ces substances.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail endosse les conclusions et recommandations du GT Métrologie.

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Directive (UE) 2019/1831, aniline, chlorométhane, chlorure de méthyle, 2-phénylpropane, cumène, acétate de n-butyle, acétate d'isobutyle, acétate de sec-butyle, 4-aminotoluène, p-toluidine, alcool isoamylique, trichlorure de phosphore, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

Directive (EU) 2019/1831, aniline, chloromethane; methyl chloride, 2-phenylpropane, cumene, n-butyl acetate, isobutyl acetate, sec-butyl acetate, 4-aminotoluene, p-toluidine, isoamyl alcohol, phosphoryl trichloride, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment

BIBLIOGRAPHIE

Anses (2019) - Proposition de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel. Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la triméthylamine – Avis et rapport d'expertise collective – Janvier 2019.

Anses (2020a) - Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Mars/Avril 2020.

Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur - Poussières sans effet spécifique - Fractions inhalable et alvéolaire – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020.

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

CITATION SUGGÉRÉE

Anses (2021) - Avis relatif à l'évaluation des méthodes de mesure de neuf substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019. (saisine 2020-SA-0121). Maisons-Alfort : Anses, 10 p.

**Evaluation des méthodes de mesure de neuf
substances de la directive (UE) 2019/1831**

Saisine n°2020-SA-0121 – Directive (UE) 2019/1831

**RAPPORT
d'expertise collective**

Groupe de travail « Métrologie »

Avril 2021

Citation suggérée

Anses. (2021). Evaluation des méthodes de mesure de neuf substances de la directive (UE) 2019/1831. (saisine 2020-SA-121). Maisons-Alfort : Anses, 269 p.

Mots clés

Directive (UE) 2019/1831, aniline, chlorométhane, chlorure de méthyle, 2-phénylpropane, cumène, acétate de n-butyle, acétate d'isobutyle, acétate de sec-butyle, 4-aminotoluène, p-toluidine, alcool isoamylique, trichlorure de phosphore, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

Directive (EU) 2019/1831, Aniline, chloromethane; methyl chloride, 2-phenylpropane, cumene, n-butyl acetate, isobutyl acetate, sec-butyl acetate, 4-aminotoluene, p-toluidine, isoamyl alcohol, phosphoryl trichloride, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment

Présentation des intervenants

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

GROUPE DE TRAVAIL

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

- GT Métrologie – 16 avril 2021

Président

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

Vice-président

M. Olivier RAMALHO – Chef de projet multi-expositions au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et responsable métrologie à l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) – Compétences : qualité de l'air intérieur, métrologie, odeurs, chimie analytique

Membres

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

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

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

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

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

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

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

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

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Amandine PAILLAT – coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Contribution scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK – Adjointe à la cheffe de l'unité UERA – Anses

Mme Amandine PAILLAT – coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Secrétariat administratif

Mme Isabelle PIERI – Anses

Mme Sophia SADDOKI - Anses

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions	9
Sigles et abréviations	26
Liste des tableaux.....	29
Liste des figures	33
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	35
1.1 Contexte.....	35
1.2 Objet de la saisine.....	36
1.2.1 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	37
1.3 Prévention des risques de conflits d'intérêts.....	39
1.4 Bibliographie	39
2 Aniline	40
2.1 Informations générales.....	40
2.1.1 Identification de la substance.....	40
2.1.2 Propriétés physico-chimiques	40
2.2 Réglementation	41
2.3 Utilisations et situations d'exposition	42
2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	42
2.4.1 VLEP françaises	42
2.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831.....	42
2.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	43
2.5.1 Recensement des méthodes de mesure.....	43
2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP	44
2.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	54
2.6 Conclusions et recommandations.....	55
2.7 Bibliographie	56
3 Chlorométhane.....	59
3.1 Informations générales.....	59
3.1.1 Identification de la substance.....	59
3.1.2 Propriétés physico-chimiques	59
3.2 Réglementation	60
3.3 Utilisations et situations d'exposition	61
3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	61

3.4.1	VLEP françaises	61
3.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831	61
3.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	61
3.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	61
3.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP	63
3.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	69
3.6	Conclusions et recommandations.....	70
3.7	Bibliographie	71
4	2-Phénylpropane (cumène).....	74
4.1	Informations générales.....	74
4.1.1	Identification de la substance.....	74
4.1.2	Propriétés physico-chimiques	75
4.2	Réglementation	75
4.3	Utilisations et situations d'exposition	76
4.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	77
4.4.1	VLEP françaises	77
4.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831.....	77
4.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	77
4.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	77
4.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP	79
4.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	89
4.6	Conclusions et recommandations.....	90
4.7	Bibliographie	92
5	Acétates de butyle (sec, iso, n)	95
5.1	Informations générales.....	95
5.1.1	Identification des substances	95
5.1.2	Propriétés physico-chimiques	96
5.2	Réglementation	97
5.3	Utilisations et situations d'exposition	98
5.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	99
5.4.1	VLEP françaises	99
5.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831.....	100
5.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	100
5.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	100

5.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP	103
5.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	144
5.6	Conclusions et recommandations.....	145
5.7	Bibliographie	148
6	4-Aminotoluène	151
6.1	Informations générales.....	151
6.1.1	Identification de la substance.....	151
6.1.2	Propriétés physico-chimiques	152
6.2	Réglementation	152
6.3	Utilisations et situations d'exposition	153
6.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	154
6.4.1	VLEP françaises	154
6.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831.....	154
6.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	154
6.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	154
6.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP	155
6.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	164
6.6	Conclusions et recommandations.....	164
6.7	Bibliographie	166
7	Alcool isoamylique.....	167
7.1	Informations générales.....	167
7.1.1	Identification de la substance.....	167
7.1.2	Propriétés physico-chimiques	168
7.2	Réglementation	168
7.3	Utilisations et situations d'exposition	169
7.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	169
7.4.1	VLEP françaises	169
7.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831.....	170
7.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	170
7.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	170
7.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP	171
7.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	177
7.6	Conclusions et recommandations.....	177
7.7	Bibliographie	178

8	Trichlorure de phosphoryle	180
8.1	Informations générales.....	180
8.1.1	Identification de la substance.....	180
8.1.2	Propriétés physico-chimiques.....	180
8.2	Réglementation.....	181
8.3	Utilisations et situations d'exposition.....	181
8.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle.....	182
8.4.1	VLEP françaises.....	182
8.4.2	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831.....	182
8.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	183
8.5.1	Recensement des méthodes de mesure.....	183
8.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP.....	184
8.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur.....	185
8.6	Conclusions et recommandations.....	185
8.7	Bibliographie.....	185
9	Conclusions et recommandations du groupe de travail	187
	Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail	193
	Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail	203
	Annexe 3 : Liste indicative d'adsorbants pour les molécules volatiles	205
	Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 2-phénylpropane (cumène) dans l'air des lieux de travail	206
	Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure des acétates de sec, n et isobutyle dans l'air des lieux de travail	222
	Annexe 6 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail	258
	Annexe 7 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail	262
	Annexe 8 : Consultation publique	267
	Annexe 9 : Suivi des actualisations du rapport	268

Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions

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

portant sur l'évaluation des méthodes de mesure de neuf substances listées en annexe de la directive (UE) 2019/1831

Ce document synthétise les travaux du groupe de travail « Métrologie ».

Présentation de la question posée

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

Contexte scientifique et juridique

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de VLEP.

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

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par ces comités européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère français chargé du travail puisse disposer de l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 10 agents chimiques en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission.

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

Parmi ces 10 agents chimiques, la triméthylamine a fait l'objet d'une expertise de l'Anses en 2015 dont l'avis, commun à 10 autres substances, a été publié en janvier 2019 (Anses, 2019)³. Aussi, la triméthylamine n'a pas été incluse dans le cadre de la présente expertise.

Dans le cadre du protocole d'accord relatif aux VLEP et valeurs limites biologiques (VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique uniquement sur les substances mentionnées dans le tableau suivant, au regard des VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831. Au regard de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2019/1831 n'a pas été examinée.

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

Substance	N° CAS	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831 (mg.m ⁻³)	
		VLEP-8h	VLCT-15 min ⁽¹⁾
Aniline	62-53-3	7,74	19,35
Chlorométhane	74-87-3	42	-
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	50	250
Acétate de n-butyle	123-86-4	241	723
Acétate d'isobutyle	110-19-0		
Acétate de sec-butyle	105-46-4		
Acétate de n-butyle	123-86-4	241	723
4-Aminotoluène	106-49-0	4,46	8,92
Alcool isoamylique	123-51-3	18	37
Trichlorure de phosphoryle	10025-87-3	0,064	0,13

⁽¹⁾ VLCT : Valeur limite court terme

Organisation de l'expertise

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

Le présent rapport a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance selon la méthodologie du GT Métrologie validée par les

³ Anses (2019) - Proposition de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel. Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la triméthylamine – Avis et rapport d'expertise collective – Janvier 2019.

Comités d'experts spécialisés (CES) « Valeurs sanitaires de référence » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses, 2020a)⁴.

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 ».

Description de la méthode

Chaque rapport d'évaluation, établi individuellement par substance par le GT Métrologie, présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologique (Anses, 2020a). La liste des principales sources consultées est précisée dans ce rapport méthodologique (Anses, 2020a).

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

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

NB : Pour la mesure d'aérosols ou de substances en phase mixte, un premier classement est établi au regard des critères de performance portant sur la méthode de prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performance portant sur la méthode d'analyse. Le classement final de la méthode de mesure correspond au classement le plus défavorable des deux classements.

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

Les travaux ont été réalisés par le GT Métrologie entre le 29 octobre 2020 et le 9 février 2021.

Le détail de l'adoption de chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure est présenté dans le tableau ci-après.

⁴ Anses (2020a) - Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Mars/Avril 2020.

Tableau 2 : Dates de validation des rapports individuels par le GT « Métrologie »

Substance		Date d'adoption par le GT « Métrologie »
Nom	N° CAS	
Aniline	62-53-3	09/02/2021
Chlorométhane	74-87-3	25/01/2021
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	25/01/2021
Acétate de n-butyle	123-86-4	09/02/2021
Acétate d'isobutyle	110-19-0	
Acétate de sec-butyle	105-46-4	
4-Aminotoluène	106-49-0	08/12/2020
Alcool isoamylique	123-51-3	05/01/2021
Trichlorure de phosphoryle	10025-87-3	08/12/2020

Le rapport global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le GT « Métrologie » pour mise en consultation publique le 09/02/2021.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 02/03/2021 au 02/04/2021. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 8. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT Métrologie qui a adopté cette version finalisée le 16/04/2021.

Résultat de l'expertise collective

Les résultats de l'évaluation des méthodes de mesure sont synthétisés ci-dessous pour chaque substance. Les références de l'ensemble des protocoles et l'intitulé des méthodes recensées et évaluées pour chacune des substances sont mentionnés dans le

Tableau 3. Dans ce tableau, sont notés en gras les protocoles présentant les données de validation les plus complètes, et en bleu les méthodes de mesure recommandées *in fine*.

□ Evaluation des méthodes de mesure de l'aniline

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

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'un dispositif GSP 1, élution acétonitrile/ammoniaque, analyse par chromatographie gazeuse – détection par spectrométrie de masse (GC/MS) ;
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés d'acide sulfurique à l'aide d'une cassette fermée (CFC) ou d'un dispositif IOM, élution méthanol/eau + hydroxyde de sodium, analyse par chromatographie liquide à haute performance – détection par ultra-violet (HPLC/UV) ;
- méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC, élution acétonitrile/eau + chlorure de dansyle, analyse par chromatographie liquide ultra performance - détection par spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS) ;
- méthode n°4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC, élution éthanol, analyse par GC/MS ;
- méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube gel de silice, élution éthanol/eau, analyse par chromatographie gazeuse – détection par ionisation de flamme (GC/FID) ;
- méthode n°6 : Prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné d'acide phosphorique, élution méthanol/eau + hydroxyde d'ammonium, analyse par GC/FID ;
- méthode n°7 : Prélèvement actif sur tube Tenax, désorption thermique, analyse par GC/FID ;
- méthode n°8 : Prélèvement actif sur tube gel de silice, élution méthanol + hydroxyde de potassium, analyse par chromatographie gazeuse – détection azote phosphore (GC/NPD).

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air des lieux de travail sous les formes vapeur et particulaire. C'est pourquoi les méthodes n°5, 6, 7 & 8, ne permettant de prélever que la phase gazeuse, sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

La méthode n°1 met en œuvre un dispositif de prélèvement GSP1. Bien qu'adapté du dispositif GSP3.5 considéré comme indicatif de la fraction inhalable (Anses, 2020b)⁵, aucune donnée de validation du GSP1 vis-à-vis de la fraction inhalable n'est disponible, que ce dispositif de prélèvement soit utilisé avec filtre imprégné ou non. Ce dispositif de prélèvement est donc classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Cette méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec deux prélèvements de 4 heures mais, en l'absence de données complémentaires sur l'influence d'une forte humidité sur la capacité du filtre imprégné d'acide sulfurique, la méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

⁵ Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020.

Pour un prélèvement de 15 min, la méthode est validée sur une plage de concentrations qui couvre 0,64 à 2 fois la VLCT-15min. Toutefois la limite de quantification de la méthode est inférieure à 0,1 fois la VLCT-15min et permet de couvrir la partie basse du domaine de concentrations recherché. Le protocole ne mentionne pas d'informations relatives à l'influence de potentiels interférents et des conditions environnementales notamment l'humidité, toutefois sur une durée de 15 minutes, ces influences sont considérées limitées. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

Ainsi la méthode de mesure n°1 est classée en catégorie 3*, correspondant au classement global (prélèvement + analyse), pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme.

Pour un prélèvement de 8 heures ou de 15 minutes, aucune des méthodes n°2, 3 & 4 ne permet de couvrir les domaines de concentrations visés. De plus, la CFC recommandée dans ces méthodes n'est pas conforme à la fraction inhalable (Anses, 2020b) et l'IOM recommandé par la méthode n°2 non plus, en raison de la non prise en compte des dépôts sur les parois. Ainsi les méthodes n°2, 3 & 4 sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme.

Evaluation des méthodes de mesure du chlorométhane

Trois méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant et analyse par GC/FID ;
- méthode n°2 : Prélèvement passif, désorption thermique et analyse par GC/FID ou MS ou autre détecteur sélectif ;
- méthode n°3 : Prélèvement passif, désorption solvant, analyse par GC/FID ou MS ou autre détecteur sélectif.

La méthode n°1 met en œuvre deux tubes de charbon actif montés en série. Cette méthode ne permet pas d'atteindre 0,1 fois la VLEP-8h. Les données relatives au claquage ne permettent pas d'adapter les conditions de prélèvement pour atteindre ce domaine. Par conséquent, cette méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Les méthodes n°2 et 3, décrites par des protocoles et normes génériques pour la mesure des composés organiques volatils (COV) sont classées en catégorie 3*, pour le contrôle technique de la VLEP-8h. Seul le débit de diffusion est renseigné pour un support de prélèvement pour chacune de ces méthodes (Spherocarb pour la méthode n°2 et charbon actif (ORSA-5) pour la méthode n°3) dans les données spécifiques au chlorométhane.

Une recherche bibliographique n'a pas permis d'identifier de données de validation complémentaire.

Evaluation des méthodes de mesure du 2-phénylpropane (cumène)

Quatre méthodes de mesure du cumène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ou GC/MS
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS
- méthode n°3 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID
- méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID

La méthode n°1, décrite par 11 protocoles, présente des données de validation complètes satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482. Elle permet de couvrir le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures et le domaine de 0,1 à 2*VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes, avec un tube de charbon actif de petite ou grande capacité. L'influence des interférents et des conditions environnementales est mentionnée mais non étudiée.

La méthode n°1 est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Les méthodes n°2, 3 et 4 sont classées en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme en raison de l'absence de données de validation disponibles dans les protocoles décrivant ces méthodes.

☐ Evaluation des méthodes de mesure des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle

Cinq méthodes de mesure des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ;
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par headspace GC/FID ou GC/MS ;
- méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS ;
- méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ;
- méthode n°5 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS.

La méthode n°1 est décrite par 16 protocoles et se base sur un prélèvement, soit sur tube charbon actif de petite capacité (100/50 mg), dit TCAN (tube de charbon actif type NIOSH), soit un tube charbon actif (TCA) de plus grande capacité (300/700 mg). Les données de validation satisfont aux exigences pour l'acétate de n-butyle (NBA), l'acétate d'isobutyle (IBA) et l'acétate de sec-butyle (SBA). Pour ce dernier, à noter l'absence de données de validation pour SBA sur le support TCA mais des performances identiques aux autres isomères sont observées sur les autres protocoles. Compte tenu de ces éléments, le prélèvement de SBA peut également être recommandé sur ce support.

En utilisant le tube TCAN, le débit doit être adapté à 20 mL.min⁻¹ sur 8 heures ou à 200 mL.min⁻¹ sur 15 minutes pour couvrir respectivement 0,1 à 2*VLEP-8h (sauf pour SBA : 0,2 à 2*VLEP-8h) et 0,1 à 2*VLCT-15min.

En utilisant le tube TCA, les données de validation permettent de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h en considérant un débit de 5 L.h⁻¹ sur 8 heures, ainsi que 0,1 à 2*VLCT-15min pour un débit de 20 L.h⁻¹ sur 15 minutes. Cette méthode est donc classée en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme de chacun des trois acétates de butyle.

La méthode n° 2 ne diffère de la méthode n° 1 que par l'analyse de l'espace de tête de l'extrait plutôt que de l'injection d'un aliquote et par l'emploi d'un tube de charbon actif de grande capacité 700/300 mg.

En adaptant le débit à 25 mL.min⁻¹ sur 8 heures, la méthode permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h. Sur une durée de 15 minutes, la méthode permet de couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min en adaptant le débit à 800 mL.min⁻¹, ce qui reste dans la gamme recommandée du protocole.

Les données de validation du protocole sont centrées sur l'IBA. La limite de quantification fournie reste toutefois indicative et les données d'incertitude fournies sont limitées. Aucune donnée n'est disponible pour le NBA et le SBA. Néanmoins, au vu des similitudes entre les isomères d'une part et avec la méthode n°1 d'autre part, les performances observées devraient être proches. La méthode n°2 pourrait donc également être utilisée pour mesurer le NBA et le SBA.

Cette méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme de chacun des trois acétates de butyle.

La méthode n° 3 est couverte par 6 protocoles et présente notamment des données de validation pour le NBA et l'IBA sur la base de prélèvements actifs sur tubes contenant du Tenax TA ou du Chromosorb 106.

L'examen de ces données montre que le support n'a pas la capacité suffisante pour atteindre 2*VLEP-8h. Il serait nécessaire d'utiliser un très faible débit de prélèvement de 2 mL.min⁻¹ sur 15 minutes pour couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min. A l'heure actuelle, la mise en œuvre d'un tel débit n'est pas envisageable sur le terrain.

En conséquence, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme de chacun des trois acétates de butyle.

La méthode n° 4 est décrite par 6 protocoles complétés par un autre document (OSHA,1998) présentant des données de validation d'un des préleveurs passifs proposés (le badge SKC575-001). Les données de validation les plus complètes concernent les supports SKC575-002 et 3M 3520 OVM et ce, pour les trois acétates de butyle. La méthode permet de couvrir partiellement le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h avec ces badges sur une durée d'exposition de 4 heures répétées deux fois. Elle couvre également partiellement le domaine de 0,1 à 2*VLCT-15min en donnant préférence dans ce cas au badge 3M 3520 OVM de plus forte capacité notamment pour le SBA. Les données de validation présentées satisfont aux exigences pour les trois substances notamment la stabilité du débit d'échantillonnage sur des durées aussi courtes que 15 minutes.

Les données d'incertitude fournies ciblent néanmoins des concentrations en dehors du domaine. L'influence de la vitesse d'air a été évaluée sur un support dont les caractéristiques sont proches de ces deux supports.

Cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h pour chacun des trois acétates de butyle et l'utilisation des badges SKC575-002 ou 3M 3520.

Pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, cette méthode est classée :

- pour le NBA et l'IBA : en catégorie 1B avec l'utilisation des badges SKC575-002 ou 3M 3520 ;
- pour le SBA en catégorie 1B avec l'utilisation du badge 3M 3520 et en catégorie 2 avec l'utilisation du badge SKC575-002.

La méthode n° 5 est représentée par 3 protocoles reposant sur l'utilisation de tubes passifs contenant du Tenax TA ou du Chromosorb 106.

Cette méthode est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison de l'absence de données de validation disponibles dans les protocoles, que ce soit pour l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isobutyle ou l'acétate de sec-butyle. Elle est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme en raison de la durée nécessaire pour obtenir un débit de diffusion stable pour chacun des trois acétates de butyle.

□ Evaluation des méthodes de mesure du 4-aminotoluène

Trois méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'un dispositif GSP 1, élution acétonitrile / ammoniacque, analyse par GC/MS ;
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC, élution hydroxyde de sodium / toluène, dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou chromatographie gazeuse – détection par capture d'électrons (GC/ECD) ;
- méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube XAD 7, élution toluène puis dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou GC/ECD.

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 4-aminotoluène est présent dans l'air des lieux de travail sous forme vapeur et particulaire. C'est pourquoi la méthode n°3, décrite par le protocole IFA 8776, ne permettant de prélever que la phase gazeuse, est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

La méthode n°1, décrite par le protocole DGUV 213-583 méthode 1, met en œuvre un dispositif de prélèvement GSP 1. Bien qu'adapté du GSP3.5 considéré comme indicatif de la fraction inhalable (Anses, 2020b), aucune donnée de validation du GSP 1 vis-à-vis de la fraction inhalable n'est disponible, que ce dispositif de prélèvement soit utilisé avec filtre imprégné ou non. Ce dispositif de prélèvement est donc classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Par ailleurs, la méthode ne permet pas d'atteindre 2 fois la VLEP-8h. En l'absence de données relatives au claquage, la méthode d'analyse et, par conséquent, la méthode de mesure sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Par contre, pour un prélèvement de 15 minutes, la méthode d'analyse est validée sur une plage de concentration qui couvre 0,1 à 2 fois la VLCT-15min. Elle est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min bien que les informations relatives à l'influence des interférents ou des conditions environnementales ne soient pas mentionnées. En effet, ces paramètres n'ont que peu d'influence sur un prélèvement de 15 minutes.

Aussi, la méthode de mesure est donc classée en catégorie 3*, correspondant au classement global (prélèvement + analyse), pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

La méthode n°2 met en œuvre un dispositif de prélèvement CFC, qui n'est pas conforme à la fraction inhalable (Anses, 2020b). Ce dispositif de prélèvement est donc classé en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Cette méthode est validée analytiquement pour un prélèvement de 100-120 L d'air à 1 L.min⁻¹, soit 2 heures de prélèvement.

Compte tenu des données relatives à l'efficacité de collecte déterminée pour 100 L d'air prélevé à des concentrations nettement supérieures à 2*VLEP-8h, il devrait donc être possible d'effectuer un prélèvement de 4 heures (soit 240 L d'air) à 2*VLEP-8h sans risque de saturer le support. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLEP-8h.

Le domaine de mesure couvre 0,1 à 2*VLCT-15min mais la plupart des données (efficacité d'extraction, incertitudes) ont été obtenues sur une gamme de concentrations nettement supérieure à ce domaine de concentrations. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

Par conséquent, la méthode n°2 est classée en catégorie 3, correspondant au classement global (prélèvement + analyse), pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

Evaluation des méthodes de mesure de l'alcool isoamylique

Deux méthodes de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID

La méthode n°1 est décrite par 6 protocoles et présente des données de validation complètes, satisfaisant aux exigences. Il est à noter que ces données de validation ont été obtenues sur charbon actif en air sec alors qu'une humidité élevée est susceptible de réduire la capacité de piégeage. Les conditions décrites par le protocole NIOSH 1405 permettent de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures au débit de 20 mL.min⁻¹ et il est possible de couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes au débit de 200 mL.min⁻¹.

Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques à l'alcool isoamylique, la méthode n°2 est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

□ Evaluation des méthodes de mesure du trichlorure de phosphoryle

Aucune méthode de mesure du trichlorure de phosphoryle dans l'air des lieux de travail n'a été recensée.

Il est en effet difficile de mesurer les niveaux de trichlorure de phosphoryle dans l'air en raison de sa réactivité avec l'humidité atmosphérique ambiante.

Une recherche bibliographique a permis d'identifier une étude proposant une méthode de mesure dont le principe consiste à effectuer un prélèvement actif par barbotage dans une solution de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, puis une analyse par chromatographie ionique (Zhao *et al.* 2011). En raison de données de validation majoritairement analytiques, de la non spécificité de la méthode d'analyse (pas de distinction entre le trichlorure de phosphoryle et ses produits d'hydrolyse) et du fait d'une limite de détection supérieure au dixième de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et du suivi des expositions court terme.

Tableau 3 : Méthodes de mesure recensées et évaluées pour chacune des substances

Substance	Méthode		Protocoles
	N°	Principe	Références
Aniline	1	Prélèvement actif sur filtre imprégné acide sulfurique, élution acétonitrile / hydroxyde d'ammonium, Analyse par GC/MS	DGUV 213-583 méthode 1 (2013)
	2	Prélèvement actif sur 1 ou 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ , élution méthanol / eau + hydroxyde de sodium, analyse par HPLC/UV	HSE MDHS 75/2 (2014), INRS MétroPol M-203 (2016)
	3	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , élution acétonitrile / eau + chlorure de dansyle, analyse par UPLC-MS/MS	IRSST MA-363 (2019)
	4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, élution éthanol, analyse par GC/MS	NIOSH 2017 (1998)
	5	Prélèvement actif sur tube gel de silice, élution éthanol/H ₂ O, analyse par GC/FID	NIOSH 2002 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2002)
	6	Prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné d'acide phosphorique, élution méthanol+hydroxyde d'ammonium, analyse par GC/FID	OSHA PV2079 (1994)
	7	Prélèvement actif sur tube Tenax, désorption thermique, analyse par GC/FID	HSE MDHS 72 (1993), HSE MDHS 104 (2016), NF EN ISO 16017-1 (2001)
	8	Prélèvement actif sur tube gel de silice, élution méthanol + KOH, analyse par GC/NPD	IFA 6073 (2010)
Chlorométhane	1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID	NIOSH 1001 (1994) , HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001)
	2	Prélèvement passif, désorption thermique, analyse par GC/FID ou MS	HSE MDHS 80 (1995), HSE MDHS 104 (2016), NF EN ISO 16017-2 (2003)
	3	Prélèvement passif, désorption solvant, analyse par GC/FID ou MS	HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000)
2-phénylpropane (cumène)	1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixtures method 1 (2013) , INRS MétroPol M 267 (2019) , NF ISO 16200-1 (2001), NIOSH 1501 (2003) , NF X43-267 (2014), IRSST MA-369 (2012) , OSHA PV2137 (2004) , IRSST 159-1 (1990), DFG solvent mixtures method 2 (2013) , IFA 7733 (2005) , DFG solvent mixtures method 2 (1997)
	2	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS	NF EN ISO 16017-1 (2001), HSE MDHS 72 (1993), HSE MDHS 104 (2016), DFG Solvent mixtures method 5 (1997) , DFG Solvent mixtures method 6 (2013)
	3	Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 (2003), HSE MDHS 80 (1995), HSE MDHS 104 (2016)
	4	Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000), IRSST 159-1 (1990)
Acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle	1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID	OSHA 1009 (2007) , NIOSH 1450 (2003) , HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001), NF X 43-267 (2014), INSST MTA/MA-023/A92 (1992) , INRS MétroPol M 54 (2017), IRSST 274-1 (non daté), IRSST 249-1 (1990), IRSST-77-1 (1990), IRSST MA-369 (2012) , DFG solvent mixtures method 1 (1997), DFG solvent mixtures method 1 (2013), DFG solvent mixtures method 2 (1997), DFG solvent mixtures method 2 (2013) , IFA 7322 (2009)
	2	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4 (1997)
	3	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 (2001), HSE MDH 72 (1993), DFG Solvent mixtures method 5 (1997) , HSE MDHS 104 (2016), DFG Solvent mixtures method 6 (2013)

	4	Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID	OSHA 1009 (2007) , IRSST 274-1 (non daté), IRSST 249-1 (1990), INRS MétroPol M 351 (2017), HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000), OSHA (1998)
	5	Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 (2003), HSE MDHS 80 (1995), HSE MDHS 104 (2016)
4-aminotoluène	1	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, élution acétonitrile / ammoniacque, analyse par GC/MS	DGUV 213-583 méthode 1 (2012)
	2	Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ , , élution hydroxyde de sodium / toluène , dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou GC/ECD	DGUV 213-583 méthode 2 (2019), OSHA 73 (1988)
	3	Prélèvement actif sur tube XAD 7, élution toluène puis dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou GC/ECD	IFA 8776 (2004)
Alcool isoamylique	1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85 (2016) , NF X43-267 (2014), NIOSH 1402 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001), NIOSH 1405 (2003) , update de NIOSH 1402
	2	Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 (1997), ISO 16200-2 (2000)
Trichlorure de phosphoryle	1	Prélèvement actif par barbotage dans une solution de Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃ , analyse par chromatographie ionique	Zhao <i>et al.</i> 2011
En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes			
En bleu : méthodes recommandées par le GT Métrologie			

Conclusions et recommandations de l'expertise collective

Conclusions

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 9 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/1831 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que :

- les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- le cumène et l'alcool isoamylique disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- l'aniline, le chlorométhane, le 4-aminotoluène et le trichlorure de phosphoryle ne disposent pas de méthode de mesure validée ou indicative permettant le suivi des VLEP ou bien les données disponibles étaient insuffisantes pour évaluer les méthodes de mesure.

Recommandations

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

Dans la mesure où il n'existe pas de méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour l'aniline, le chlorométhane, le 4-aminotoluène et le trichlorure de phosphore, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure pour ces substances.

Concernant l'aniline et le 4-aminotoluène, l'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 (méthode n°1 pour l'aniline et le 4-aminotoluène) ou la méthode d'analyse décrite dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73 (méthode n°2 pour le 4-aminotoluène), devrait permettre de mesurer ces substances aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.

Tableau 4 : Méthodes de mesure recommandées pour chaque substance par le GT Métrologie

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Aniline	62-53-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol ⁽¹⁾ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 devrait permettre de mesurer l'aniline aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.
Chlorométhane	74-87-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					/
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixtures method 1 (2013), INRS MétroPol M 267 (2019), NF ISO 16200-1 (2001), NF X 43-267 (2014), NIOSH 1501 (2003), IRSST MA-369 (2012), OSHA PV2137 (2004), IRSST 159-1 (1990) DFG solvent mixtures method 2 (2013), IFA 7733 (2005), DFG solvent mixtures method 2 (1997)		1B		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Acétate de n-butyle	123-86-4	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009, NIOSH 1450, INSST MTA/MA-023/A92, IRSST MA-369, HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1, NF X 43-267, INRS MétroPol M 54, IRSST 274-1, IRSST 249-1, IRSST-77-1, DFG solvent mixtures method 1 (1997 et 2013), DFG solvent mixtures method 2 (1997 et 2013), IFA 7322	1A		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.	
Acétate d'isobutyle	110-19-0						
Acétate de sec-butyle	105-46-4						
		Prélèvement passif sur badge charbon actif (SKC575-002 et 3M 3520 OVM) Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009	1B	1B ⁽²⁾		

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
4-Aminotoluène	106-49-0	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol ⁽¹⁾ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 ou la méthode d'analyse décrite dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73, devrait permettre de mesurer le 4-aminotoluène aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou le VLCT-15min sous réserve d'une validation
Alcool isoamylique	123-51-3	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85 (2016) , NF X43-267 (2014), NIOSH 1402 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001), NIOSH 1405 (2003)		1B		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ , utilisé en mélange avec le dichlorométhane ou le 2-propanol, pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.
Trichlorure de phosphore	10025-87-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					/

En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes

⁽¹⁾ Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020

⁽²⁾ Pour l'acétate de sec-butyle : prélèvement uniquement sur badge 3M 3520

Sigles et abréviations

ACN : Acétonitrile

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

CAS : Chemical Abstracts Service

CE : Commission européenne

CEN : Comité Européen de Normalisation

CES : Comité d'Experts Spécialisé

CFC : Cassette fermée (Closed Face Cassette)

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

CMR : Cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail

COV : Composés Organiques Volatils

CS₂ : Disulfure de carbone

CV : Coefficient de Variation

DFG : Deutsche Forschungsgemeinschaft (Fondation allemande pour la recherche)

DGT : Direction générale du travail

DGUV : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung

DMF : Diméthylformamide

ECD : Détecteur à capture d'électrons

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

EINECS : Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes

ELINCS : European List of Notified Chemical Substances

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

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

FT : Fiche toxicologique

GC : Chromatographie phase gazeuse (Gas Chromatography)

GSP : Système de prélèvement des poussières totales (Gesamtstaub-Probenahmesystem)

GT : Groupe de travail

HCSP : Haut conseil de la santé publique

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

HR : humidité relative

HSE : Health and safety executive

IBA : Acétate d'isobutyle

IFA : Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

INSST : Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo

IOM : Institut of occupational medicine

ISO : International Standard Organization

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

MDHS : Méthodes pour la détermination de substances dangereuses (Methods for the Determination of Hazardous Substances)

MDI : Diisocyanate de méthylènediphényle

MeOH : méthanol

MS : Spectrométrie de masse (Mass Spectrometry)

NBA : Acétate de n-butyle

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

NMAM : NIOSH manual of analytical methods

NPD : Détecteur azote-phosphore

NR : Non renseigné

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

ppm : partie par million

ppbv : partie par milliard en volume (parts per billion by volume)

PSES : Poussières sans effet spécifique

PST : Plan santé au travail

RAC : Risk Assessment Committee

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

SBA : Acétate de sec-butyle

SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

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

TCA : Tube de charbon actif

TCAN : Tube de charbon actif type NIOSH

UPLC : Chromatographie liquide ultra performance (ultra performance liquid chromatography)

UV : Ultra-violet

VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur

VLB : Valeur limite biologique

VLCT : Valeur limite court terme

VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise	10
Tableau 2 : Dates de validation des rapports individuels par le GT « Métrologie »	12
Tableau 3 : Méthodes de mesure recensées et évaluées pour chacune des substances	20
Tableau 4 : Méthodes de mesure recommandées pour chaque substance par le GT Métrologie	23
Tableau 5 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise	37
Tableau 6 : Identification de l'aniline.....	40
Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques de l'aniline.....	40
Tableau 8 : Classification de l'aniline	41
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail	43
Tableau 10 : Classement des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h.....	44
Tableau 11 : Classement des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail au regard de la VLCT-15min	45
Tableau 12 : Identification du chlorométhane	59
Tableau 13 : Propriétés physico-chimiques du chlorométhane	59
Tableau 14 : Classification du chlorométhane	60
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/ambient.....	62
Tableau 16 : Détail des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail	62
Tableau 17 : Classement des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h.....	63
Tableau 18 : Essais sur la capacité et volume de claquage pour la mesure du chlorométhane (NIOSH 1001)	65
Tableau 19 : Conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h du chlorométhane.....	65
Tableau 20 : Caractéristiques des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air ambient	70
Tableau 21 : Identification du cumène	74
Tableau 22 : Propriétés physico-chimiques du cumène.....	75
Tableau 23 : Classification du cumène	76
Tableau 24 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du cumène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/ambient.....	78
Tableau 25 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure du cumène dans l'air des lieux de travail	79
Tableau 26 : Classement des méthodes de mesure du cumène dans l'air des lieux de travail au regard des VLEP	80

Tableau 27 : Domaine de mesure accessible pour le cumène.....	84
Tableau 28 : Principales caractéristiques des méthodes de mesure du cumène applicables à l'air intérieur.....	90
Tableau 29 : Méthodes recommandées pour la mesure du cumène dans l'air des lieux de travail	91
Tableau 30 : Identification des acétates de n-butyle, isobutyle et sec-butyle	95
Tableau 31 : Propriétés physico-chimiques des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle.	96
Tableau 32 : Classification des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle.....	97
Tableau 33 : Données d'enregistrement – Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH pour les acétates de n-butyle, isobutyle et sec-butyle.....	98
Tableau 34 : VLEP établies pour les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle	100
Tableau 35 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/ambiant.....	101
Tableau 36 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air des lieux de travail.....	102
Tableau 37 : Classement des méthodes de mesure des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle dans l'air des lieux de travail	104
Tableau 38 : Conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles sur tube TCAN (100/50 mg).....	111
Tableau 39 : Conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles sur tube TCA (300/700 mg).....	112
Tableau 40 : Conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles de la méthode n°3	127
Tableau 41 : Débits d'échantillonnage des différents badges utilisables avec la méthode n°4	132
Tableau 42 : Principales caractéristiques des méthodes de mesures des acétates de butyle applicables à l'air intérieur	144
Tableau 43 : Tableau 8 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'acétate de n-butyle, de l'acétate d'isobutyle et de l'acétate de sec-butyle dans l'air des lieux de travail	147
Tableau 44 : Identification du 4-aminotoluène	151
Tableau 45 : Propriétés physico-chimiques du 4-aminotoluène	152
Tableau 46 : Classification du 4-aminotoluène	153
Tableau 47 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail.....	155
Tableau 48 : Classement des méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h.....	155
Tableau 49 : Classement des méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail au regard de la VLCT-15min.....	156
Tableau 50 : Identification de l'alcool isoamylique	167
Tableau 51 : Propriétés physico-chimiques de l'alcool isoamylique	168

Tableau 52 : Classifications de l'alcool isoamylique notifiées dans les dossiers d'enregistrement Reach	168
Tableau 53 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/air ambiant	170
Tableau 54: Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail	171
Tableau 55: Classement global des méthodes de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail	171
Tableau 56 : Conditions de prélèvement de l'alcool isoamylique préconisées	173
Tableau 57 : Méthode recommandée pour la mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail	177
Tableau 58 : Identification du trichlorure de phosphoryle	180
Tableau 59 : Propriétés physico-chimiques du trichlorure de phosphoryle	180
Tableau 60 : Classification du trichlorure de phosphoryle	181
Tableau 61 : Requêtes bibliographiques – trichlorure de phosphoryle	183
Tableau 62 : Méthodes de mesure recommandées pour chaque substance par le GT Métrologie	188
Tableau 63 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – aniline	193
Tableau 64 : Données de validation de la méthode n°1 – aniline	193
Tableau 65 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – aniline	195
Tableau 66 : Données de validation de la méthode n°2 – aniline	195
Tableau 67 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 – aniline	197
Tableau 68 : Données de validation de la méthode n°3 – aniline	197
Tableau 69 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 – aniline	198
Tableau 70 : Données de validation de la méthode n°4 – aniline	198
Tableau 71 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – aniline	199
Tableau 72 : Données de validation de la méthode n°5 – aniline	199
Tableau 73 : Paramètres descriptifs de la méthode n°6 – aniline	200
Tableau 74 : Données de validation de la méthode n°6 – aniline	200
Tableau 75 : Paramètres descriptifs de la méthode n°7 – aniline	201
Tableau 76 : Données de validation de la méthode n°7 – aniline	201
Tableau 77 : Paramètres descriptifs de la méthode n°8 – aniline	202
Tableau 78 : Données de validation de la méthode n°8 – aniline	202
Tableau 79 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – chlorométhane	203
Tableau 80 : Données de validation de la méthode n°1 – chlorométhane	204
Tableau 81 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Cumène – protocoles DFG solvant mélanges method 1, INRS MétroPol M 267, NF ISO 16200-1, NIOSH 1501, IRSST MA-369, OSHA PV2137	206
Tableau 82 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Cumène – protocoles DFG solvant mélanges method 2 (1997 & 2013), IFA 7733, IRSST 159-1	208

Tableau 83 : Données de validation de la méthode n°1– Cumène - protocoles DFG solvant mélanges method 1, INRS MétroPol M 267, NF ISO 16200-1, NIOSH 1501, IRSST MA-369, OSHA PV2137	210
Tableau 84 : Données de validation de la méthode n°1 – Cumène – protocoles DFG solvant mélanges method 2 (1997 & 2013), IFA 7733, IRSST 159-1	212
Tableau 85 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – Cumène	214
Tableau 86 : Données de validation de la méthode n°2– Cumène	216
Tableau 87 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 – Cumène	218
Tableau 88 : Données de validation de la méthode n°3– Cumène	218
Tableau 89 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 – Cumène	220
Tableau 90 : Données de validation de la méthode n°4– Cumène	221
Tableau 91 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Acétates de butyle – Protocoles présentant les données de validation les plus complètes	222
Tableau 92 : Données de validation de la méthode n°1 – – Acétates de butyle – Protocoles présentant les données de validation les plus complètes	224
Tableau 93 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Acétates de butyle – Protocoles présentant des données de validation moins complètes.....	231
Tableau 94 : Données de validation de la méthode n°1 – Acétates de butyle – Protocoles présentant des données de validation moins complètes.....	232
Tableau 95 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – Acétates de butyle.....	234
Tableau 96 : Données de validation de la méthode n°2 – Acétates de butyle.....	235
Tableau 97 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 – Acétates de butyle.....	237
Tableau 98 : Données de validation de la méthode n°3 – Acétates de butyle.....	239
Tableau 99 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 – Acétates de butyle.....	244
Tableau 100 : Données de validation de la méthode n°4 – Acétates de butyle.....	246
Tableau 101 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – Acétates de butyle.....	255
Tableau 102 : Données de validation de la méthode n°5 – Acétates de butyle.....	255
Tableau 103 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – 4-aminotoluène	258
Tableau 104 : Données de validation de la méthode n°1 – 4-aminotoluène.....	258
Tableau 105 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – 4-aminotoluène	260
Tableau 106 : Données de validation de la méthode n°2 – 4-aminotoluène.....	260
Tableau 107 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – alcool isoamylique	262
Tableau 108 : Données de validation de la méthode n°1 – Alcool Isoamylique	263
Tableau 109 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – alcool isoamylique.....	265
Tableau 110 : Données de validation de la méthode n°2 – Alcool Isoamylique	266

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2020a).....	38
Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'aniline comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	46
Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'aniline comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.....	46
Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure du chlorométhane comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	64
Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 du cumène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	81
Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 du cumène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.....	81
Figure 7 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°1 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	105
Figure 8 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode n°2 pour la mesure de l'acétate d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	106
Figure 9 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°3 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	106
Figure 10 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°4 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	107
Figure 11 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°1 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.....	108
Figure 12 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode n°2 pour la mesure de l'acétate d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.....	109
Figure 13 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°3 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.....	109
Figure 14 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°4 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.....	110
Figure 15 : Variation du débit d'échantillonnage en fonction de la durée d'exposition (NBA 1449 mg.m ⁻³ avec badge 3M 3520). Le débit moyen et un intervalle de 2 % autour de ce débit sont indiqués en rouge. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de variation du débit sur 3 valeurs. Le débit associé à une durée d'exposition de 15 minutes est mis en évidence.	135
Figure 16 : Variation du débit d'échantillonnage en fonction de la durée d'exposition (NBA 710 mg.m ⁻³ avec badge SKC 575-001). Le débit moyen et un intervalle de 2 % autour de ce débit sont indiqués en rouge. Le débit associé à une durée d'exposition de 15 minutes est mis en évidence.....	135

Figure 17 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure du 4-aminotoluène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h..... 157

Figure 18 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure du 4-aminotoluène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min 157

Figure 19 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 de l'alcool isoamylique comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h..... 172

Figure 20 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 de l'alcool isoamylique comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min..... 173

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

1.1 Contexte

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

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

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

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

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

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

Afin d'appuyer les pouvoirs publics dans l'élaboration de valeurs opérationnelles permettant de mettre en place des actions d'amélioration de la qualité d'air intérieur, le ministère chargé de la santé sollicite usuellement le Haut conseil de la santé publique (HCSP) en vue de proposer, à partir des VGAI de l'Anses, des valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos, ainsi qu'un calendrier pour leur déploiement. Le HCSP tient compte, dans ses propositions, de considérations pratiques, réglementaires, juridiques, économiques et sociologiques.

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

La surveillance de la qualité de l'air intérieur se met en place progressivement notamment dans les établissements accueillant des enfants. Les mesures de polluants seront en particulier mises en regard des valeurs-guides pour l'air intérieur et de valeurs déclenchant des investigations complémentaires.

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

1.2 Objet de la saisine

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de VLEP.

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le SCOEL⁶ ou le RAC⁷), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par ces comités européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère français chargé du travail puisse disposer de l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle pour 10 agents chimiques en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission.

Parmi ces 10 agents chimiques, la triméthylamine a fait l'objet d'une expertise de l'Anses en 2015 dont l'avis, commun à 10 autres substances, a été publié en janvier 2019 (Anses, 2019). Aussi, la triméthylamine n'a pas été incluse dans le cadre de la présente expertise.

Dans le cadre du protocole d'accord relatif aux valeurs limites d'exposition professionnelle et valeurs limites biologiques (VLEP et VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique uniquement sur les substances mentionnées dans le tableau suivant, au regard des VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2019/1831. Au regard de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2019/1831 n'a pas été examinée.

⁶ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

⁷ RAC : Committee for Risk Assessment

Tableau 5 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise

Substance	N° CAS	VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831 (mg.m ⁻³)	
		VLEP-8h	VLCT-15 min ⁽¹⁾
Aniline	62-53-3	7,74	19,35
Chlorométhane	74-87-3	42	-
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	50	250
Acétate de n-butyle	123-86-4	241	723
Acétate d'isobutyle	110-19-0	241	723
Acétate de sec-butyle	105-46-4	241	723
4-Aminotoluène	106-49-0	4,46	8,92
Alcool isoamylique	123-51-3	18	37
Trichlorure de phosphoryle	10025-87-3	0,064	0,13

⁽¹⁾ VLCT : Valeur limite court terme

1.2.1 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

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

Le présent rapport a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance selon la méthodologie élaborée par le GT et validée par les Comités d'experts spécialisé (CES) « Valeurs sanitaires de références » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses, 2020a). Ainsi, chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2020a) selon le principe général rappelé sur la figure suivante.

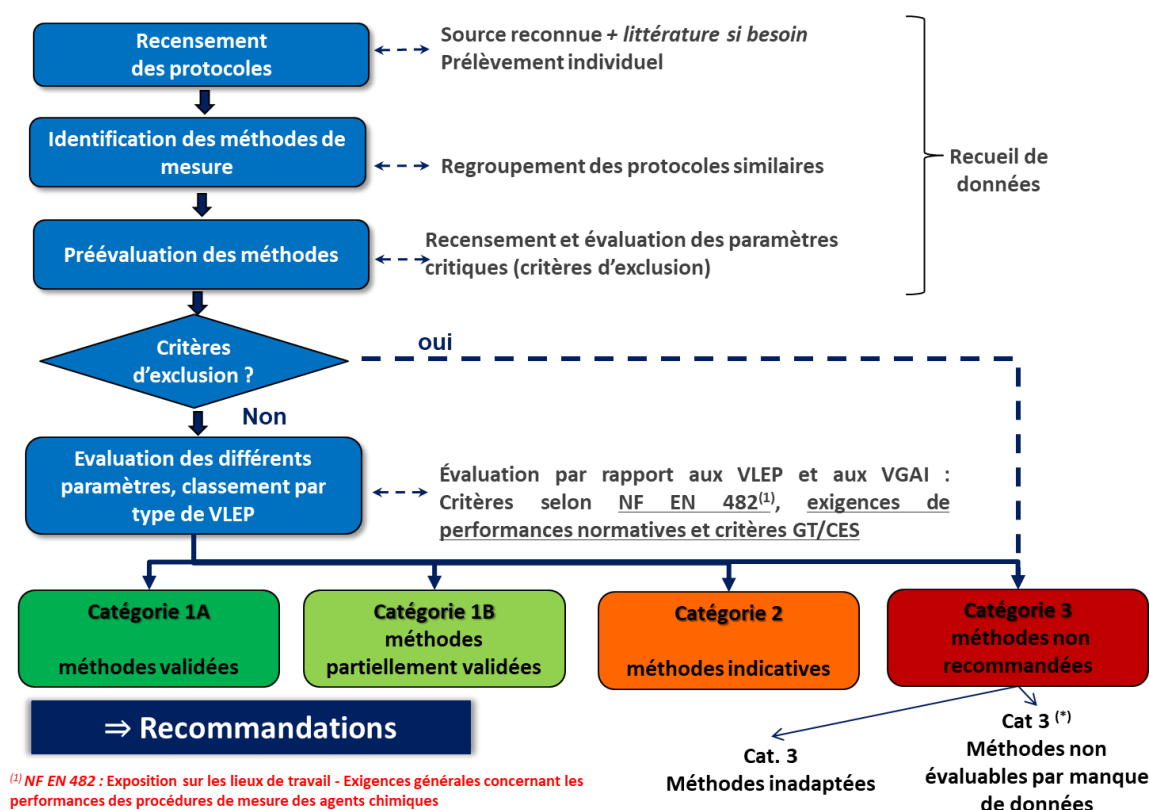


Figure 1 : Principe général (Anses, 2020a)

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

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

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

NB : Pour la mesure d'aérosol ou de substance en phase mixte, un premier classement est établi au regard des critères de performance portant sur les méthodes de prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performance portant sur les méthodes d'analyse. Le classement final de la méthode de mesure correspond au classement le plus défavorable des deux classements.

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de

manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

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

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

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

1.3 Prévention des risques de conflits d'intérêts

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

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

1.4 Bibliographie

Afnor NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) »

Anses (2019) - Proposition de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel. Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la triméthylamine – Avis et rapport d'expertise collective – Janvier 2019.

Anses (2020a) - Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Mars/Avril 2020.

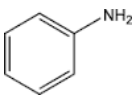
Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

2 Aniline

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

Tableau 6 : Identification de l'aniline

Nom (IUPAC)	Aniline
Synonymes	aminobenzène, phénylamine
N° CAS	62-53-3
N°CE (EINECS ou ELINCS)	200-539-3
Formule brute	C ₆ H ₇ N
Formule développée	
Famille chimique	Amines aromatiques

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques de l'aniline

Forme physique à T°C ambiante	Liquide
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	93,13
Point d'ébullition (°C)	184
Point de fusion (°C)	- 6,2
Densité relative (eau=1)	1,022
Densité de vapeur par rapport à l'air	3,3
Tension de vapeur (Pa)	0,4 10 ² à 20°C
Solubilité (g.L ⁻¹)	Dans l'eau : 36 g.L ⁻¹ à 25 °C Soluble dans CCL ₄ ; miscible dans l'éthanol, l'éther éthylique, le benzène et l'acétone.
Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow)	0,9
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1ppm = 3,87 mg.m ⁻³
<i>(sources : INRS, FT19)</i>	


2.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est susceptible d'induire des anomalies génétiques et de provoquer un cancer, est toxique en cas d'ingestion, toxique par contact cutané et toxique par inhalation. Elle présente un risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée, provoque de graves lésions oculaires et peut provoquer une allergie cutanée. Elle est également très toxique pour les organismes aquatiques.

En outre, la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH indique que cette substance est très toxique pour les organismes aquatiques et qu'entraîne des effets néfastes à long terme.

Tableau 8 : Classification de l'aniline

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3	H301 – Toxique en cas d'ingestion	Danger	
	Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3	H311 – Toxique par contact cutané		
	Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 1	H318 – Peut provoquer des lésions oculaires graves		
	Sensibilisation cutanée, catégorie 1, 1A, 1B	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3	H331 – Toxique par inhalation		
	Mutagénicité sur les cellules germinales, catégorie 2	H341 – Susceptible d'induire des anomalies génétiques		
	Cancérogénicité, catégorie 2	H351 – Susceptible de provoquer le cancer		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 1	H372** – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		
Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400 – Très toxique pour les organismes aquatiques			
Concentration limites spécifiques : STOT RE 1; H372: C ≥ 1 % STOT RE 2; H373: 0,2 % ≤ C < 1 % (source : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/115877)				

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

Cette substance fait l'objet de dossiers d'enregistrement au titre du règlement REACH pour un tonnage supérieur à 1 000 000 tonnes/an.

(<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances/-/disreq/substance/100.000.491>)

Directive Seveso III :

Cette substance est listée à l'annexe I de la directive Seveso III (Directive 2012/18/EU) mentionnant les substances pour lesquelles des exigences en matière de prévention et de déclaration des accidents industriels ont été établies, pour les rubriques relatives aux substances ayant une toxicité aiguë (H2) et aux dangers pour l'environnement aquatique dans la catégorie chronique 2 (E2).

(source : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/115877>, consulté le 28/01/2021)

2.3 Utilisations et situations d'exposition

L'aniline est utilisée pour la fabrication de :

- isocyanates, intermédiaires de synthèse des polyuréthanes ;
- accélérateurs de vulcanisation dans l'industrie du caoutchouc ;
- matières colorantes ;
- produits phytosanitaires (herbicides, fongicides) et pharmaceutiques..

(source : INRS, FT19).

2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

2.4.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 1^{er} décembre 1983 établit pour l'aniline les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 10 mg.m⁻³.
- VLCT-15min = non établie

La circulaire du Ministère chargé du travail du 21 août 1996 établit pour les sels d'aniline les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 7,6 mg.m⁻³.
- VLCT-15min = non établie

2.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit pour l'aniline, en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, les VLEP indicatives suivantes :

- VLEP-8h = 7,74 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 19,35 mg.m⁻³

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

2.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en aniline dans l'air des lieux de travail. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 1.

Aucune méthode de mesure de l'aniline dans l'air intérieur ou dans l'air ambiant n'a été recensée.

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Méthode			Références
		Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	
1	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Elution acétonitrile / hydroxyde d'ammonium, Analyse par GC / MS	GSP 1 Filtre fibres de verre 37mm imprégné H ₂ SO ₄	CH ₃ CN / NH ₄ OH	GC / MS	DGUV 213-583 méthode 1 (2013)
2	Prélèvement actif sur 1 ou 2 filtres imprégnés d'acide sulfurique Elution méthanol / eau + hydroxyde de sodium Analyse par HPLC / UV	IOM Filtre fibres de verre 25 mm imprégné H ₂ SO ₄	CH ₃ OH / H ₂ O + NaOH	HPLC / UV	HSE MDHS 75/2 (2014)
		CFC 2 filtres fibres de verre 37mm imprégnés H ₂ SO ₄	CH ₃ CN / H ₂ O / H ₂ SO ₄		INRS MétroPol M- 203 (2016)
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Elution acétonitrile / eau + chlorure de dansyle Analyse (UPLC-MS/MS)	CFC filtre fibres de verre 37mm calciné imprégné H ₂ SO ₄	CH ₃ CN / H ₂ O + Chlorure de Dansyle	UPLC / MS/MS	IRSST MA-363 (2019)
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, Elution éthanol Analyse par GC / MS	CFC, filtre fibre de verre 37 mm imprégné H ₂ SO ₄ (+ tube charbon actif uniquement pour nitrobenzène	C ₂ H ₅ OH	GC / MS	NIOSH 2017 (1998)
5	Prélèvement actif sur tube gel de silice Elution éthanol/eau Analyse GC / FID	Tube 150/75 mg silica gel	C ₂ H ₅ OH / H ₂ O 95/5	GC / FID	NIOSH 2002 (1994) – HSE MDHS 96 (2000) – NF ISO 16200-1 (2002)
6	Prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné d'acide phosphorique Elution méthanol+hydroxyde d'ammonium Analyse GC / FID	Tube 80/40 mg XAD7 imprégné H ₃ PO ₄ 10%	CH ₃ OH / tampon 0,2 N NH ₄ OH	GC / FID	OSHA PV2079 (1994)
7	Prélèvement actif sur tube Tenax Désorption thermique Analyse GC / FID	Tube Tenax 200 mg	Désorption thermique	GC / FID	HSE MDHS 72 (1993) – 104 (2016) – NF EN ISO 16017-1 (2001)
8	Prélèvement actif sur tube gel de silice Elution méthanol + hydroxyde de potassium Analyse GC / NPD	Tube gel de silice	CH ₃ OH+ KOH	GC / NPD	IFA 6073 (2010)

2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

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

Tableau 10 : Classement des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h		
			Dispositif de prélèvement	Analyse	Méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , GSP 1 - Elution CH ₃ CN / NH ₄ OH Analyse par GC / MS	DGUV 213-583 méthode 1	3*	2	3*
2	Prélèvement actif sur 1 ou 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ , IOM ou CFC, Elution CH ₃ OH/H ₂ O+NaOH Analyse par HPLC/UV	HSE MDHS 75/2 INRS M-203	3	3	3
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , CFC Elution CH ₃ CN/H ₂ O + chlorure de Dansyle Analyse (UPLC-MS/MS)	IRSST MA-363	3	3	3
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , CFC Elution C ₂ H ₅ OH Analyse par GC/MS	NIOSH 2017	3	3	3
5	Prélèvement actif sur tube gel de silice Elution C ₂ H ₅ OH/H ₂ O Analyse GC/FID	NIOSH 2002 HSE MDHS 96 NF ISO 16200-1		3	
6	Prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné H ₃ PO ₄ Elution CH ₃ OH tamponné NH ₄ OH Analyse GC/FID	OSHA PV2079		3	
7	Prélèvement actif sur tube Tenax Désorption thermique Analyse GC/FID	HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-1		3	
8	Prélèvement actif sur tube gel de silice Elution CH ₃ OH + KOH Analyse GC/NPD	IFA 6073 (2010)		3	

Tableau 11 : Classement des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail au regard de la VLCT-15min

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min		
			Dispositif de prélèvement	Analyse	Méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , GSP 1 - Elution CH ₃ CN / NH ₄ OH Analyse par GC/MS	DGUV 213-583 méthode 1 (2013)	3*	1B	3*
2	Prélèvement actif sur 1 ou 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ , IOM ou CFC, Elution CH ₃ OH/H ₂ O+NaOH Analyse par HPLC/UV	HSE MDHS 75/2 (2014) INRS M-203 (2016)	3	3	3
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , CFC Elution CH ₃ CN/H ₂ O + chlorure de dansyle Analyse UPLC/MS	IRSST MA-363 (2019)	3	3	3
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ , CFC Elution C ₂ H ₅ OH Analyse par GC/MS	NIOSH 2017 (1998)	3	3	3
5	Prélèvement actif sur tube gel de silice Elution C ₂ H ₅ OH/H ₂ O Analyse GC/FID	NIOSH 2002 (1994) - HSE MDHS 96 (2000) – NF ISO 16200-1 (2002)		3	
6	Prélèvement actif sur tube XAD7 imprégné H ₃ PO ₄ Elution CH ₃ OH tamponné NH ₄ OH Analyse GC/FID	OSHA PV2079 (1994)		3	
7	Prélèvement actif sur tube Tenax Désorption thermique Analyse GC/FID	HSE MDHS 72 (1993) – 104 (2016) – NF EN ISO 16017-1 (2001)		3	
8	Prélèvement actif sur tube gel de silice Elution CH ₃ OH + KOH Analyse GC/NPD	IFA 6073 (2010)		3	

Exigences : Les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants:

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 0,774 – 15,48 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire),
- 0,1 à 2 *VLCT-15min = 1,935 – 38,7 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire),
- 0,5 à 2 *VLCT-15min = 9,67- 38,7 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire).

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air sous forme d'aérosol. La directive européenne ne précise pas quelle est la fraction conventionnelle prise en compte pour la valeur limite établie. Ainsi, c'est la fraction inhalable qui a été considérée par défaut.

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été validées ainsi que leur limite de quantification au regard des VLEP fixées par l'Union Européenne.

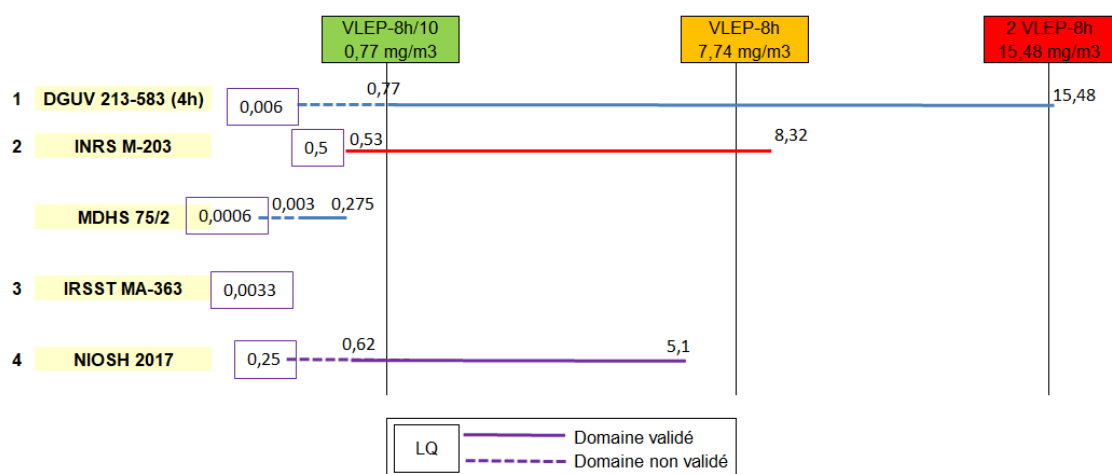


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'aniline comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

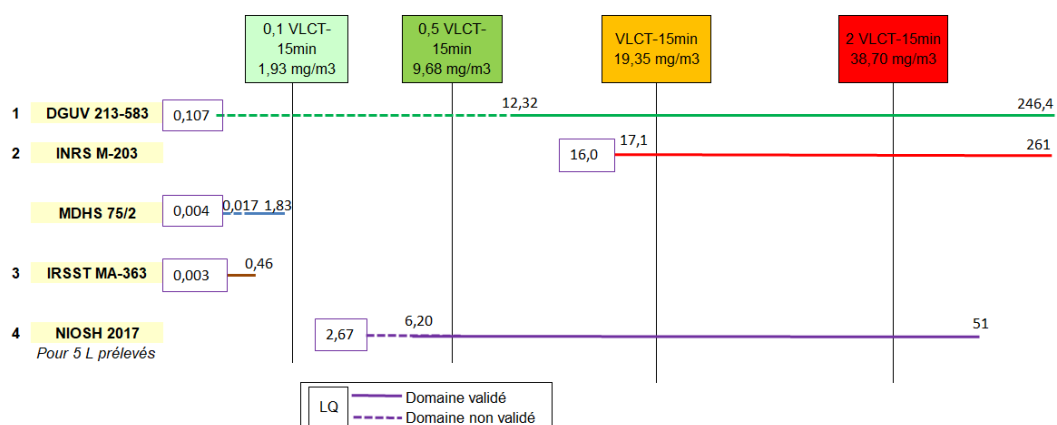


Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de l'aniline comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min

Remarque générale sur les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable dans le cas de supports imprégnés :

L'évaluation des dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable au regard de leur conformité vis-à-vis de la fraction conventionnelle réalisée dans le cadre de l'expertise relative aux poussières sans effet spécifique (PSES) a conduit à en classer certains en catégorie 2 et d'autres en catégorie 3 (Anses, 2020b).

Parmi les dispositifs de prélèvement classés en catégorie 2, le GSP au débit de 1 L.min⁻¹ (GSP 1), préconisé dans la méthode 1 (Cf. Tableau 6 et Tableau 7), est une adaptation du GSP 3.5 évalué dans l'expertise relative aux PSES et fonctionnant au débit de 3,5 L.min⁻¹. Le diamètre et la hauteur du cône en entrée de la cassette sont dimensionnés pour conserver la même vitesse d'air, 1,25 m.s⁻¹ et la même surface d'impact sur le filtre (Breuer, 1999). En l'absence

de données de validation de ce dispositif vis-à-vis de la fraction inhalable, le GSP 1 est classé en catégorie 3*.

La cassette IOM (ensemble cassette + filtre) a aussi été classée en catégorie 2 dans le cadre de l'expertise relative aux PSES (Anses, 2020b). Dans la présente expertise, le prélèvement se faisant sur un filtre imprégné, l'aniline déposée sur les parois ne peut être stabilisée et former un sel par sulfonation. Le rinçage de la cassette pour récupérer l'aniline déposée n'est pas envisageable et seul le filtre est traité et analysé. Si l'oxydation de l'aniline par l'air est lente, par contre, l'aniline est un intermédiaire réactionnel dans beaucoup de procédés de synthèse et peut réagir avec des copolluants très divers. La cassette IOM utilisée avec des filtres imprégnés est donc classée en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable en raison des dépôts sur les parois non pris en compte.

La cassette fermée 37 mm (CFC) préconisée dans la méthode n°2 est classée en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle inhalable et n'est pas recommandée pour le prélèvement de cette fraction (Anses, 2020b). De plus, le prélèvement se faisant sur un filtre imprégné, l'aniline déposée sur les parois ne peut être stabilisée par formation d'un sel. Si l'oxydation de l'aniline par l'air est lente, par contre, l'aniline est un intermédiaire réactionnel dans beaucoup de procédés de synthèse et peut réagir avec des copolluants très divers avant qu'il ne soit possible de récupérer les dépôts par rinçage. C'est pourquoi, ce dispositif de prélèvement est également classé en catégorie 3 lorsqu'il est utilisé avec des filtres imprégnés.

Il est à noter que, parmi les dispositifs de prélèvement classés en catégorie 2 dans l'expertise PSES, la CFC munie d'une capsule soudée ne peut être mise en œuvre dans le cas de substances devant être prélevées sur un filtre imprégné car un tel dispositif n'existe pas.

2.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique - Elution acétonitrile/ammoniacale - Analyse par GC/MS

La méthode est décrite par le protocole DGUV 213-583 méthode 1. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ sur un filtre en fibres de verre de 37mm de diamètre, imprégné par une solution d'acide sulfurique 0,5 M.L⁻¹ placé dans un GSP 1, puis l'extraction est réalisée à l'aide d'un mélange acétonitrile/solution ammoniacale 25% (95/5) renfermant l'étalon interne, 4-propylamine à 36 mg.L⁻¹. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS).

2.5.2.1.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction conventionnelle inhalable

Le prélèvement est effectué à l'aide d'un GSP 1. Ce dispositif n'a pas été évalué dans le cadre de l'expertise collective relative aux PSES comme indiqué en remarque générale dans le chapitre 2.5.2 (Anses, 2020b).

En l'absence de données de validation le GSP 1 est classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable, tant pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min que pour le suivi des expositions court terme.

2.5.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Domaine de validation : Le domaine de validation couvre la plage 0,77 - 15,4 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé, soit 0,1 à 2 VLEP-8h, ce qui correspond à 0,19 - 3,70 mg par support.

Pour un prélèvement de 15 L d'air (soit 15 minutes au débit recommandé), le domaine de validation couvre la plage 12,3 à 246,4 mg.m⁻³, soit 0,64 à 12,7 VLCT-15min.

Capacité/volume de claquage : La capacité du support et le volume de claquage n'ont pas été déterminés. Toutefois, il n'a été observé aucun claquage lors des différents essais de validation réalisés (détermination de l'efficacité d'extraction, conservation, etc.).

Limite de quantification : La limite de quantification est de 0,4 ng injectés soit pour 4 mL de désorption et 1µL d'injection, 1,6 µg sur le support, ce qui correspond à :

- 6,7 µg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé,
- 107 µg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé.

Domaine de mesure accessible : La méthode permet de couvrir 0,1 à 2 VLEP-8h dans les conditions du protocole sur une durée de 4 heures.

Pour 15 minutes de prélèvement, le domaine de mesure validé couvre 0,64 à 2 VLCT-15min. La limite de quantification est inférieure à 0,1 VLCT-15min, ce qui permet de couvrir le domaine recherché mais sans données de validation pour la partie 0,1 à 0,64 VLCT-15min.

Efficacité de piégeage et d'extraction : L'efficacité de piégeage et d'extraction a été déterminée par des dépôts de 5, 50 et 100 µL d'une solution d'aniline à 37,05 mg.L⁻¹ sur un filtre non imprégné placé sur le premier étage d'une cassette de prélèvement, en amont et hors contact de deux filtres imprégnés déposés sur le fond de la cassette. 240 L d'air à 23°C et 55 HR% ont ensuite été prélevés au travers de ces dispositifs ce qui représente des concentrations équivalentes à 0,1 – 1 et 2 VLEP-8h prélevées sur 4 heures. L'opération a été répétée 6 fois. Les taux de recouvrement obtenus par l'analyse du premier filtre imprégné sont de 97 et 98 % avec un écart type relatif de 0,5 à 1,7 % selon les séries.

Linéarité du détecteur : La linéarité du détecteur est vérifiée au travers de la courbe de calibration.

Conditions environnementales, interférences : La seule information mentionnée par le protocole DGUV 213-583 méthode 1 concerne la température et le taux d'humidité de l'air lors des dopages pour la mesure du rendement de piégeage et de désorption. A 23°C et 55 %HR, aucune influence n'est relevée.

Conservation des échantillons : Les échantillons sont stables 14 jours à température ambiante. Le protocole ne mentionne pas de détails sur les modalités des essais ni les taux de récupérations associés.

Sélectivité de la méthode : La sélectivité de la méthode est assurée par l'optimisation de la séparation chromatographique et l'utilisation de la détection par spectrométrie massique.

Incertitude : L'incertitude élargie de la méthode est déterminée conformément à la norme EN 482, elle est comprise entre 21 et 23%.

De nombreux critères essentiels de validation sont disponibles et satisfont aux exigences. La méthode d'analyse a été validée pour 240 L d'air, soit 4 heures de prélèvement, sur une gamme de concentration correspondant à la gamme d'intérêt, 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. En l'absence de données complémentaires sur l'influence d'une forte humidité sur la capacité du filtre imprégné d'acide sulfurique, la méthode

d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Pour un prélèvement de 15min, la méthode est validée sur une plage de concentration qui couvre 0,64 à 2 fois la VLCT-15min. Toutefois la limite de quantification de la méthode est inférieure à 0,1 VLCT-15min et permet de couvrir la partie basse du domaine recherché. Le protocole ne mentionne pas d'informations relatives à l'influence de potentiels interférents et des conditions environnementales notamment l'humidité ; toutefois sur une durée de 15 minutes, ces influences sont considérées limitées. La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et du suivi des expositions court terme.

2.5.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu du classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle et du classement de la méthode d'analyse, la méthode de mesure est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtres imprégnés d'acide sulfurique, élution méthanol/eau + hydroxyde de sodium et analyse par HPLC/UV

Cette méthode est décrite par deux protocoles HSE MDHS 75/2 et INRS MétroPol M-203.

Pour le protocole HSE MDHS 75/2, le prélèvement actif est réalisé au travers d'une cassette IOM renfermant un filtre 25 mm en fibres de verre imprégné par 200 µL d'une solution 0,135 M en acide sulfurique. Le protocole précise que les filtres peuvent être conservés plusieurs semaines s'ils sont stockés dans un dessiccateur ou un conteneur hermétique avant le prélèvement. Le prélèvement est réalisé au débit de 2 L.min⁻¹ sur une durée de 10 minutes minimum et 100 minutes maximum. Le filtre est ensuite désorbé avec 2 mL d'une solution méthanol/eau contenant 0,54 g de soude pour 100 mL, 60/40, agitation durant 3 heures. L'analyse est ensuite réalisée par chromatographie liquide avec détection par spectrométrie ultraviolet (HPLC-UV) à 242 nm.

Pour le protocole INRS MétroPol M-203, le prélèvement se fait au travers d'une CFC renfermant 2 filtres en fibres de quartz imprégnés par 500 µL d'une solution 1,5 M en acide sulfurique, au débit de 1 L.min⁻¹ sur une durée maximale de 8 heures. Les filtres sont ensuite désorbés dans 10 mL d'un mélange acétonitrile/eau tamponnée avec du phosphate de potassium (0,1 M), de l'acide heptane sulfonique (0,1M) et de l'acide sulfurique jusqu'à obtention du pH 2,5. L'analyse est ensuite réalisée par HPLC-UV à 210 nm.

2.5.2.2.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction conventionnelle inhalable*

La cassette IOM, utilisée avec des filtres imprégnés, est classée en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable en raison des dépôts sur les parois non pris en compte comme indiqué en remarque générale dans le chapitre 2.5.2.

Le prélèvement effectué à l'aide d'une cassette fermée 37mm ne permet pas de caractériser la fraction d'aérosol prélevée en référence à la fraction inhalable. **Le dispositif de prélèvement CFC est alors classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.**

2.5.2.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Domaine de validation : Le protocole HSE MDHS 75/2 été validé sur la gamme 0,05 à 5,5 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé, soit pour 100 minutes et 200 L 0,0025 à 0,275 mg.m⁻³, soit un domaine inférieur à 1/28 de VLEP-8h. Pour 15 minutes et 30 L d'air prélevé, le domaine est de 0,017 à 1,83 mg.m⁻³ inférieur à 1/10 de VLCT-15min.

Le protocole INRS MétroPol M-203 a été validé sur une gamme de concentration sur le filtre de 0,256 à 3,92 mg ce qui représente 0,53 à 8,2 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 8 heures et 480 L, 17,1 à 261 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 15 minutes, 15 L.

Capacité/volume de claquage : Le volume de claquage n'a pas été déterminé. Pour les deux protocoles, seule la borne supérieure du domaine de validation est connue, 0,275 mg.m⁻³ pour 200 L prélevés soit 0,055 mg sur le filtre pour le protocole HSE MDHS 75/2, 3,916 mg pour le protocole INRS MétroPol M-203.

Limite de quantification :

- HSE MDHS 75/2 : la limite de quantification, calculée à partir de la limite de détection de 3,8 µg.m⁻³ pour 10 L prélevés, est de 12,7 µg.m⁻³ pour 10 L soit 0,0006 mg.m⁻³ pour 200 L d'air prélevé et 0,004 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevé.
- INRS MétroPol M-203 : LQ = 240 µg sur le dispositif soit 0,5 mg.m⁻³ pour 480 L prélevés et 16 mg.m⁻³ pour 15 L.

Efficacité d'extraction : L'efficacité d'extraction a été déterminée dans le protocole MétroPol M-203 par deux séries de dopages à 257 µg et 3330 µg sur le filtre. L'efficacité est supérieure à 96,8 ± 2,6 %.

Linéarité du détecteur : Le protocole INRS MétroPol M-203 précise que la réponse du détecteur UV à 210 nm n'est plus linéaire après 50 µg.mL⁻¹.

Conditions environnementales : Aucune donnée relative aux conditions environnementales n'est renseignée.

Conservation des échantillons : Il n'est pas observé de perte jusqu'à une semaine de conservation en container hermétique (HSE MDHS 75/2).

La conservation est supérieure à 93 ± 1% pour 8 jours à température ambiante suivis de 22 jours à 4°C pour INRS MétroPol M-203.

Interférences : Le protocole HSE MDHS 75/2 précise que la présence de MDI dans l'atmosphère génère un faux positif important.

Spécificité de la méthode : La spécificité de la méthode est assurée par un choix optimal des conditions chromatographiques.

Incertitudes : Le protocole HSE MDHS 75/2 précise que l'incertitude de mesure élargie, déterminée conformément à l'EN 482 de 2012, est de moins de 25 %. Le protocole INRS MétroPol M-203 ne fournit pas de données d'incertitudes.

Pour les deux protocoles, le domaine de mesure n'est pas adapté et ne couvre pas 0,1 à 2 VLEP-8h. Des données de validation sont également manquantes telles l'incertitude élargie pour le protocole INRS MétroPol M-203, la capacité de piégeage pour le protocole HSE MDHS 75/2. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. Pour les mêmes raisons, la méthode d'analyse est aussi classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.2.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu du classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle et du classement de la méthode d'analyse, la méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, extraction acétonitrile/eau + chlorure de dansyle, analyse UPLC/MS/MS

Cette méthode est décrite par le protocole IRSST MA-363. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif de 15 L à 1 L.min⁻¹, une extraction avec un mélange acétonitrile/eau 90/10 contenant 200 mg de chlorure de dansyle pour 90 mL du mélange. L'analyse est réalisée par chromatographie liquide ultra performance et détection par spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS). Le dispositif de prélèvement est une CFC renfermant un filtre, fibre de verre calciné, imprégné par 600 µL d'une solution 0,75% v/v d'H₂SO₄ dans du méthanol.

2.5.2.3.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction conventionnelle inhalable*

Le prélèvement effectué à l'aide d'une cassette fermée 37mm ne permet pas de caractériser la fraction d'aérosol prélevée en référence à la fraction inhalable comme indiqué en remarque générale dans le chapitre 2.5.2.

Le dispositif de prélèvement CFC est classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.

2.5.2.3.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

Le volume prélevé de 15 L au débit de 1 L.min⁻¹ n'autorise qu'un prélèvement de 15 minutes. D'autre part, les données de validation renseignées dans le protocole, limite de quantification, récupération, conservation, incertitudes, portent sur un domaine désigné "d'applicabilité" s'étendant de 0,4 à 6,9 µg d'aniline sur le filtre, soit 26,7 à 460 µg.m⁻³, domaine de concentrations très inférieur à celui étudié dans cette expertise.

Le protocole ne permet pas le prélèvement sur une durée de plus de 15 minutes, la méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. Le domaine d'applicabilité, défini dans le protocole est bien inférieur au domaine de concentrations recherché. La méthode d'analyse est donc

également classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.3.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu du classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle et du classement de la méthode d'analyse, la méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, extraction éthanol, analyse GC/FID

Cette méthode est portée par le protocole NIOSH 2017 pour l'aniline, l'o-toluidine et le nitrobenzène. Le prélèvement est réalisé sur un filtre en fibres de verre imprégné H₂SO₄, 500 µL d'une solution 0,26 N dans l'eau, suivi d'un tube de gel de silice. Le protocole précise que le tube n'est présent que pour piéger le nitrobenzène et que l'utilisation du dispositif CFC avec le filtre imprégné est suffisant pour prélever l'aniline. Le prélèvement est réalisé au débit de 0,2 L.min⁻¹. Le volume minimal est de 5 L (25 minutes) et le maximal de 50 L (250 minutes). La désorption est réalisée dans 2 mL d'éthanol et l'analyse est conduite en chromatographie gazeuse avec détection FID.

2.5.2.4.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction conventionnelle inhalable*

Le prélèvement effectué à l'aide d'une cassette fermée 37mm ne permet pas de caractériser la fraction d'aérosol prélevée en référence à la fraction inhalable.

Le dispositif de prélèvement CFC est classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.

2.5.2.4.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

Domaine de validation : Le protocole NIOSH 2017 a été étudié sur la gamme 31 à 255 µg d'aniline par filtre soit 0,62 à 5,1 mg.m⁻³ pour 50 L prélevés et ne couvre pas le domaine 0,1 à 2 VLEP-8h. Le volume minimal de prélèvement n'autorise pas la mesure court terme : soit le débit de 0,2 L.min⁻¹ est respecté sur 15 minutes et le volume de 3 L est inférieur au volume minimal recommandé de 5 L, soit le débit est augmenté pour atteindre 5 L et le domaine de validation ainsi défini, 6,2 à 51 mg.m⁻³ pour 5 L prélevés, peut couvrir 0,5 à 2 VLCT-15min, mais ne permet pas d'atteindre le dixième de la VLCT-15min.

Capacité/volume de claquage : Le volume de claquage n'a pas été déterminé. Seule la borne supérieure du domaine d'étude est connue, 255 µg d'aniline par filtre, soit 5,1 mg.m⁻³ pour 50 L prélevés et 51 mg.m⁻³ pour 5 L prélevés.

Limite de quantification : La limite de quantification est calculée à partir de la limite de détection de 4 µg par filtre. LD = 0,08 mg.m⁻³ pour 50 L prélevés soit une LQ de 0,267 mg.m⁻³, inférieure au dixième de la VLEP-8h.

Pour 5 L d'air prélevé la LQ est de 2,67 mg.m⁻³, et donc comprise entre 0,1 et 0,5*VLCT-15min.

Efficacité d'extraction : L'efficacité d'extraction est de 100% à 10xLD c'est-à-dire pour 40 µg d'aniline sur le support, soit pour 0,8 mg.m⁻³ pour 50 L d'air prélevé (soit environ 0,1*VLEP-8h) ou 8 mg.m⁻³ pour 5 L d'air prélevé (soit environ 0,4 x VLCT-15min).

Linéarité du détecteur : Le protocole NIOSH 2017 précise que lorsque la réponse n'est plus linéaire, l'échantillon doit être dilué avec de l'éthanol.

Conditions environnementales : Le protocole NIOSH 2017 ne précise pas de données relatives aux conditions environnementales.

Conservation des échantillons : Le protocole NIOSH 2017 mentionne que les échantillons sont stables 7 jours à 5°C. Le taux de récupération de filtres dopés avec 0,2 à 0,7 mg d'aniline est de 93,8%. A noter que ce taux de récupération n'est que de 64% après 7 jours pour une quantité d'aniline de 0,12 mg sur le filtre (soit 2,4 mg.m⁻³ pour 50L d'air prélevé (≈ 0,3*VLEP-8h), ou 24 mg.m⁻³ pour 5 L (1,24*VLCT-15min) et ne répond donc pas aux exigences à ces niveaux de concentration.

Interférences : Le protocole NIOSH 2017 précise qu'il n'y a pas d'interférent identifié.

Spécificité de la méthode : La spécificité de la méthode est assurée par un choix des conditions chromatographiques.

Incertitudes : Pas de données d'incertitudes hormis une incertitude analytique de 1,6%.

Le domaine de mesure du protocole NIOSH 2017 n'est pas adapté pour couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 50 L d'air ou 0,1 à 2*VLCT-15min avec un prélèvement de 5 L d'air. Le taux de récupération des échantillons après stockage 7 jours à 5°C est insuffisant pour des échantillons prélevés à 0,3*VLEP-8h (50 L d'air) ou 1,2*VLCT-15min (5 L d'air). De plus, des données de validation sont manquantes telles l'influence des conditions environnementales et l'incertitude élargie. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

2.5.2.4.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu du classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle et du classement de la méthode d'analyse, la méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.5 Méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube gel de silice, extraction éthanol, analyse GC/MS

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air des lieux de travail sous les formes vapeur et particulaire. La méthode n°5, décrite par les protocoles NIOSH 2002, HSE MDHS 96 et NF ISO 16200-1, permet de prélever uniquement la phase vapeur à l'aide d'un tube de gel de silice.

C'est pourquoi cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.6 Méthode n°6 : Prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné H₃PO₄, extraction méthanol/ammoniaque, analyse GC/FID

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air des lieux de travail sous les formes vapeur et particulaire. La méthode n°6, décrite par le protocole OSHA PV2079, permet de prélever uniquement la phase vapeur à l'aide d'un tube de résine XAD 7 imprégné d'acide phosphorique.

C'est pourquoi cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.7 Méthode n°7 : Prélèvement actif sur tube Tenax, désorption thermique, analyse GC/FID

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air des lieux de travail sous les formes vapeur et particulaire. La méthode n°7, décrite par les protocoles HSE MDHS 72, HSE MDHS 104 et NF EN ISO 16017-1, permet de prélever uniquement la phase vapeur à l'aide d'un tube de Tenax.

C'est pourquoi cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

2.5.2.8 Méthode n°8 : Prélèvement actif sur gel de silice, élution solvant, analyse GC/NPD

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air des lieux de travail sous les formes vapeur et particulaire. La méthode n°8, décrite par le protocole IFA 6073, permet de prélever uniquement la phase vapeur à l'aide d'un tube de gel de silice.

C'est pourquoi cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

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

Aucune méthode de mesure de l'aniline dans l'air intérieur, ni l'air ambiant, n'a été recensée.

2.6 Conclusions et recommandations

Huit méthodes de mesures de l'aniline dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'un GSP1, élution acétonitrile/ammoniaque, analyse par GC/MS ;
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés d'acide sulfurique dans une cassette fermée (CFC) ou un dispositif IOM, élution méthanol/eau + hydroxyde de sodium, analyse par HPLC/UV ;
- méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique dans une CFC, élution acétonitrile/eau + chlorure de dansyle, analyse par UPLC-MS/MS ;
- méthode n°4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC, élution éthanol, analyse par GC/MS ;
- méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube gel de silice, élution éthanol/eau, analyse par GC/FID ;
- méthode n°6 : Prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné d'acide phosphorique, élution méthanol/eau + hydroxyde d'ammonium, analyse par GC/FID ;
- méthode n°7 : Prélèvement actif sur tube Tenax, désorption thermique, analyse par GC/FID ;
- méthode n°8 : Prélèvement actif sur tube gel de silice, élution méthanol + hydroxyde de potassium, analyse par GC/NPD.

Compte tenu de sa pression de vapeur, l'aniline est présente dans l'air des lieux de travail sous les formes vapeur et particulaire. C'est pourquoi les méthodes n°5, 6, 7 & 8, ne permettant de prélever que la phase gazeuse, sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

La méthode n°1 met en œuvre un dispositif de prélèvement GSP1. Bien qu'adapté du dispositif GSP3.5 considéré comme indicatif de la fraction inhalable (Anses, 2020b), aucune donnée de validation du GSP1 vis-à-vis de la fraction inhalable n'est disponible, que ce dispositif de prélèvement soit utilisé avec filtre imprégné ou non. Ce dispositif de prélèvement est donc classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Cette méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec deux prélèvements de 4 heures mais, en l'absence de données complémentaires sur l'influence d'une forte humidité sur la capacité du filtre imprégné d'acide sulfurique, la méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Pour un prélèvement de 15 minutes, la méthode est validée sur une plage de concentrations qui couvre 0,64 à 2 fois la VLCT-15min. Toutefois la limite de quantification de la méthode est inférieure à 0,1 fois la VLCT-15min et permet de couvrir la partie basse du domaine de concentrations recherché. Le protocole ne mentionne pas d'informations relatives à l'influence de potentiels interférents et des conditions environnementales notamment l'humidité, toutefois sur une durée de 15 minutes, ces influences sont considérées limitées. La méthode d'analyse

est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

Ainsi la méthode de mesure n°1 est classée en catégorie 3*, correspondant au classement global (prélèvement + analyse), pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme.

Pour un prélèvement de 8 heures ou de 15 minutes, aucune des méthodes n°2, 3 & 4 ne permet de couvrir les domaines de concentrations visés. De plus, la CFC recommandée dans ces méthodes n'est pas conforme à la fraction inhalable (Anses, 2020b) et l'IOM recommandé par la méthode n°2 non plus, en raison de la non prise en compte des dépôts sur les parois. Ainsi les méthodes n°2, 3 & 4 sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que le suivi des expositions court terme.

Ainsi, aucune méthode de mesure de l'aniline n'est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min ou le suivi des expositions court terme.

Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 devrait permettre de mesurer l'aniline aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.

2.7 Bibliographie

Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

BREUER D. Measurement of vapour-aerosol mixtures. J. Environ. Monit., 1999, Vol. 1, pp. 299-305.

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet - décembre 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

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

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

DGUV 213-583 – méthode 1 (Juni 2019) - Verfahren zur Bestimmung von aromatischen Aminen – Verfahren 01 : Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem sauer imprägnierten Filter, Gaschromatographie nach Elution - Aromatische Amine – 01 – GC - DGUV

HSE MDHS 72 (1993), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, consulté le 07/07/20).

HSE MDHS 75/2 - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Aromatic amines in air and on surfaces, Laboratory method using pumped acid coated filters, moistened swabs and HPLC, 06/2014. 7p. (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs75-2.pdf> consulté le 07/07/20).

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 24 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 07/07/2020)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>, consulté le 07/07/20) .

IFA 6073 –Amin,aliphatisch II und aromatisch II, IFA, Messverfahren für Gefahrstoffe, 2010. 8p.

INRS MétroPol M-203 (2016), Aniline, INRS, Base de données MétroPol,02/2016, Aniline M-203 : https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_203, consulté le 07/07/20)

IRSST MA-363 (2019) – Méthodes de laboratoire - Détermination des amines dans l'air par LC-MS – Méthode analytique 363. IRSST Montréal. , 2019 - , ISBN 978-2-89797-085-7, 9p, (<https://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-363.pdf?v=2020-10-28>, consulté le 07/07/20)

NIOSH 2002 – Amine aromatic, Method 2002, issue 2, dated 15 August 1994 - NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2002.pdf> consulté le 07/07/20)

NIOSH 2017 – Aniline, o-toluidine and nitrobenzene, Method 2017, issue 1, dated 15 January 1998 - NIOSH Manual of Analytical Methods, 4th ed. (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2017.pdf> consulté le 07/07/20)


OSHA PV2079 – Aniline, OSHA Sampling and analytical methods, June 1994.
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/t-pv2079-01-9406-ch/t-pv2079-01-9406-ch.html> consulté le 07/07/20)

3 Chlorométhane

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 12 : Identification du chlorométhane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	Chlorométhane	Pubchem
Synonymes :	Chlorure de méthyle Anglais :chloromethane; methyl chloride, chloromethyl, monochloromethane	
N° CAS :	74-87-3	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	200-817-4	
Formule brute :	CH ₃ Cl	
Formule semi-développée :	/	
Formule développée		
Famille chimique	Hydrocarbures halogénés	
Source : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6327 , consultée le 26/11/20		

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 13 : Propriétés physico-chimiques du chlorométhane


Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Gaz incolore, d'odeur étherée	Pubchem
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	50,49	
Point d'ébullition (°C)	-24,0	
Point de fusion (°C)	-97,7	
Densité vapeur (air=1)	1,8	
Densité relative (eau=1)	0,91	
Tension de vapeur (Pa)	573 10 ³ à 20°C	
Solubilité (g.L ⁻¹)	5,04 à 25°C pH=7 soluble également dans l'éthanol, le benzène, le chloroforme	
Coefficient de partage n-octanol/eau (Log Kow)	0,91	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 2,1 mg.m ⁻³	
Source : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6327 , consultée le 26/11/20		

3.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un gaz extrêmement inflammable, susceptible de provoquer un cancer et d'engendrer un risque d'effets graves à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée.

Tableau 14 : Classification du chlorométhane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Gaz inflammable, catégorie 1	H220 Gaz extrêmement inflammable	Danger	
	Gaz sous pression	/		
	Cancérogénicité, catégorie 2	H351 Susceptible de provoquer le cancer		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 2	H373 (**) Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		

(source : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.000.744> , consultée le 26/11/20)

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

Le chlorométhane est enregistré au titre du règlement REACH pour un tonnage compris entre 100 000 et 1 000 000 tonnes par an.

(Source : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.744> consultée le 11/01/21)

Directive Seveso III :

Cette substance est nommément désignée à l'annexe I de la directive Seveso III (Directive 2012/18/EU) mentionnant les substances pour lesquelles des exigences en matière de prévention et de déclaration des accidents industriels ont été établies, pour les rubriques relatives aux gaz inflammables (P2).

(source : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/109600>, consulté le 14/01/21)

3.3 Utilisations et situations d'exposition

Cette substance est utilisée en laboratoire dans les activités de recherche et développement. Elle est également utilisée dans la fabrication de :

- silicones et du caoutchouc butyle
- plomb tétraméthyle
- agent de méthylation en système organique
- agent d'extraction pour graisses, parfums...
- fluide réfrigérant
- propulseur d'aérosols
- agent gonflant

Les secteurs utilisateurs qui ressortent sont la production d'autres produits chimiques organiques de base et la fabrication de caoutchouc synthétique.

(source : https://www.inrs.fr/publications/bdd/doc/solvant.html?refINRS=SOLVANT_74-87-3, consultée le 26/11/20)

3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

3.4.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 12 juillet 1993 établit pour le chlorométhane les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 50 ppm, soit 105 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 100 ppm, soit 210 mg.m⁻³

3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit pour le chlorométhane, en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, les VLEP indicatives suivantes :

- VLEP-8h = 42 mg.m⁻³
- VLCT-15min = /

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

3.5.1 Recensement des méthodes de mesure

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

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/ambiant

Méthode		Références	
N°	Description	Air des lieux de travail	Air intérieur/Air ambiant
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse (GC-FID)	NIOSH 1001 (1994) HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001)	/
2	Prélèvement passif Désorption thermique Analyse par chromatographie gazeuse (GC/FID ou MS)	HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO 16017-2 (2003)
3	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse (GC/FID ou MS)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)	
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant multicouches (CarbopackB + Carbosieve SIII ou Carboxen 1000) Désorption thermique Analyse par chromatographie gazeuse (GC/MS)	/	EPA TO17 (1999)
5	Prélèvement actif par canister Pré-concentration Analyse par chromatographie gazeuse (GC/MS)	/	EPA TO 14A (1999) EPA TO15 (1999)

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes documentées par des protocoles relatifs à l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 3.5.2. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 2. Les caractéristiques des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 3.5.3.

Tableau 16 : Détail des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail

Méthode					Références
N°	Description	Dispositif de prélèvement	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	Tubes de charbon actif	Dichlorométhane	GC/FID	NIOSH 1001 (1994) HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001)
2	Prélèvement passif Désorption thermique Analyse par chromatographie gazeuse	Tube de Sphero carb	Thermique	GC/FID ou MS	HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016) NF EN ISO 16017-2 (2003)
3	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	Dräger Orsa 5	NR	GC/FID ou MS	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)

3.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

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

Tableau 17 : Classement des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant, Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	NIOSH 1001 (1994)	3
2	Prélèvement passif Désorption thermique Analyse par chromatographie gazeuse	HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016) NF EN ISO 16017-2 (2003)	3*
3	Prélèvement passif Désorption solvant Analyse par chromatographie gazeuse	HSE MDHS 88 (1997) NF ISO 16200-2 (2000)	3*

Dans la mesure où ces 3 méthodes de mesure ont été classées en catégorie 3 ou 3*, une recherche dans la littérature a été réalisée pour compléter les informations relatives à ces méthodes, notamment la méthode n°1 (Cf. § 3.5.2.1). Les requêtes suivantes ont été formulées sur SCOPUS le 3 décembre 2020 :

- (TITLE-ABS-KEY (chloromethane OR "methyl chloride" OR "CH3Cl") AND TITLE-ABS-KEY (air*) AND TITLE-ABS-KEY (sampl*)) = 171
- (TITLE-ABS-KEY (chloromethane OR "methyl chloride" OR "CH3Cl") AND TITLE-ABS-KEY (air*) AND TITLE-ABS-KEY (occupational) AND TITLE-ABS-KEY (sampl*)) = 9

Ces requêtes ont permis d'identifier 173 articles. Après tri sur titre et résumé, 26 articles ont été retenus puis associés à un niveau de priorité :

- 2 articles décrivant une méthode de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail (Hahne, 1990 ; Severs & Skory, 1975) ;
- 4 articles traitant de la mesure sur différents adsorbants publiés après 2000 (Clenny et al., 2002 ; Pollmann et al., 2006 ; Ras et al., 2009 ; Watson & Cooper, 2010).

Vingt articles décrivant d'autres méthodes n'ont pas été expertisés dans le cadre de ce travail.

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 4,2 – 84 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire)

Le graphique ci-dessous présente les domaines de concentrations pour lesquels la méthode n°1 a été testée ainsi que la limite de quantification correspondante au regard de la VLEP-8h fixée par l'Union Européenne. Seule la méthode n°1 est représentée, compte tenu du manque de données de validation pour les deux autres méthodes recensées.

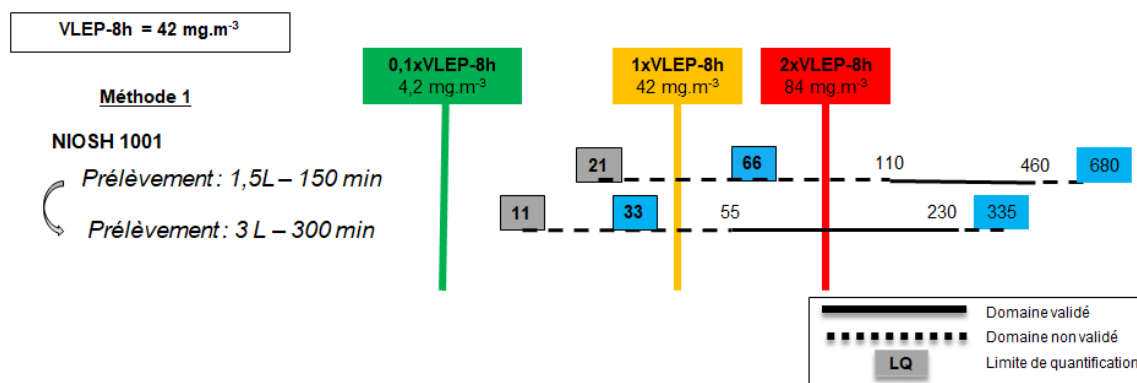


Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure du chlorométhane comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

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

La méthode est décrite par le protocole NIOSH 1001. Elle consiste à effectuer un prélèvement sur deux tubes de charbon actif (le premier de 400/200 mg et le second 100/50 mg) en série, séparés par une mousse uréthane, puis une désorption solvant au dichlorométhane (CH_2Cl_2) suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID). Le débit peut varier de 0,01 à 0,1 L.min^{-1} selon la durée de prélèvement visée : 15 minutes à 5 heures, pour un volume compris entre 0,4 L et 3 L maximum.

A noter que la norme NF ISO 16200-1 et le protocole MDHS 96, génériques à la mesure de composés organiques volatils (COV) ne fournissent aucune donnée spécifique au chlorométhane.

Domaine de validation :

Le domaine de validation du protocole NIOSH 1001 couvre la plage de concentration de 110 à 460 mg.m^{-3} pour 1,5 L d'air prélevé, domaine supérieur à 2*VLEP-8h, ce qui correspond à 0,17 à 0,69 mg sur support.

Pour un prélèvement de 3 L d'air (soit le volume maximal recommandé sur 300 minutes), le domaine de validation couvre la plage 55 à 230 mg.m^{-3} , soit 1,3 à 5,5* VLEP-8h.

Le protocole NIOSH 1001 précise que la méthode est applicable sur une gamme de 0,1 à 1 mg par échantillon (« working range »), ce qui correspond à 33 à 335 mg.m^{-3} pour 3 L d'air (0,8 à 8*VLEP-8h).

Capacité / volume de claquage :

La capacité du support et le volume de claquage ont été déterminés à partir de deux essais en atmosphère contrôlée à des concentrations et débits de prélèvement différents avec une humidité relative d'environ 80%. Un claquage est observé dans les deux cas, respectivement au bout de 135 et 24,4 minutes pour l'essai n°1 et n°2, correspondant à un volume d'air d'environ 3 L dans les deux cas. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 18.

Tableau 18 : Essais sur la capacité et volume de claquage pour la mesure du chlorométhane (NIOSH 1001)

Conditions d'essais				Capacité de piégeage	
n°	Concentration en CH ₃ Cl	Débit	Humidité relative	Quantité sur support	Volume de claquage
1	410 mg.m ⁻³	0,0235 L.min ⁻¹	80%	1,3 mg	3,17 L
2	1425 mg.m ⁻³	0,105 L.min ⁻¹	84%	3,6 mg	2,56 L

Limite de quantification :

La limite de détection est de 0,01 mg sur support, ce qui permet de calculer une limite de quantification de 0,033 mg sur support ((10/3)*0,01) correspondant à 11 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé, soit 0,26*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Au vu des données relatives à la limite de quantification et au claquage issues du protocole NIOSH 1001 présentées précédemment, la méthode ne permet pas de couvrir 0,1*VLEP-8h dans les conditions du protocole. Pour atteindre 0,1*VLEP-8h, il faudrait augmenter le volume de prélèvement à 8 L (Tableau 19).

Or, le volume de claquage observé dans les deux essais conforte la limitation du volume à prélever à 3 L telle que préconisée par le protocole NIOSH 1001. La forte volatilité du chlorométhane à température ambiante ainsi que sa température d'ébullition faible (-24°C) incitent également à limiter le volume du prélèvement sur les 2 supports de charbon actif en série, le premier ayant une plus grande quantité de charbon actif que le second.

Il n'est donc pas possible d'adapter les conditions de prélèvement pour atteindre 0,1* la VLEP-8h.

Tableau 19 : Conditions de prélèvement nécessaires pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h du chlorométhane

	LQ	Capacité	Volume à prélever	Débit pour un prélèvement de 8 heures	Domaine accessible associé
NIOSH 1001	33 µg	1 mg	8 L	0,016 L.min ⁻¹	4,1 à 125 mg.m ⁻³

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de tubes (n=18) dans le domaine de validation. L'efficacité moyenne est de 99% après analyse immédiate. Dans le cas où une conservation est réalisée après 7 jours au laboratoire avant analyse, l'efficacité de désorption est égale à 95%. Le protocole NIOSH 1001 indique que l'efficacité de désorption est plus faible avec le disulfure de carbone (CS₂), le chloroforme ou l'éthanol.

Linéarité du détecteur :

La linéarité du détecteur n'est pas renseignée dans le protocole NIOSH 1001.

Conditions environnementales, interférences :

Le protocole NIOSH 1001 a réalisé les essais de claquage à une humidité relative d'environ 80%. Il ne mentionne aucune information concernant les interférences, ni l'influence des conditions environnementales. La norme ISO 16200-1 et le protocole MDHS-96 générique à la mesure des COV indique que l'humidité affecte le volume de claquage ainsi que la concentration et la présence d'autres polluants.

Conservation des échantillons :

Le protocole NIOSH 1001 a étudié la conservation des échantillons 7 jours en laboratoire ; les résultats indiquent une stabilité des échantillons avec un taux de récupération de 95% après 7 jours à température ambiante (25°C). Par ailleurs, il indique que les échantillons doivent être transportés dans des conditions réfrigérées (glacière). Le protocole mentionne un délai de 6 heures pour l'analyse après traitement des échantillons.

Il est à noter que dans la norme ISO 16200-1 et le protocole MDHS-96 génériques à la mesure des COV, il est indiqué un stockage et une conservation des échantillons dans des conditions réfrigérées. Les experts conseillent ces conditions réfrigérées pour le stockage de polluants très volatils tels que le chlorométhane.

Spécificité de la méthode :

La spécificité de la méthode est assurée par un choix optimal des conditions chromatographiques.

Incertitudes⁸ :

Le protocole NIOSH 1001 renseigne une incertitude élargie de ±12,41% (*accuracy*), fidélité globale de 5,2% (*overall precision*), biais 1,04% étudiés dans le domaine de validation.

La méthode ne permettant pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h dans les conditions du protocole NIOSH 1001, des données complémentaires visant à étayer les possibilités d'adaptation de la méthode de mesure ont été recherchées dans la littérature scientifique dont la démarche est décrite dans la partie 3.5.1.

⁸ Termes relatifs aux incertitudes des protocoles NIOSH et OSHA sont détaillées en Annexe 1 du rapport méthodologique (Anses, 2020a)

Parmi les articles scientifiques issus de la recherche, Severs & Skory (1975) ont étudié le claquage de différents tubes ayant des quantités variables de charbon actif (150 mg, 600 mg, 1000 mg) lors d'essais réalisés à un débit de prélèvement de 0,2 ou 0,1 L.min⁻¹ et des concentrations de 210 ou 420 mg.m⁻³ (100 ou 200 ppm). Un claquage est observé dès 5 minutes pour les tubes de 150 mg de charbon actif. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec prélèvement actif sur 1 g de charbon actif. En réduisant le débit à 0,1 L.min⁻¹, ils ont réalisé un prélèvement pendant 80/90 minutes, soit un volume de 9 L.

De façon générale, le protocole EPA TO 17 indique que le volume de claquage étant proportionnel à la longueur (poids) d'adsorbant, il est possible de doubler le volume en doublant la longueur. Des articles généraux sur le choix des adsorbants identifiés dans le cadre de la recherche bibliographique soulignent que les tamis moléculaires carbonés et le noir de carbone graphité sont les adsorbants qui semblent les plus appropriés pour les molécules très volatiles telles que le chlorométhane, que ce soit avec une désorption thermique ou une désorption solvant (Ras *et al.*, 2009 ; Pollman *et al.*, 2006).

L'article de Pollmann *et al.* 2006 est le seul article fournissant des données de récupération pour le chlorométhane et pour différents adsorbants. Cependant, ces adsorbants sont utilisés non pas pour le prélèvement des substances dans l'air, mais dans le piège froid des thermodésorbants. Les résultats ne sont donc pas transposables en situation de prélèvement dans l'air des lieux de travail.

Une liste d'adsorbants *a priori* les plus adaptés est présentée à titre indicatif en Annexe 3.

De nombreux critères essentiels de validation sont disponibles et satisfont à la plupart des exigences. Toutefois, la méthode d'analyse a été validée pour 1,5 L d'air prélevé, soit 2h30 de prélèvement, sur une gamme de concentration nettement supérieure à la gamme d'intérêt. La méthode ne permet pas d'atteindre 0,1 fois la VLEP-8h. En raison d'un volume de claquage faible (3 L) il n'est pas possible d'augmenter le volume de prélèvement en augmentant la durée de prélèvement ou le débit. D'après les données complémentaires issues de la littérature, l'utilisation d'un tube contenant une quantité de charbon actif plus importante pourrait permettre d'augmenter le volume de prélèvement et ainsi abaisser la limite de quantification. Néanmoins, ces adaptations nécessitent une validation, notamment une étude approfondie de la capacité de piégeage et du volume de claquage d'un tel support sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h (soit 4,2 à 84 mg.m⁻³).

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

3.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement passif, désorption thermique et analyse par GC/FID ou MS ou autre détecteur sélectif

La méthode n°2 est basée sur un prélèvement passif sur tube adsorbant suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) (NF EN ISO 16017-2 / HSE MDHS 80 / HSE MDHS 104) ou un spectromètre de masse (GC-MS) ou tout autre détecteur adapté (NF EN ISO 16017-2 / HSE MDHS 104).

Cette méthode est décrite au travers de trois protocoles génériques à l'ensemble des COV qui reprennent la même information spécifique au chlorométhane, à savoir le débit de diffusion du chlorométhane sur un préleveur diffusif rempli de Spherocarb de $0,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ou $1,3 \text{ ng} \cdot \text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ (validation partielle niveau B).

Une étude s'intéressant à la mesure du chlorométhane par prélèvement passif suivi d'une désorption thermique est ressortie de la recherche bibliographique décrite dans le chapitre 3.5.1.

L'étude de Hahne (1990) a évalué un nouveau dispositif de badge passif (capsules, GMD contenant 700 mg d'adsorbant carboné de type Anasorb GM) dans l'air des lieux de travail, par comparaison avec des prélèvements actifs sur charbon actif Pittsburg (2 tubes en série de 2 et 1 g). L'influence de différents paramètres (concentration, HR, durée de prélèvement, vitesse d'air, etc.) sur le débit de diffusion pour la mesure du chlorométhane a été étudiée en laboratoire. A noter qu'une approche thermodynamique est proposée pour estimer le débit de diffusion en alternative à l'approche classique reposant sur la loi de Fick.

Une différence significative du débit de diffusion est observée pour de faibles vitesses d'air ($< 0,02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) et pour des conditions de conservation au réfrigérateur ou congélateur sur une période d'environ 30 jours.

Les résultats obtenus par prélèvement passif et actif sur le terrain ont une différence moyenne d'environ $4,2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (2 ppm) pour un domaine de concentrations compris entre 8 et $170 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (~ 4 et 80 ppm).

De nombreux critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles : domaine de validation, limites de détection et de quantification, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, température de désorption, influence des conditions environnementales, interférences et incertitudes de mesures. La recherche bibliographique effectuée n'a permis d'identifier aucune donnée de validation complémentaire.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 3*, non évaluable pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

3.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement passif, désorption solvant et analyse par GC/FID ou MS ou autre détecteur sélectif

La méthode n°3 repose sur un prélèvement passif sur un badge adsorbant (Dräger ORSA-5), suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par chromatographie gazeuse détection FID voire MS ou autre détecteur sélectif. Elle diffère de la méthode précédente (méthode n°2) par le traitement de l'échantillon par désorption solvant. Elle est décrite par le protocole HSE-MDHS 88 et la norme NF ISO 16200-2 qui sont génériques à la mesure de COV qui reprennent la même information spécifique au chlorométhane, à savoir un débit de diffusion du chlorométhane sur un support de prélèvement charbon actif (ORSA-5) de $9,57 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (validation partielle niveau B).

La recherche bibliographique effectuée n'a permis d'identifier aucune donnée complémentaire de validation pour cette méthode. Des articles généraux sur le choix des adsorbants a permis de dresser une liste d'adsorbants *a priori* les plus adaptés pour les molécules très volatiles telles que le chlorométhane, s'appliquant également à la désorption solvant (Ras *et al.*, 2009 ; Pollman *et al.*, 2006). Elle est présentée à titre indicatif en Annexe 3.

De nombreux critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles : domaine de validation, limites de détection et de quantification, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, température de désorption, influence des conditions environnementales, interférences et incertitudes de mesures. La recherche bibliographique effectuée n'a permis d'identifier aucune donnée de validation complémentaire.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 3*, non évaluable pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

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

Aucune méthode spécifique à la mesure du chlorométhane dans l'air intérieur n'a été identifiée auprès des sources reconnues proposées dans la méthodologie du GT Métrologie.

Parmi les méthodes recensées pour l'air des lieux de travail, la méthode n°2 (Prélèvement passif, Désorption thermique, Analyse par chromatographie gazeuse), décrite notamment par la norme NF EN ISO 16017-2, est également applicable à l'air intérieur. Deux méthodes de mesure des composés organiques volatils (COVs) dans l'air ambiant mentionnant le chlorométhane ont été recensées. Leurs principales caractéristiques sont synthétisées dans le Tableau 20.

La recherche bibliographique réalisée (Cf. § 3.5.1) a permis d'identifier des articles visant l'analyse simultanée de plusieurs COV. Dans ces études, il ressort que les tamis moléculaires carbonés et le noir de carbone graphité sont rarement utilisés seuls, mais plutôt dans des tubes multicouches avec un positionnement des différents couches d'adsorbants en fonction de leur pouvoir adsorbant de faible à fort (Ras *et al.*, 2009). Les données de validation pour les tubes multicouches de Clenny *et al.* (2002) mettent en évidence un claquage pour la mesure du chlorométhane à un volume inférieur à 5 L sans plus de précision.

Les canisters sont plus utilisés dans le domaine environnemental pour les composés très volatils et non polaires avec une bonne stabilité des canisters et aucune condensation sur parois (Watson & Cooper, 2010).

Tableau 20 : Caractéristiques des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air ambiant

Méthode		Références	Caractéristiques / informations disponibles
2	Prélèvement passif Désorption thermique Analyse par chromatographie gazeuse	NF EN ISO 16017-2 (2003)	Cf. § 3.5.2.2
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant solide dont multicouches Désorption thermique Analyse par GC/MS	EPA TO17 (1999) NIOSH 2549 (1996)	Adsorbants possibles pour les composés très volatils : Spherocarb, Carbosieve S III, Carboxen 1000, Anasorb CMS, charbon actif (rarement utilisé en désorption thermique) Tube multicouches : carbopackB + Carbosieve SIII ou carboxen 1000 Conditions de prélèvement : 1 à 4 L (16,7 à 66,7 mL.min ⁻¹) Validation : Volume d'échantillonnage de sécurité (SSV) ⁹ ~ 2 L (V _{claquage} < 5L) à T<30°C et HR <65% LD = 1,37 ppbv (soit 2,9 µg.m ⁻³) (Mc Clenny <i>et al</i> , 2002) Conservation : artéfact entre 0,01 ng (après 1-2 mois) et 0,1 ng (après 6 mois) Influence conditions environnementales : T°C et HR sur volume de claquage (augmentation de 10°C diminue par facteur 2; Carbosieve SIII diminution du SSV par facteur 10 à 90-95)
5	Prélèvement actif par canister Analyse par GC/MS	EPA TO 14A (1999) EPA TO15 (1999)	LD = 0,40 ppbv (soit 0,8 µg.m ⁻³) Interférence : problème d'élargissement du pic chromatographique pour le chlorométhane et de co-élution avec d'autres espèces en analyse GC pouvant être résolu par une optimisation des conditions chromatographiques

3.6 Conclusions et recommandations

Trois méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant et analyse par GC/FID
- méthode n°2 : Prélèvement passif, désorption thermique et analyse par GC/FID ou MS ou autre détecteur sélectif
- méthode n°3 : Prélèvement passif, désorption solvant, analyse par GC/FID ou MS ou autre détecteur sélectif

La méthode n°1 met en œuvre deux tubes de charbon actif montés en série. Cette méthode ne permet pas d'atteindre 0,1 fois la VLEP-8h. Les données relatives au claquage ne permettent pas d'adapter les conditions de prélèvement pour atteindre ce domaine. Par

⁹ SSV : Safe Sampling Volume correspondant à 50% du volume de rétention ou 70% du volume de claquage (EPA TO 17)

conséquent, cette méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Les méthodes n°2 et 3, décrites par des protocoles et normes génériques pour la mesure des composés organiques volatils (COV) sont classées en catégorie 3*, pour le contrôle technique de la VLEP-8h. Seul le débit de diffusion est renseigné pour un support de prélèvement pour chacune de ces méthodes (Spherocarb pour la méthode n°2 et charbon actif (ORSA-5) pour la méthode n°3) dans les données spécifiques au chlorométhane.

Une recherche bibliographique n'a pas permis d'identifier de données de validation complémentaires.

Aucune méthode de mesure n'est recommandée pour la mesure du chlorométhane.

Les données de la littérature ainsi que celles issues des protocoles relatifs à la mesure de COV dans l'air extérieur mettent également en évidence un claquage précoce pour la mesure du chlorométhane et ne fournissent aucune donnée de validation complémentaire permettant de recommander une méthode de mesure.

Le groupe de travail recommande donc le développement d'une méthode de mesure permettant de mesurer le chlorométhane respectant les exigences de la norme NF EN 482 pour le suivi de la VLEP-8h.

3.7 Bibliographie

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

Hahne, R. M. A. 1990. "Evaluation of the GMD Systems, Inc., Thermally-Desorbable Diffusional Dosimeter for Monitoring Methyl Chloride." *American Industrial Hygiene Association Journal* 51 (2):96-101. doi: 10.1080/15298669091369394.

McClenny, W. A., K. D. Oliver, H. H. Jacumin, Jr., and E. Hunter Daughtrey, Jr. 2002. "Ambient level volatile organic compound (VOC) monitoring using solid adsorbents - Recent US EPA studies." *Journal of Environmental Monitoring* 4 (5):695-705. doi: 10.1039/b203291k.

Pollmann, J., D. Helmig, J. Hueber, D. Tanner, and P. P. Tans. 2006. "Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping-gas chromatographic analysis of atmospheric C2-C6 non-methane hydrocarbons." *Journal of Chromatography A* 1134 (1-2):1-15. doi: 10.1016/j.chroma.2006.08.050.

Ras, M. R., F. Borrull, and R. M. Marcé. 2009. "Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples." *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 28 (3):347-361. doi: 10.1016/j.trac.2008.10.009.

Severs, L. W., and L. K. Skory. 1975. "Monitoring personnel exposure to vinyl chloride, vinylidene chloride and methyl chloride in an industrial work environment." *American Industrial Hygiene Association Journal* 36 (9):669-676. doi: 10.1080/0002889758507313.

Watson, N. M., and D. Cooper. 2010. "Tube sampling versus canister sampling - The pros and cons of each approach." Air and Waste Management Association - Vapor Intrusion 2010, Chicago, IL.

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

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

AFNOR NF ISO 16200-2 (2000), Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion, Juin 2000, 34 p.

EPA TO-14A : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition - Compendium Method TO-14A - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially-Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography. EPA 600/4-89-018 , January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH – 90p (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-14ar.pdf> ; consulté le 06/07/2020)

EPA TO-15 : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition - Compendium Method TO-15 - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), EPA/625/R-96/010b , January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 67p (https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-to-15_0.pdf, consulté le 06/07/2020)

EPA TO-17 : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, EPA/625/R-96/010b, January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 53p (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, consulté le 06/07/2020)

HSE MDHS 80 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 80 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography – August 1995, (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf> , consulté le 06/07/2020)

HSE MDHS 88 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 88 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography – December 1997 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf> , consulté le 06/07/2020)

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography, 24 p.

<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> (consulté le 06/07/2020)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p.

<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 06/07/2020)

NIOSH 2549 (1996), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 2549, issue 1, dated 15 May 1996: Volatil organic compounds (screening) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2549.pdf> , consulté le 06/07/2020)

NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 1001, issue 2 dated 15 August 1994: Methyl chloride <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1001.pdf>, consulté le 06/07/2020)

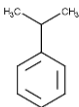
4 2-Phénylpropane (cumène)

4.1 Informations générales

4.1.1 Identification de la substance

Le nom courant du 2-phénylpropane étant le cumène, c'est cette dénomination qui sera utilisée par la suite dans le rapport.

Tableau 21 : Identification du cumène

Identification de la substance	
Nom (IUPAC)	2-phénylpropane
Synonymes	Cumène, isopropylbenzène, (1-méthyléthyl)-benzène Anglais : cumene, cumol, isopropylbenzene
N° CAS	98-82-8
N° CE (EINECS ou ELINCS)	202-704-5
Formule brute	C_9H_{12}
Formule semi-développée	$C_6H_5CH(CH_3)_2$
Formule développée	
Famille chimique	Hydrocarbures aromatiques

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 22 : Propriétés physico-chimiques du cumène





Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore – odeur aromatique caractéristique	INRS
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	120,2	INRS
Point d'ébullition (°C)	152	INRS
Point de fusion (°C)	-96	Pubchem
Densité vapeur (air=1)	0,864 pour un liquide à 20°C par rapport à l'eau à 4°C	INRS
Densité relative (eau=1)	4,1	
Tension de vapeur (Pa)	496 à 20°C	INRS
Solubilité (g.L ⁻¹)	Insoluble dans l'eau, soluble dans les solvants organiques comme l'éthanol, l'éther éthylique, le benzène et ses homologues, et les solvants chlorés.	INRS
Coefficient de partage n-octanol/eau (Log Kow)	3,66	Pubmed
Principales impuretés	Composés soufrés 2 ppm, Max ; matières oléfiniques 200-700 ppm	Pubmed
<p>Source : Pubchem : National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 7406, Cumene. from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cumene, consulté le 10/12/2020</p> <p>INRS, base de données solvant : https://www.inrs.fr/publications/bdd/solvants.html, consulté le 10/12/2020</p>		

4.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance appartient à la catégorie liquides et vapeurs inflammables, peut être mortelle en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires, est toxique pour les organismes aquatiques avec des effets néfastes à long terme, peut irriter les voies respiratoires.

Tableau 23 : Classification du cumène

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Liquides et vapeurs inflammables, catégorie 3	H226 – Liquide et vapeurs inflammables	Danger	   
	Danger par aspiration, catégorie 1	H304 – peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H335 – Peut irriter les voies respiratoires		
	Danger pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 2	H411 – toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		
(source Echa : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/22403 , consulté le 20/11/2020)				

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

Le cumène fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour des tonnages compris entre 1 000 000 et 10 000 000 de tonnes par an.

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/15387> consulté le 10/12/2020)

Directive Seveso III :

Cette substance est listée à l'annexe I de la directive Seveso III (Directive 2012/18/EU) mentionnant les substances pour lesquelles des exigences en matière de prévention et de déclaration des accidents industriels ont été établies, pour les rubriques relatives aux liquides inflammables (P5a, P5b, P5c) et aux dangers pour l'environnement aquatique dans la catégorie chronique 2 (E2).

(source : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/132275>, consulté le 10/12/2020)

4.3 Utilisations et situations d'exposition

Le cumène est principalement utilisé (95%) comme intermédiaire dans la production de phénol et d'acétone.

Il est également utilisé pour la fabrication de styrène, d'alpha-méthylstyrène, d'acétophénone, de détergents et de di-isopropylbenzène, comme catalyseur pour les résines de type acrylique

et polyester, comme diluant pour les peintures, les émaux et les laques, comme solvant pour les graisses et les résines et dans l'impression et la fabrication de caoutchouc.

De petites quantités sont utilisées dans les mélanges d'essence et comme composant du carburant d'aviation à indice d'octane élevé.

(pubchem : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7406#section=Uses> consulté le 10/12/2020)

Cette substance est utilisée dans les produits suivants : produits de revêtement, produits photochimiques, produits de lavage et de nettoyage, agents d'extraction. Elle est utilisée pour la fabrication de : produits chimiques, textiles, cuir ou fourrure, produits en plastique.

(Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.458>)

4.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

4.4.1 VLEP françaises

Le décret n°2007-1539 du 26 octobre 2007 fixe pour le cumène les VLEP réglementaires contraignantes suivantes :

- VLEP-8h = 100 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 250 mg.m⁻³

Ces valeurs sont également assorties d'une mention « Peau » indiquant la possibilité d'absorption importante par voie cutanée.

4.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit, en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, les VLEP indicatives suivantes pour le cumène :

- VLEP-8h = 50 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 250 mg.m⁻³

Cette VLEP-8h est également assortie d'une mention « Peau » indiquant la possibilité d'absorption importante par voie cutanée.

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

4.5.1 Recensement des méthodes de mesure

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

Tableau 24 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du cumène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/ambiant

Méthode		Protocoles	
N°	Description	Air des lieux de travail	Air intérieur / Air ambiant
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixtures method 1 (2013) INRS MétroPol M 267 (2019) NF ISO 16200-1 (2001) NIOSH 1501 (2003) NF X43-267 (2014) IRSST MA-369 (2012) OSHA PV2137 (2004) IRSST 159-1 (1990) DFG solvent mixtures method 2 (2013) IFA 7733 (2005) DFG solvent mixtures method 2 (1997)	/
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou GC/MS	NF EN ISO 16017-1 (2001)	
		HSE MDHS 72 (1993) HSE MDHS 104 (2016) DFG Solvent mixtures method 5 (1997) DFG Solvent mixtures method 6 (2013)	EPA TO1 (1984) EPA-TO 17 (1999)
3	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 (2003)	
		HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016)	/
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000) IRSST 159-1 (1990)	/
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse par GC/MS	/	EPA TO 15 (1999)

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du cumène dans l'air des lieux de travail, deux d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur (méthodes 2 et 3). Une autre méthode pour la mesure du cumène dans l'air ambiant a également été recensée (méthode n°5).

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes dans l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 4.5.2. Les caractéristiques des méthodes de mesure du cumène dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 4.5.3.

Le Tableau 25 précise le détail des méthodes de mesure du cumène dans l'air des lieux de travail. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 4.

Tableau 25 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure du cumène dans l'air des lieux de travail

Méthode					
N°	Références des protocoles	Prélèvement	Support de prélèvement	Désorption	Analyse
1	DFG solvent mixtures method 1	Actif	Tube de charbon actif (100 / 50)	CS ₂	GC / FID, double colonne capillaire
	INRS MétroPol M 267				GC / FID
	NF ISO 16200-1 NIOSH 1501				
	NF X43-267				
	IRSST MA-369			GC / MS	
	OSHA PV2137			CS ₂ / N,N-diméthylformamide (99/1)	GC / FID
	IRSST 159-1			NR	GC / FID
	DFG solvent mixtures method 2 (2013) IFA 7733			Tube charbon actif (300 / 600)	CH ₂ Cl ₂ / CS ₂ / CH ₃ OH
DFG solvent mixtures method 2 (1997)	Diéthyléther	GC / FID			
2	NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72 HSE MDHS 104	Actif	Tenax	Thermique	GC / FID
	DFG Solvent mixtures method 5				
	DFG Solvent mixtures method 6		Chromosorb 106	GC / FID et MS	
3	NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80 HSE MDHS 104	Passif	Tenax TA Chromosorb 106 Porapak Q	Thermique	GC/FID
4	HSE MDHS 88	Passif	Dräger ORSA-5 3M 33500/20 SKC 575-001	NR	GC/FID
	ISO 16200-2		Dräger ORSA-5, 3M, SKC, Radiello, Assay technologie		
	IRSST 159-1		3M 3500		

4.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

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

Tableau 26 : Classement des méthodes de mesure du cumène dans l'air des lieux de travail au regard des VLEP

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire		Classement pour le suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixtures method 1 INRS MétroPol M 267 NF ISO 16200-1 NIOSH 1501 NF X43-267 IRSST MA-369 OSHA PV2137 IRSST 159-1 DFG solvent mixtures method 2 (2013) IFA 7733 DFG solvent mixtures method 2 (1997)		1B	
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 DFG Solvent mixtures method 5 DFG Solvent mixtures method 6		3*	
3	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 HSE MDHS 80 HSE MDHS 104		3*	
4	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 ISO 16200-2 IRSST 159-1		3*	

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 5 - 100 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h)
- 0,1 à 2 *VLCT-15min = 25 - 500 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min)
- 0,5 à 2 *VLCT-15min = 125 - 500 mg.m⁻³ (pour le suivi des expositions court terme)

Compte tenu de sa pression de vapeur, le cumène est présent dans l'air sous forme vapeur.

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines pour lesquels les protocoles des différentes méthodes ont été testés ainsi que leur limite de quantification au regard des VLEP fixées par l'Union Européenne. Compte tenu du classement 3 ou 3* des méthodes 2 à 4, seule la méthode n°1 est représentée.

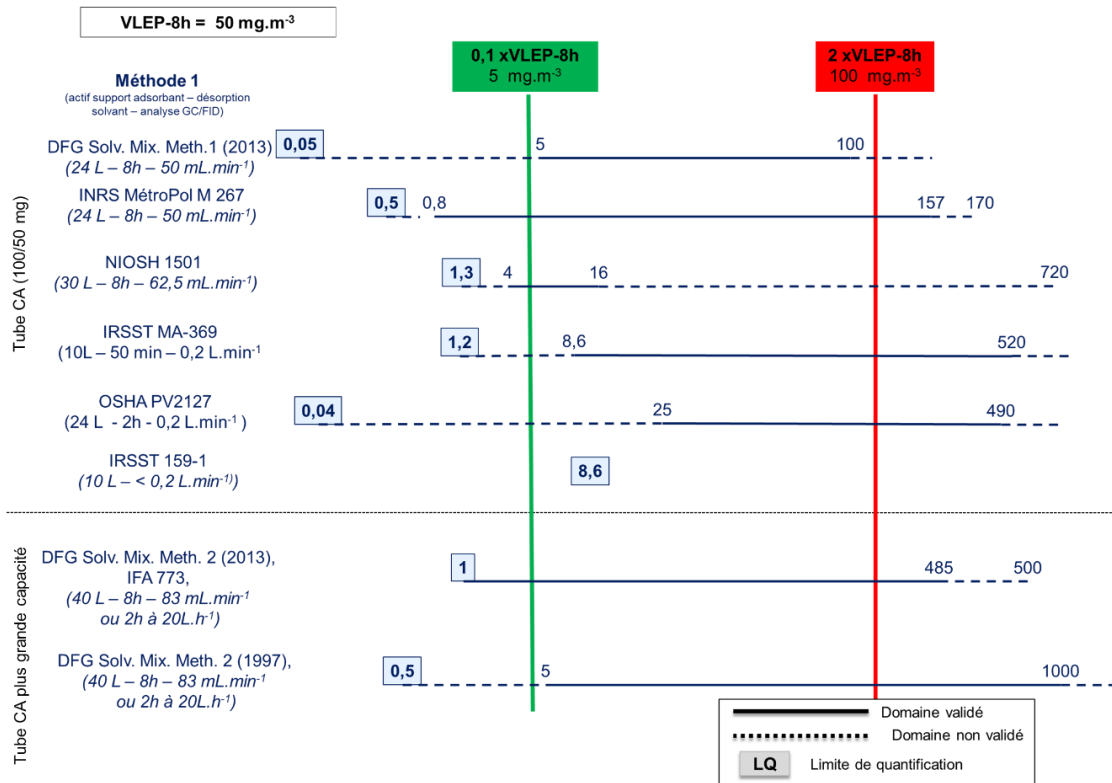


Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 du cumène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

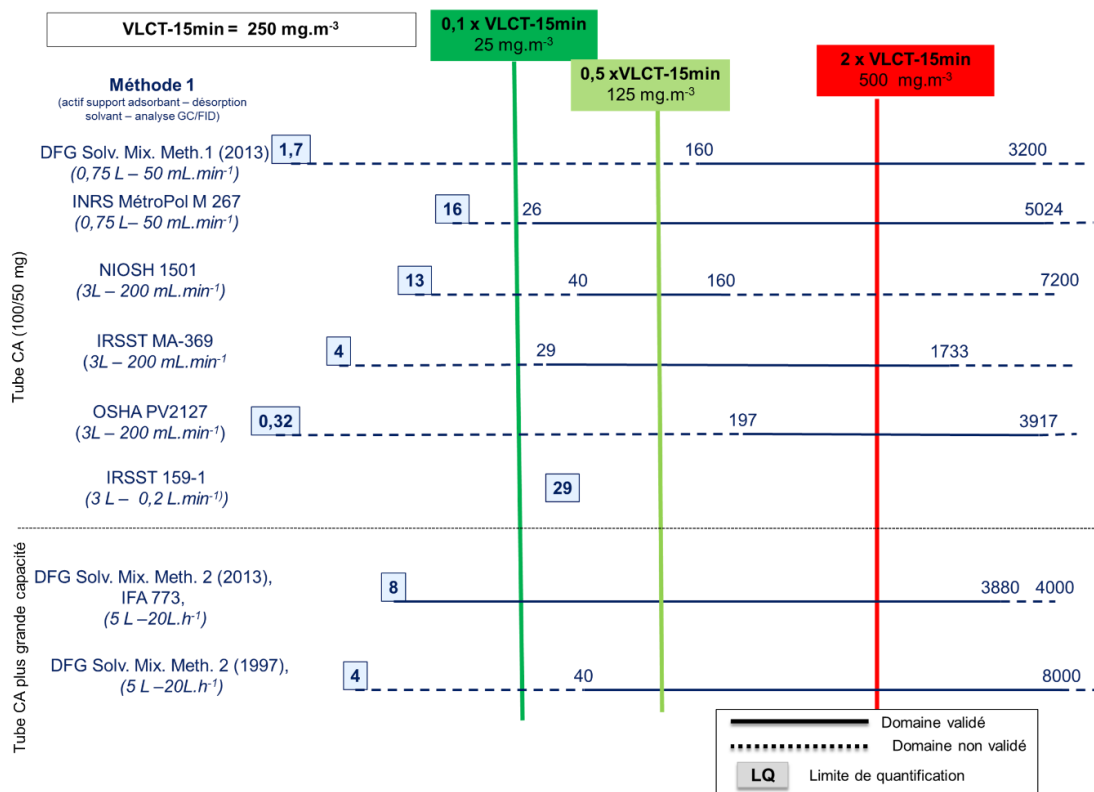


Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 du cumène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min

4.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption solvant - Analyse par GC/FID ou MS

La méthode est décrite par 10 protocoles : DFG solvent mixtures method 1, INRS MétroPol M 267, NF ISO 16200-1, NIOSH 1501, IRSST MA-369, OSHA PV2137, IRSST 159-1, DFG solvent mixtures method 2 (2013), IFA 7733, DFG solvent mixtures method 2 (1997).

A noter que la norme NF ISO 16200-1 est générique aux composés organiques volatils (COV) et renvoie au protocole NIOSH 1501 pour les informations spécifiques au cumène.

Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, une désorption solvant puis une analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection par ionisation de flamme (GC-FID) ou spectrométrie de masse (GC-MS). Selon les protocoles, deux types de tube de charbon actif sont préconisés : petite capacité (100/50 mg dit tubes CAN) ou plus grande capacité (300/600 mg dit tubes Dräger type B). Les débits et volumes d'air prélevé, la nature du solvant de désorption et les volumes de désorption diffèrent également selon les protocoles et le tube de prélèvement :

- Tubes CAN = désorption avec 1 à 4 mL, débit 10 à 200 mL.min⁻¹, durée de 15 minutes à 8 heures. Vmax = 10 L à 40 L (DFG solvent mixtures method 1, INRS MétroPol M 267, NF ISO 16200-1, NIOSH 1501, IRSST MA-369, OSHA PV2137, IRSST 159-1)
- Tubes Dräger B : désorption avec 10 mL, débit 20 L.h⁻¹ (ou moins si 8 heures de prélèvement). Vmax = 40L (DFG solvent mixtures method 2 (1997 et 2013), IFA 7733)

Le solvant de désorption généralement utilisé est le CS₂, seul ou en mélange avec le diméthylformamide (DMF), en mélange avec le CH₂Cl₂ et le CH₃OH. Le diéthyléther est préconisé par le protocole DFG solvent mixtures method 2 (1997).

Domaine de validation :

Parmi les protocoles, 5 sont validés sur une gamme permettant de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8 heures au débit recommandé :

- tubes CAN :
 - DFG solvent mixtures method 1 : 5 à 100 mg.m⁻³ pour 24 L d'air prélevé, ce qui correspond à 0,12 à 2,4 mg de cumène sur le tube ;
 - INRS MétroPol M 267 : 0,0188 à 4,079 mg de cumène sur le tube, soit 0,8 à 170 mg.m⁻³ pour 24 L d'air prélevé.
- tubes Dräger type B :
 - DFG solvent mixtures method 2 (2013) et IFA 7733 : 1 à 485 mg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé, ce qui correspond à 0,040 à 19,4 mg de cumène sur le tube ;
 - DFG solvent mixtures method 2 (1997) : 1 à 1000 mg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé, ce qui correspond à 0,040 à 40 mg de cumène sur le tube.

Les autres protocoles fournissent des données de validation sur une gamme de concentration couvrant partiellement le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec des durées de prélèvement de 50 minutes à 8 heures :

- tubes CAN :
 - NIOSH 1501 : 120 à 480 mg.m⁻³ pour 1 L d'air prélevé, soit 4 à 16 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevé, ce qui correspond à 0,120 à 0,480 mg de cumène sur le tube ;
 - IRSST MA-369 : 8,6 à 520 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (soit 50 minutes au débit recommandé), ce qui correspond à 0,086 à 5,2 mg sur le tube ;
 - OSHA PV2137 : 0,59 à 11,75 mg de cumène sur le tube, soit 25 à 490 mg.m⁻³ pour 24 L d'air prélevé (2h au débit recommandé).

En considérant un volume d'air correspondant à un prélèvement de 15 minutes au débit recommandé, les protocoles DFG solvant mixtures method 2 (2013) et IFA 7733 sont validés sur une gamme couvrant totalement la gamme 0,1 à 2*VLCT-15min, les autres protocoles étant validés sur une plage de concentration couvrant partiellement la gamme d'intérêt :

- tubes CAN :
 - DFG solvant mixtures method 1 : 160 à 3200 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé
 - INRS MétroPol M 267 : 26 à 5024 mg.m⁻³ pour 0,75 L d'air prélevé ;
 - NIOSH 1501 : 40 à 160 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevés ;
 - IRSST MA-369 : 29 à 1733 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé ;
 - OSHA PV2137 : 0197 à 3917 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé.
- tubes Dräger type B :
 - DFG solvant mixtures method 2 (2013) et IFA 7733 : 8 à 3880 mg.m⁻³ pour 5 L d'air prélevé ;
 - DFG solvant mixtures method 2 (1997) : 40 à 8000 mg.m⁻³ pour 5 L d'air prélevé.

Le protocole IRSST 159-1 ne mentionne aucun domaine de validation ou d'application de la méthode.

Capacité / volume de claquage :

La capacité du support ou bien le volume de claquage a été déterminé pour l'ensemble des protocoles, par dopage liquide puis passage d'un flux d'air ou bien en atmosphère contrôlée, excepté pour le protocole IRSST 159-1 pour lequel aucune donnée n'est disponible.

- DFG solvant mixtures method 1 : le volume de claquage en tant que tel n'a pas été déterminé. Cependant la méthode a été validée jusqu'à 100 mg.m⁻³ pour 24 L d'air prélevé (dopage liquide, puis passage d'un flux d'air à 200 mL.min⁻¹ pendant 2h, HR = 50 à 60%). La capacité du support est donc supérieure à 2,4 mg de cumène.
- INRS MétroPol M 267 : les essais de validation (détermination du taux de récupération, ou claquage) ont été réalisés jusqu'à 4,079 mg de cumène sur le tube pour un volume d'air de 24 L, ce qui correspond à une concentration de 170 mg.m⁻³.
- DFG solvant mixtures method 2 (1997) : Pas de claquage observé à des concentrations allant jusqu'à 500 mg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé, jusqu'à une humidité relative de 75%, soit une capacité de 20 mg de cumène.
- DFG solvant mixtures method 2 (2013) et IFA 7733 : Pas de claquage observé à des concentrations allant jusqu'à 100 mg.m⁻³ pour 40 L d'air prélevé, jusqu'à une humidité relative de 80%, soit une capacité de 4 mg de cumène.

- NIOSH 1501 : le volume de claquage est supérieur à 45 L pour une concentration de 480 mg.m⁻³ (dopage liquide), ce qui correspond à une quantité sur le support supérieure à 21,6 mg de cumène.
- OSHA PV2137 : le volume de claquage en tant que tel n'a pas été déterminé. Cependant la méthode a été validée jusqu'à 490 mg.m⁻³ pour 24 L d'air prélevé (dopage liquide, puis passage d'un flux d'air à 200 mL.min⁻¹ pendant 2h, HR = 80%). La capacité du support est donc supérieure à 11,75 mg de cumène.
- IRSST MA-369 : le volume de claquage n'a pas été déterminé mais le protocole a été validé jusqu'à 520 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé, soit une capacité supérieure à 5,2 mg.

L'ensemble des protocoles permet donc de couvrir 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 50 minutes à 8 heures, et 2*VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes.

Limite de quantification :

A l'exception de la méthode IRSST 159-1, les limites de quantification de chaque protocole sont inférieures, dans les conditions de chaque protocole, à 0,1*VLEP-8h et 0,1*VLCT-15min (Cf. Tableau 27).

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu des limites de quantification et de la capacité du support adsorbant, le domaine de mesure accessible dans les conditions de chaque protocole, couvre largement les domaines de concentration recherchés à savoir 0,1 à 2*VLEP-8h (5 à 100 mg.m⁻³) avec un prélèvement de 50 minutes à 8 heures selon le protocole, et 0,1 à 2*VLCT-15min (25 à 500 mg.m⁻³) avec un prélèvement de 15 minutes (Cf. Tableau 27).

Tableau 27 : Domaine de mesure accessible pour le cumène

Protocole	LQ (µg/tube)	Capacité (µg/tube)	Domaine accessible prélèvement longue durée			Domaine accessible prélèvement courte durée		
			Volume d'air prélevé (L)	Durée de prélèvement (min)	N*VLEP-8h	Volume d'air prélevé (L)	Durée de prélèvement (min)	N*VLCT-15min
DFG solvent mixtures method 1	1,2	> 2400	24	480	0,001 – 2	0,75	15	0,006 – 12
INRS MétroPol M 267	12	4079	24	480	0,01 - 3,4	0,75	15	0,06 – 21
NF ISO 16200-1 NIOSH 1501	39	> 21 600	30	480	0,026 – 14	3	15	0,05 - 28
OSHA PV2137	0,988	> 11 750	24	240	0,0008 – 9,8	3	15	0,001 – 15
DFG solvent mixtures method 2 (1997)	40	20 000	40	480	0,02 – 10	5	15	0,03-16
DFG solvent mixtures method 2 (2013)	20	4 000	40	480	0,01 – 2	5	15	0,016 – 3,2
IFA 7733	40	4 000	40	480	0,02 – 2	5	15	0,032 – 3,2
IRSST MA-369	12	5 200	10	50	0,024 – 10	3	15	0,016 – 6,9
IRSST 159-1	86	NR	10	50	0,17 - NR	3	15	0,12 - NR

Efficacité de désorption :

Quel que soit le protocole, l'efficacité de désorption déterminée par dopage liquide sur les gammes de validation est supérieure à 94%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité du détecteur a été vérifiée dans la plupart des protocoles.

Conditions environnementales, interférences :

Dans les protocoles DFG, destinés au prélèvement et à l'analyse multi-solvants, du fait d'une détection FID non spécifique, l'utilisation de deux colonnes de polarité différentes permet de confirmer l'identification des composés en cas d'interférence (pic d'un autre composé au même temps de rétention) sur l'une des 2 séparations chromatographiques.

Les essais de claquage ont été réalisés jusqu'à 80% d'humidité ambiante. L'influence de l'humidité est donc prise en compte dans les résultats. En présence de très forte humidité (>80%), il convient d'utiliser 2 tubes en série. De même, en présence d'autres composés organiques volatils, le volume de claquage peut également être réduit.

Conservation des échantillons :

Les échantillons sont stables au moins 14 jours à température ambiante. Les taux de récupération sont supérieurs à 90%.

Spécificité de la méthode :

La spécificité de la méthode est assurée par un choix optimal des conditions chromatographiques ainsi que pour certains protocoles, la détection par spectrométrie de masse.

Incertitudes :

L'incertitude de mesure élargie a été déterminée conformément à l'EN 482 et l'EN 1076 dans les protocoles DFG solvant mixtures method 1 et DFG solvant mixtures method 2 (2013), en prenant en compte les contributions de l'échantillonnage de l'air (volume d'air prélevé) et de la préparation analytique (volume de désorption, dispersion de la fonction d'étalonnage, fluctuations de la récupération et de la reproductibilité...):

- DFG solvant mixtures method 1 : 15,6% sur la gamme de concentration 5 à 100 mg.m⁻³
- DFG solvant mixtures method 2 (2013) : U = 17 % à 1 mg.m⁻³ et 16% à 124 et 485 mg.m⁻³

Le protocole NIOSH fournit une incertitude élargie (*accuracy*) de 15% sur la gamme 4 à 16 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevé, un biais de 5,6% et une fidélité (*precision*) de 5,9%.

Le protocole IRSST MA-369 précise que l'incertitude de mesure élargie comprenant l'analyse et l'échantillonnage est de 9,9% sur la gamme 8,6 à 520 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé.

Les autres protocoles fournissent des coefficients de variation de répétabilité :

- INRS MétroPol M 267 : la répétabilité analytique est de 4,3% (n=10 injections d'un point de gamme à 42 µg (soit 1,75 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 24L)). La justesse obtenue à la LQ (n=10 tubes dopés à 12 µg) est de 1,66%.
- IFA 7733 : Les coefficients de variation (CV) déterminés lors des essais de détermination du taux de récupération sont les suivants :
 - CV de 3,4% à 1 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L d'air
 - CV de 0,3% à 124 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L d'air
 - CV de 0,6% à 185 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L d'air
- OSHA PV2137 : CV de répétabilité sur le taux de récupération entre 0,4 et 0,9%
- DFG solvant mixtures method 2 (1997) :
 - CV = 3,2% à 5 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L d'air
 - CV = 5,2% à 200 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L d'air
 - CV = 1,9% à 1000 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L d'air

Le protocole IRSST 159-1 ne rapporte qu'une incertitude analytique de 5,9%.

La méthode présente au travers des différents protocoles l'ensemble des données de validation satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482.

Elle permet de couvrir le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures et le domaine de 0,1 à 2*VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes, avec un tube de charbon actif de petite ou grande capacité. L'influence des interférents et des conditions environnementales est mentionnée mais non étudiée.

La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS

L'évaluation de la méthode n°2 repose sur l'analyse des données issues de 5 protocoles : NF EN ISO 16017-1, HSE MDHS 72, HSE MDHS 104, DFG Solvent mixtures method 5, DFG Solvent mixtures method 6.

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection par ionisation de flamme (GC/FID) ou spectrométrie de masse (GC/MS). Pour les protocoles NF EN ISO 16017-1, HSE MDHS 72, HSE MDHS 104 et DFG Solvent mixtures method 5, l'adsorbant est du Tenax TA tandis que le protocole DFG Solvent mixtures method 6 préconise du Chromosorb 106.

Les documents analysés sont génériques à la mesure des concentrations en COV. Ils ne fournissent que peu de données spécifiques au cumène.

Pour les supports en Tenax :

- le débit de prélèvement recommandé par les protocoles NF EN ISO 16017-1, HSE MDHS 72 et HSE MDHS 104 est compris entre 5 et 200 mL.min⁻¹ alors que le protocole DFG Solvent mixtures method 5 mentionne un débit compris entre 1 à 4 mL.min⁻¹ ;

- les durées de prélèvement citées vont de quelques minutes à 2 heures voire jusqu'à 8 heures pour le HSE MDHS 72 ;
- le volume de claquage indiqué pour le cumène est de 960 L et le volume maximal d'échantillonnage est 480 L. Une limite de quantification pour le cumène de $2,0 \text{ mg.m}^{-3}$ est mentionnée dans le protocole DFG Solvent mixtures method 5 pour un volume de prélèvement de 100 mL. Des essais satisfaisants de dopage des tubes Tenax à 15, 32 et 202 mg.m^{-3} de cumène sont indiqués mais les conditions des essais réalisés sont pas détaillées.

Pour les prélèvements sur tube Chromosorb 106 (DFG Solvent mixtures method 6), le débit de prélèvement mentionné est de 5 mL.min^{-1} pour une durée conseillée de 40 minutes. Aucune information n'est indiquée sur le volume de claquage. Une limite de quantification de $0,70 \text{ mg.m}^{-3}$ en cumène est mentionnée pour un volume de prélèvement de 200 mL. Il n'est pas mentionné d'essais de dopage ni d'étude de l'efficacité de désorption.

Des essais de conservation de tubes d'adsorption Tenax TA sont cités pour le cumène. Des tubes ont été dopés et analysés à $t = 0$, $t = 5$ mois et $t = 11$ mois. La conservation a été réalisée à température ambiante. La récupération moyenne a été de 98,9 % à 5 mois avec un coefficient de variation de 1,8 % et de 97,2 % à 11 mois avec un coefficient de variation de 1,3 %. Aucune donnée sur la validation des tubes Chromosorb 106 n'est disponible.

Pour l'ensemble des protocoles, les conditions de désorption thermique et les paramètres analytiques cités dans les documents restent généralistes à l'analyse de COV et non spécifiques au cumène. Les incertitudes relatives au cumène ne sont pas documentées.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques au cumène, la méthode n°2 ne peut pas être évaluée et est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement passif sur tube adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou MS

Les données disponibles pour la méthode n°3 ont été obtenues à partir de trois protocoles : NF EN ISO 16017-2, HSE MDHS 80 et HSE MDHS 104.

La méthode consiste en un prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant d'une désorption thermique puis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection par ionisation de flamme (GC/FID) ou spectrométrie de masse (GC/MS).

Les protocoles sont génériques à la mesure des COV et regroupent des informations identiques, sans aucune donnée spécifique au cumène à l'exception de débits d'échantillonnage et d'essais de conservation à température ambiante de tubes dopés.

Les adsorbants mentionnés dans ces protocoles sont le Tenax TA, le Chromosorb 106 et le Porapak Q.

Les débits d'échantillonnage sont respectivement : 0,46 cm³.min⁻¹ pour le Tenax TA (débit calculé théorique) ; 0,46 cm³.min⁻¹ pour le Chromosorb 106 (débit calculé théorique) ; 0,51 cm³.min⁻¹ pour le Porapak Q (débit calculé à partir du volume de claquage dynamique).

Des essais de conservation des tubes d'adsorption Tenax TA ont été réalisés pour le cumène. Des tubes ont été dopés et analysés à t = 0, t = 5 mois et t = 11 mois. La conservation a été réalisée à température ambiante. La récupération moyenne a été de 98,9 % à 5 mois avec un coefficient de variation de 1,8 % et de 97,2 % à 11 mois avec un coefficient de variation de 1,3 %. Aucune donnée sur la validation des tubes Chromosorb 106 et Porapak Q n'est disponible.

La norme NF EN ISO 16017-2 recommande une durée de prélèvement de 8 heures. Pour le protocole HSE MDHS 80, il est indiqué une durée de prélèvement de 30 minutes à 8 heures. Seul le protocole HSE MDHS 104 indique la possibilité de prélèvement sur une durée de 15 minutes, sans toutefois apporter de données quant à la stabilité du débit de diffusion sur une telle durée.

Les conditions de désorption thermique et les paramètres analytiques citées dans les 3 documents restent généralistes à l'analyse de COV et non spécifiques au cumène.

Aucune information n'est disponible sur des critères essentiels de la démarche d'évaluation des méthodes de mesure pour les méthodes reposant sur des prélèvements passifs (Anses, 2020a). La stabilité du débit, l'étude du phénomène de rétrodiffusion, l'efficacité de désorption, le domaine de validation et les incertitudes ne sont pas disponibles.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques au cumène, la méthode n°3 ne peut pas être évaluée et est donc classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme. A noter que pour la VLCT-15min, se rajoute un manque de données sur la stabilité du débit de diffusion sur 15 minutes.

4.5.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID

La méthode n°4 est décrite par trois protocoles HSE MDHS 88, ISO 16200-2 et IRSST 159-1. Elle consiste en un prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant (Dräger ORSA-5, 3M 3500/20, SKC 575-002, Radiello ou Assay Technology) suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection par ionisation de flamme (GC/FID) ou spectrométrie de masse (GC/MS).

Il s'agit de protocoles génériques sans aucune donnée spécifique au cumène à l'exception de débits d'échantillonnage :

- Dräger ORSA-5 : 5,08 cm³.min⁻¹ (débit calculé théorique) ;
- 3M 3500/20 : 24,5 cm³.min⁻¹ (débit expérimental, validation partielle) ;

- SKC 575-002 : 12,8 cm³.min⁻¹ (débit expérimental, validation partielle) ;
- Assay Technology : 4,87 cm³.min⁻¹ (débit calculé théorique) ;
- Radiello 58 cm³.min⁻¹ (débit expérimental, validation complète).

Le protocole HSE MDHS 88 précise que la durée minimale de prélèvement pour les échantillonneurs est de 5 à 10 minutes, mais qu'une durée de 30 minutes est habituellement la plus courte durée mise en œuvre dans les études de validation.

La norme ISO 16200-2 recommande une durée de prélèvement de 8 heures, pouvant être abaissée à 30 minutes. Le protocole IRSST 159-1 ne précise aucune durée de prélèvement. Pour le protocole IRSST 159-1, quelques données complémentaires sont disponibles notamment via le guide d'utilisation des dosimètres passifs 3M de l'IRSST. La capacité des dosimètres est donnée (25 mg) avec la durée d'échantillonnage pour laquelle la saturation est observée : 34,6 heures pour une concentration de cumène de 246 mg.m⁻³. Une limite de quantification de 86 µg est indiquée. Aucune information n'est toutefois disponible sur les méthodes de détermination de ces données.

Le solvant utilisé pour la désorption n'est pas indiqué. Il est spécifié que le disulfure de carbone est communément utilisé dans les protocoles génériques.

Aucune information n'est disponible sur des critères essentiels de la démarche d'évaluation des méthodes de mesure pour les méthodes reposant sur des prélèvements passifs (Anses, 2020a). La stabilité du débit, l'étude du phénomène de rétrodiffusion, l'efficacité de désorption, le domaine de validation et les incertitudes ne sont pas disponibles.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques au cumène, la méthode n°4 ne peut pas être évaluée et est donc classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme. A noter que pour la VLCT-15min, se rajoute un manque de données sur la stabilité du débit de diffusion sur 15 min.

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

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du cumène dans l'air des lieux de travail, la méthode n°2 (NF ISO 16017-1 (2001), EPA-TO1 (1984) et EPA TO17(1999)) et la méthode n°3 (NF EN ISO 16017-2(2003)) s'appliquent également à l'air intérieur (méthode n°2 (NF ISO 16017-1(2001)) et 3). Une autre méthode pour la mesure du cumène dans l'air ambiant a également été recensée (EPA TO 15(1999)). Cette dernière met en œuvre un prélèvement actif par canister suivi d'une analyse par GC/MS.

Ces différents protocoles sont génériques aux COV. Quelques données spécifiques au cumène sont fournies dans ces protocoles et sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

Aucune information sur la plage de concentration sur laquelle ces méthodes peuvent être mises en œuvre dans l'air intérieur n'est disponible.

Tableau 28 : Principales caractéristiques des méthodes de mesure du cumène applicables à l'air intérieur

Méthode			Limite de détection	Commentaires
N°	Descriptif	Protocole		
2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/MS	EPA TO1 (1984)	NR	Volume de rétention sur Tenax : 440 L.g ⁻¹ à 38°C
		EPA TO17 (1999)	NR	Volume de claquage > 5 L, à des concentrations de traces dans l'air zéro humidifié et pour des humidités relatives de 20%, 65% et 90% 25°C. Adsorbants possibles : Carbopack™ C/B, Tenax (SSV ¹⁰ 480 L) ou combinaison des Tubes 1 (30 mm Tenax®GR plus 25 mm de Carbopack™ B), tubes 2 (35 mm Carbopack™ B plus 10 mm of Carbosieve™ SIII ou Carboxen™1000) ou tubes 3 (13 mm Carbopack™ C, 25 mm Carbopack™ B plus 13 mm de Carbosieve™ SIII ou Carboxen™ 1000).
		NF EN ISO 16017-1 (2001)	Cf. § 4.5.2.2	
3	Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	NF EN ISO 16017-2 (2003)	Cf. § 4.5.2.3	
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse par GC/MS	EPA TO15 (1999)	NR	Rapport m/z des ions utilisés pour la quantification : Ion primaire : 105 Ion secondaire : 120.

4.6 Conclusions et recommandations

Quatre méthodes de mesures du cumène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID ou GC/MS
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS
- méthode n°3 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID

¹⁰ SSV : Volume d'échantillonnage de sécurité (safe sampling volume) correspondant à 50% du volume de rétention ou 70% du volume de claquage (EPA TO 17)

- méthode n°4 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID

La méthode n°1, décrite par 11 protocoles, présente des données de validation complètes satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482. Elle permet de couvrir le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures et le domaine de 0,1 à 2*VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes, avec un tube de charbon actif de petite ou grande capacité. L'influence des interférents et des conditions environnementales est mentionnée mais non étudiée.

La méthode n°1 est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Les méthodes n°2, 3 et 4 sont classées en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme en raison de l'absence de données de validation disponibles dans les protocoles décrivant ces méthodes.

Le groupe de travail recommande donc pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme du cumène la mise en œuvre de la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, une désorption solvant et une analyse par GC/FID ou GC/MS. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS₂ utilisé pour la désorption dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

Tableau 29 : Méthodes recommandées pour la mesure du cumène dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire		Classement pour le suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixtures method 1 (2013) INRS MétroPol M 267 (2019) NF ISO 16200-1 (2001) NIOSH 1501 (2003) NF X43-267 (2014) IRSST MA-369 (2012) OSHA PV2137 (2004) IRSST 159-1 (1990) DFG solvent mixtures method 2 (2013) IFA 7733 (2005) DFG solvent mixtures method 2 (1997)		1B	
En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes					

4.7 Bibliographie

Anses (2020a) - Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Mars/Avril 2020.

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

AFNOR NF X43-267 (2014), Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant, Juin 2014.

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

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

AFNOR NF EN ISO 16017-2 (2003) – Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : Echantillonnage par diffusion, mars 2003, 39 p.

DFG Solvent mixtures method 1 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2127- 2138. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix001e1816>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 2 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2139- 2155. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix002e1816>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 2 (1997). In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), 2002, Vol.6, p137 – 150 (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix002e0006b>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 5 (1997). In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), p177 – 199 (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix005e0006e>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 6 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2181- 2196

(<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix006e1816>, consulté le 07/07/20)

EPA TO1 (1984) - Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air, EPA-600/4-89-017 – Method TO-1 : Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air using tenax ® adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 1,0, April 1984. U.S. Environmental Protection Agency. 34p. (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-1.pdf>, consulté le 07/07/20)

EPA TO-15 (1999) : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition - Compendium Method TO-15 - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), EPA/625/R-96/010b , January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 67p (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>, consulté le 07/07/20)

EPA TO-17 (1999) : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, EPA/625/R-96/010b, January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 53p (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, consulté le 07/07/20)

HSE MDHS 72 (1993), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, consulté le 07/07/20).

HSE MDHS 80 (1995), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, consulté le 07/07/20).

HSE MDHS 88 (1997), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography, 20 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, consulté le 07/07/2020).

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 24 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 07/07/2020)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>, consulté le 07/07/20) .

INRS MétroPol M 267 (2019) - Cumène – 3 pages. (https://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_267-1/FicheMetropol-METROPOL_267.pdf, consulté le 07/07/20) + données de validation Cumène – 3 pages

(https://www.inrs.fr/dms/metropol/DonneesValidationMetropol/Validation_81-1/MetroPol-Donnees-Validations-Validation_81.pdf, consulté le 07/07/20)

IFA 7733 (2005) - - IFA-Arbeitsmappe – Kennzahl 7733 – Kohlenwasserstoffe, aromatisch – Lieferung : IV/05- 8 pages

IRSST (2012) – Méthodes de laboratoire - Dosage de composés organiques volatils dans l'air par spectrométrie de masse – Méthode analytique 369. IRSST Montréal. 20p. (<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-369-fr.pdf>, consulté le 07/07/20).

IRSST (1990) - IRSST. "Analyse du cumène dans l'air". Méthode 159-1. Méthodes analytiques. Montréal: IRSST, 1990. (<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/734>, consulté le 07/07/20).

ISO 16200-2 (2000), Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion, Juin 2000, 34 p.

NIOSH 1501 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 1501, Issue 3, dated 15 March 2003: Hydrocarbons, aromatic (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1501.pdf>, consulté le 07/07/20).

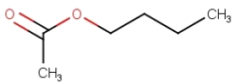
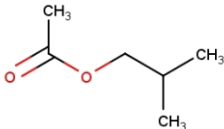
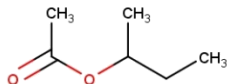
OSHA PV137 (2004) - OSHA Sampling and analytical methods – Cumene – Method no PV2137. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/partial/pv2137/pv2137.html>, consulté le 07/07/20)

5 Acétates de butyle (sec, iso, n)

5.1 Informations générales

5.1.1 Identification des substances

Tableau 30 : Identification des acétates de n-butyle, isobutyle et sec-butyle

Nom (IUPAC)	Éthanoate de butyle	Ethanoate de 2-méthylpropyle	acétate de 1-méthylpropyle
Synonymes	Acétate de n-butyle, Acétate de butyle, Acétate de 1-butyle Anglais : butyl acetate, N-butyl acetate, Acetic acid n-butyl ester, n-Butyl ethanoate	Acétate d'isobutyle, Acétate de 2-méthylpropyle Anglais : 2-methylpropyl acetate, Isobutyl acetate, Isobutyl ethanoate	Acétate de sec-butyle, acétate de butan-2-yle, acétate de butyle secondaire, ester sec-butylique de l'acide acétique Anglais : sec-butyl acetate, 1-Methylpropyl acetate, 1-Methylpropyl ethanoate, 2-Butyl acetate
N° CAS	123-86-4	110-19-0	105-46-4
N°CE (EINECS ou ELINCS)	203-300-1	203-745-1	204-658-1
Formule brute	$C_6H_{12}O_2$		
Formule développée semi-	$CH_3COO(CH_2)_3CH_3$	$CH_3COOCH_2CH(CH_3)_2$	$CH_3COOCH(CH_3)CH_2CH_3$
Formule développée			
Famille chimique	Ester		
Source : Echa : https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.236 ; https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.406 ; https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.001			

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 31 : Propriétés physico-chimiques des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle.

	Acétate de n-butyle	Acétate d'isobutyle	Acétate de sec-butyle
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore, odeur fruitée		
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	116,16		
Point d'ébullition (°C)	126	117	112
Point de fusion (°C)	-77,9	-99	-99
Densité relative (eau=1)	0,88	0,87	0,87
Densité de vapeur par rapport à l'air	4	4	4
Tension de vapeur (Pa)	1,16.10 ³ à 20°C	1,73 à 2,13.10 ³ à 20°C	1,3 à 2,3.10 ³ à 20°C
Solubilité (g.L ⁻¹)	Peu soluble dans l'eau : 14 à 20 °C, 5 à 25 °C Soluble dans de nombreux solvants organiques (alcools, cétones, esters, hydrocarbures...)	Peu soluble dans l'eau (6 à 7 à 20°C) et soluble dans la plupart des solvants organiques (éthanol, éthers, cétones,...) Miscible avec l'éthanol, l'éther et le méthanol ; soluble dans l'acétone ; légèrement soluble dans le tétrachlorure de carbone	Miscible avec l'alcool et l'éther Soluble dans l'éthanol, l'éther éthylique ; légèrement soluble dans le tétrachlorure de carbone Dans l'eau : 8 à 20 °C
Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow)	1,78	1,78	1,72
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3 kPa	1 ppm = 4,83 mg.m ⁻³		
Sources	INRS base de données solvant : https://www.inrs.fr/publications/bd/doc/solvant.html?refINRS=SOLVANT_123-86-4 Pubchem : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyl-acetate , consultés le 07/12/20	INRS base de données solvant : https://www.inrs.fr/publications/bd/doc/solvant.html?refINRS=SOLVANT_110-19-0 , consulté le 07/12/20 Pubchem : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isobutyl-acetate , consultés le 07/12/20	Pubchem. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sec-butyl-acetate , consulté le 07/12/20

5.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, l'acétate de n-butyle appartient à la catégorie des liquides et vapeurs inflammables et peut provoquer somnolence ou vertiges, l'acétate d'isobutyle et de sec-butyle appartiennent à la catégorie des liquides et vapeurs très inflammables. L'exposition répétée à ces 3 substances peut également provoquer un dessèchement ou des gerçures de la peau.

Tableau 32 : Classification des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle

Substance	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Acétate de n-butyle	CLP 00	Liquides inflammables, catégorie 3 Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique, catégorie 3: effets narcotiques	H226 – Liquide et vapeurs inflammables H336 – Peut provoquer somnolence ou vertiges EUH066 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau	Attention	
Acétate d'isobutyle Acétate de sec-butyle		Liquides inflammables, catégorie 2	H225 - Liquide et vapeurs très inflammables EUH066 – L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau		Danger

source : ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/56478>;
<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/substance/external/100.003.406>;
<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/120101>, consulté le 19/01/2021

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

Les acétates de n-butyle et d'isobutyle font l'objet de dossiers d'enregistrement au titre du règlement REACH et l'acétate de sec-butyle est une substance préenregistrée et listée dans l'inventaire de l'Echa des substances susceptibles de répondre au critère de l'annexe III du règlement Reach, c'est-à-dire les substances susceptibles de répondre aux critères de cancérogénicité, de mutagénicité ou de toxicité pour la reproduction des catégories 1A ou 1B (Cf. Tableau 33).

Tableau 33 : Données d'enregistrement – Règlement (CE) n°1907/2006 dit Règlement REACH pour les acétates de n-butyle, isobutyle et sec-butyle.

Substance	Règlement (CE) n°1907/2006 (règlement REACH)
Acétate de n-butyle	Enregistrée 100 000 – 1 000 000 t/an
Acétate d'isobutyle	Enregistrée 10 000 – 100 000 t/an
Acétate de sec-butyle	Annexe III : 1 – 10 t/an Substances réputées susceptibles de répondre aux critères de cancérogénicité, de mutagénicité ou de toxicité pour la reproduction des catégories 1A ou 1B. Pré-enregistrée
Sources : ECHA : https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.236 ; https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.406 ; https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.001 consulté le 07/12/2020	

Directive Seveso III :

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

(source : ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/56478>;
<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/substance/external/100.003.406>;
<https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/120101>, consulté le 19/01/2021 ,
consulté le 10/12/2020)

5.3 Utilisations et situations d'exposition

Acétate de n-butyle :

L'acétate de n-butyle est utilisé comme :

- diluant pour peintures, laques, vernis, encres d'imprimerie et colles,
- solvant d'extraction dans l'industrie pharmaceutique,
- fabrication de cuirs artificiels, films photographiques, plastiques,
- arômes et parfums pour l'industrie alimentaire,
- cosmétiques (dissolvant pour vernis à ongles) ...

Cette substance est également utilisée :

- dans les produits de revêtement, mastics, plâtres, pâte à modeler, produits chimiques de laboratoire, produits de lavage et de nettoyage et biocides (par exemple, désinfectants, produits de lutte contre les parasites) ;

- dans les domaines suivants : construction, services de santé et recherche et développement scientifiques ;
- pour la fabrication de machines et véhicules, produits en plastique, produits métalliques manufacturés et meubles.

(Source : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.236>)

Acétate d'isobutyle

L'acétate d'isobutyle est un solvant utilisé dans l'industrie des peintures, des laques et vernis, des encres d'imprimerie, des colles.... Il est également utilisé en synthèse organique et dans le secteur de la parfumerie (INRS FT124).

Cette substance est également utilisée :

- dans les produits de revêtement, mastics, plâtres, pâte à modeler, biocides (par exemple, désinfectants, produits de lutte contre les parasites), produits de lavage et de nettoyage et produits chimiques de laboratoire ;
- dans les domaines suivants : impression et reproduction de supports enregistrés, services de santé et recherche et développement scientifiques.
- pour la fabrication de textile, cuir ou fourrure.

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.406>)

Acétate de sec-butyle

L'acétate de sec-butyle est un solvant utilisé pour les vernis nitrocellulosiques, les diluants, les vernis à ongles, les finitions du cuir.

Cette substance est utilisée dans les domaines suivants : adhésif, nettoyage-lavage, pharmaceutique, additif alimentaire, arômes, industrie automobile, fabrication de machines, peinture, propulsion d'aérosol.

(source pubchem : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7758#section=Uses> consulté le 01/12/2020)

5.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

5.4.1 VLEP françaises

Les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle disposent de VLEP indicatives non réglementaires suivantes établies par circulaires du Ministère chargé du travail. Ces valeurs sont précisées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 34 : VLEP établies pour les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle

	VLEP-8h (mg.m ⁻³)	VLCT-15min (mg.m ⁻³)	Circulaire du Ministère chargé du travail
Acétate de n-butyle	710	940	21 mars 1983
Acétate d'isobutyle			
Acétate de sec-butyle	950	Non établie	13 mai 1987

5.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit pour les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle, en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, les VLEP indicatives suivantes :

- VLEP-8h = 241 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 723 mg.m⁻³

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

5.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 35 présente les méthodes et protocoles de mesure des acétates de butyle dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur ou ambiant recensés.

Parmi les méthodes recensées pour la mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air des lieux de travail, deux d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur (méthodes 3 et 5).

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes pour l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 5.5.2. Les caractéristiques des méthodes de mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 5.5.3.

Le Tableau 36 précise le détail des méthodes de mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air des lieux de travail. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 5.

Tableau 35 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/ambiant

Méthode		Protocoles	
N°	Description	Air des lieux de travail	Air intérieur / Air ambiant
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009 (2007) NIOSH 1450 (2003) HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001) NF X 43-267 (2014) INSST MTA/MA-023/A92 (1992) INRS MétroPol M 54 (2017) IRSST 274-1 (non daté) IRSST 249-1 (1990) IRSST-77-1 (1990) IRSST MA-369 (2012) DFG solvent mixtures method 1 (1997) DFG solvent mixtures method 1 (2013) DFG solvent mixtures method 2 (1997) DFG solvent mixtures method 2 (2013) IFA 7322 (2009)	/
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4 (1997)	/
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-1 (2001)	
		HSE MDH 72 (1993) DFG Solvent mixtures method 5 (1997) HSE MDHS 104 (2016) DFG Solvent mixtures method 6 (2013)	EPA TO17
4	Prélèvement passif sur badge charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009 (2007) IRSST 274-1 (?) IRSST 249-1 (1990) INRS MétroPol M 351 (2017) HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000) OSHA (1998)	/
5	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	NF EN ISO 16017-2 (2003)	
		HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016)	/

Tableau 36 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure des acétates de n-, iso- et sec-butyle dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles			
N°	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009	Tube de charbon actif (100/50)	CS ₂	GC/FID
		NIOSH 1450 (HSE MDHS 96) (NF ISO 16200-1)			
		NF X 43-267			
		INSST MTA/MA-023/A92			
		INRS MétroPol M 54			
		IRSST 274-1 IRSST 249-1 IRSST-77-1		NR	
		IRSST MA-369		CS ₂	GC/MS
		DFG solvent mixtures method 1 (1997)		CS ₂	GC/FID, double colonne capillaire
		DFG solvent mixtures method 1 (2013)			
		DFG solvent mixtures method 2 (1997)		Tube de charbon actif (300/700)	diéthyléther
		DFG solvent mixtures method 2 (2013)	CH ₂ Cl ₂ / CS ₂ / CH ₃ OH		GC/FID, double colonne capillaire
		IFA 7322			
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par Head-space GC/FID	DFG solvent mixtures method 4	Tube de charbon actif (700/300)	Diméthylacétamide ou alcool benzyle	GC/FID
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	HSE MDHS 72	Tenax TA ou Chromosorb 106	thermique	GC/FID
		DFG Solvent mixtures method 5			
		HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-1			
		DFG Solvent mixtures method 6	Chromosorb 106	GC/FID et MS	
4	Prélèvement passif sur badge charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009	SKC 575-002 3M 3520 Organic Vapor Monitors (OVM)	CS ₂	GC/FID
		IRSST 274-1 IRSST 249-1	3M 3500 OVM	NR	
		INRS MétroPol M 351	Gabie	CS ₂	
		HSE MDHS 88 OSHA (1998)*	Dräger Orsa-5 3M 3520 SKC 575-001	CS ₂ ou autre solvant (dichlorométhane,	
		ISO 16200-2	Dräger Orsa-5	ane,	

Méthode		Protocoles			
N°	Description	Référence	Support	Désorption	Analyse
		OSHA (1998)*	3M SKC Radiello Assay technologie	méthanol, etc.)	
5	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	HSE MDHS 80	Tenax TA	thermique	GC/FID
		HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-2	Tenax TA ou Chromosorb 106		GC/FID

**Le protocole OSHA (1998) n'est pas un protocole de mesure d'une substance ou d'une famille de substances, mais il s'agit d'un protocole d'évaluation des badges passifs SKC 575-001 comportant des informations complémentaires relatives à l'acétate de n-butyle.*

On peut également citer le protocole NIOSH 2549 (1996) évalué partiellement et associé à la méthode n°3 qui concerne le screening de composés organiques volatils (COV) sur tube multi-adsorbant Carboxen 1003 extraits par désorption thermique. Ce protocole mentionne l'acétate de butyle mais ne fournit que ses propriétés chimiques et les ions m/z caractéristiques.

5.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

Le tableau suivant présente le classement des méthodes recensées et évaluées pour la mesure des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle dans l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h (241 mg.m⁻³) et de la VLCT-15min (723 mg.m⁻³) pour les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2 * VLEP-8h : 24,1 - 482 mg.m⁻³;
- 0,1 à 2 * VLCT-15min : 72,3 - 1446 mg.m⁻³.

Compte tenu de la pression de vapeur des acétates de butyle, ces 3 substances sont préférentiellement présentes sous forme gazeuse dans l'air.

Tableau 37 : Classement des méthodes de mesure des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
1	Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50) Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	OSHA 1009 NIOSH 1450 IRSST MA-369 INSST MTA/MA-023/A92 HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1, NF X 43-267, INRS MétroPol M 54, IRSST 274-1, IRSST 249-1, IRSST-77-1, DFG solvent mixtures method 1		1A	
	Prélèvement actif sur tube charbon actif (300/700) Désorption éther diéthylique ou mélange CH ₂ Cl ₂ / CS ₂ / CH ₃ OH Analyse par GC/FID	DFG solvent mixtures method 2 (1997 et 2013) IFA 7322			
2	Prélèvement actif sur tube charbon actif (700/300) Désorption CS ₂ Analyse head-space par GC/FID	DFG solvent mixtures method 4		2	
3	Prélèvement actif sur tube Tenax TA ou Chromosorb 106 Désorption thermique Analyse par GC/FID ou GC/MS	HSE MDH 72 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-1 DFG Solvent mixtures method 5 DFG Solvent mixtures method 6		3	
4	Prélèvement passif sur badge charbon actif (SKC575-002 ou 3M 3520) Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	OSHA 1009 ⁽¹⁾	1B		1B ⁽²⁾
5	Prélèvement passif sur tube Tenax TA ou Chromosorb 106 Désorption thermique Analyse par GC/FID	HSE MDHS 80 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-2	3*		3

En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes.
⁽¹⁾ les données disponibles dans les autres protocoles recensés (OSHA (1998), Métropol-351, IRSST 249-1, IRSST 279-1 et HSE MDHS 88) mettant en œuvre des supports diffusifs différents ne permettent pas d'évaluer la méthode (Cf. § 5.5.2.4).
⁽²⁾ Pour l'acétate de sec-butyle : prélèvement uniquement sur badge 3M 3520.

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min fixées par la Directive UE 2019/1831. La méthode n° 5 n'est pas représentée car les données de validation essentielles ne sont pas disponibles.

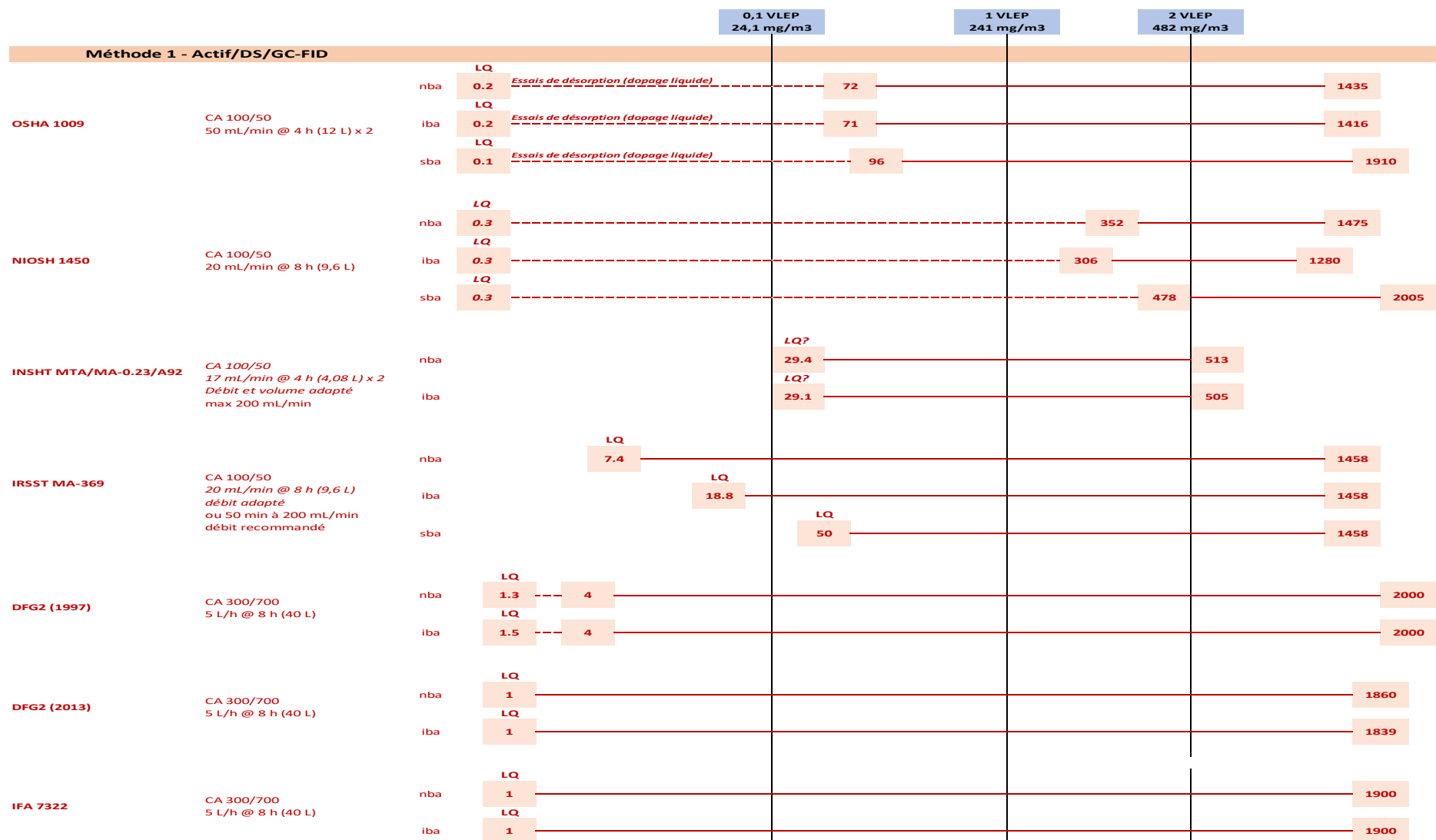


Figure 7 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°1 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

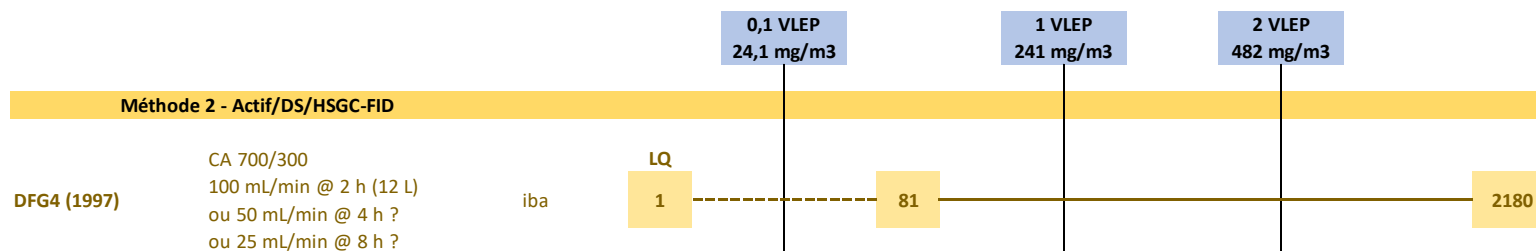


Figure 8 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode n°2 pour la mesure de l'acétate d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

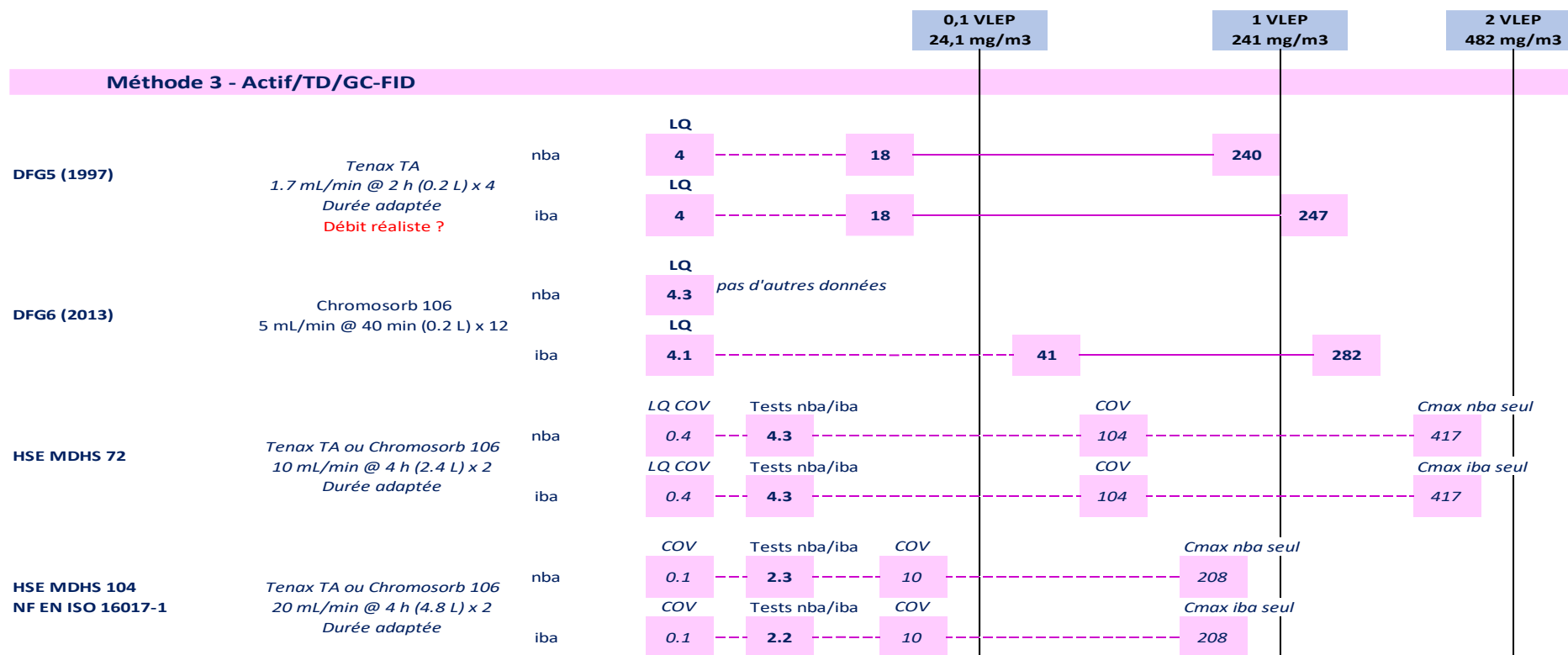


Figure 9 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°3 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

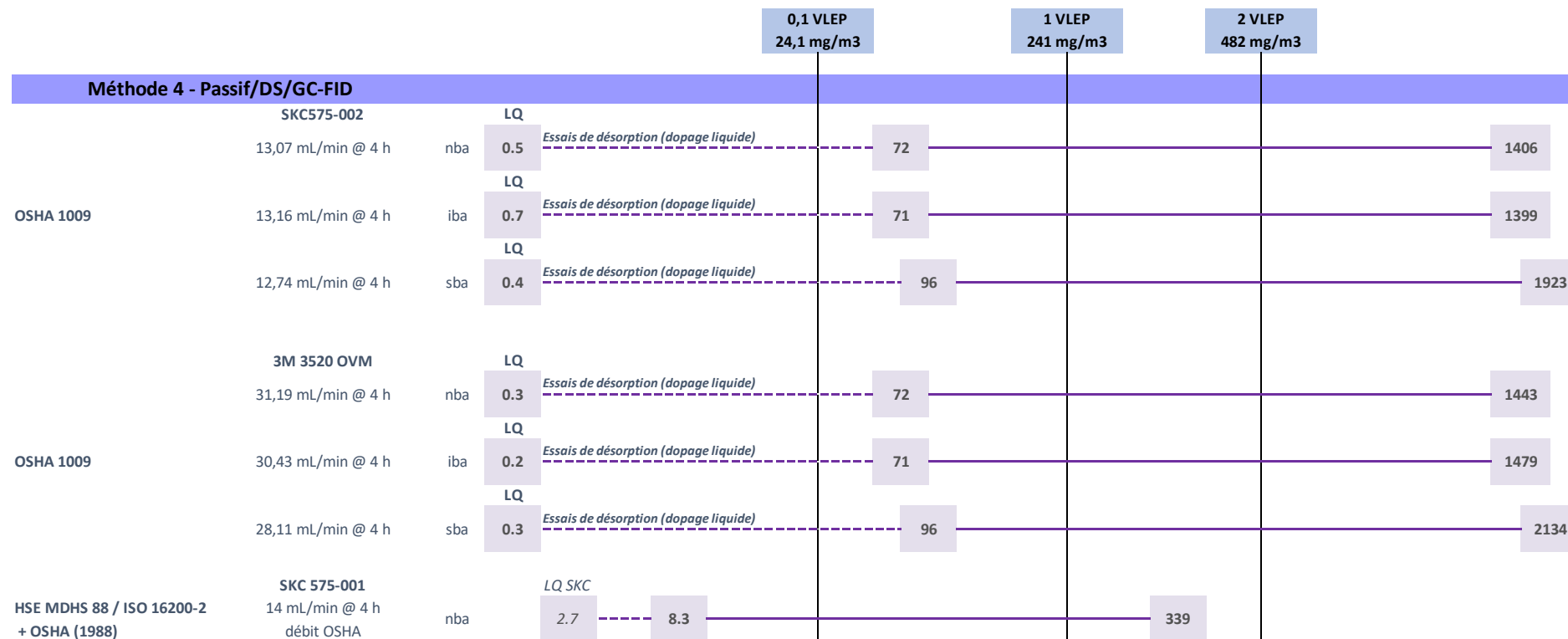


Figure 10 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°4 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

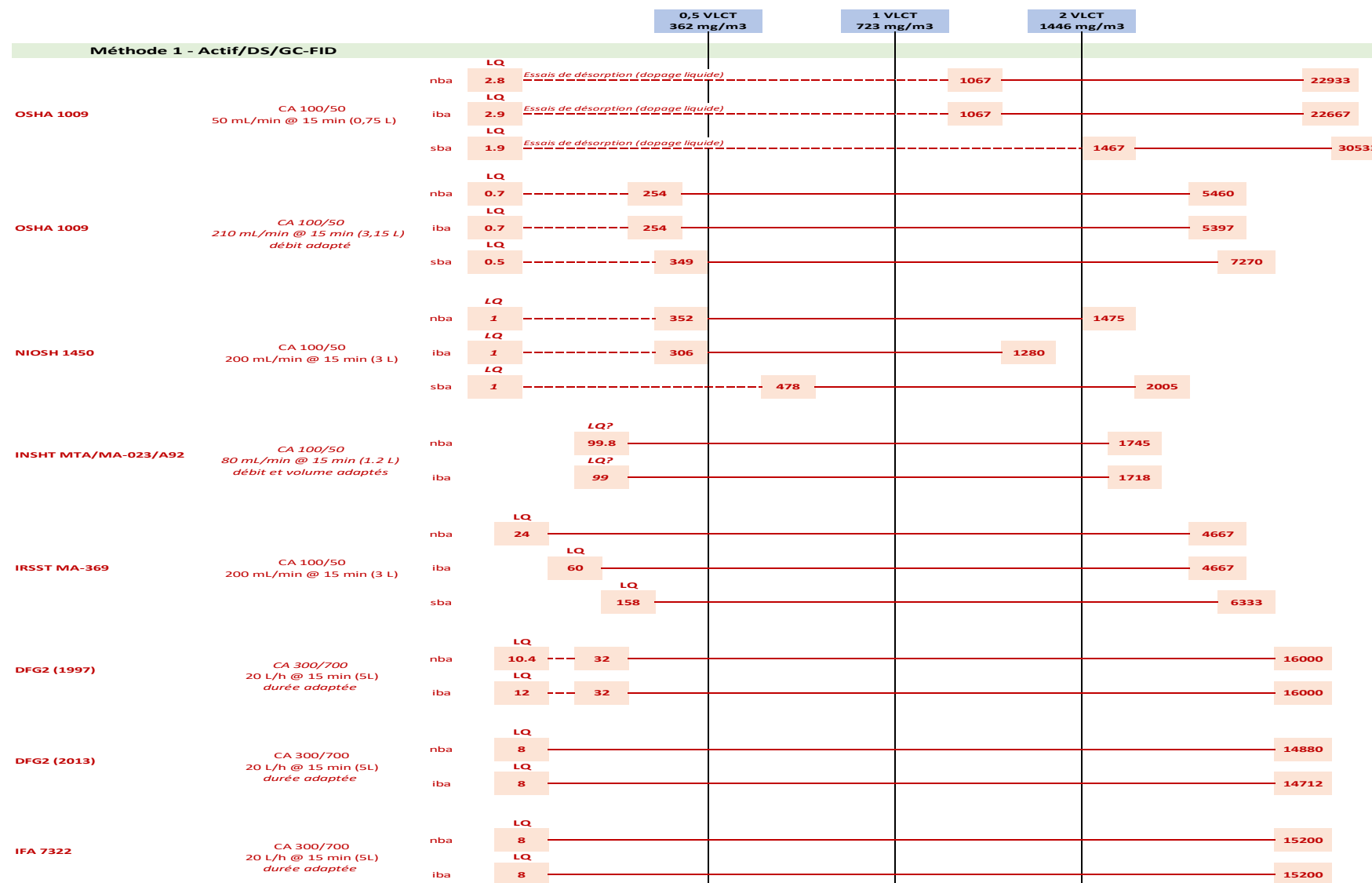


Figure 11 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°1 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d’isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min

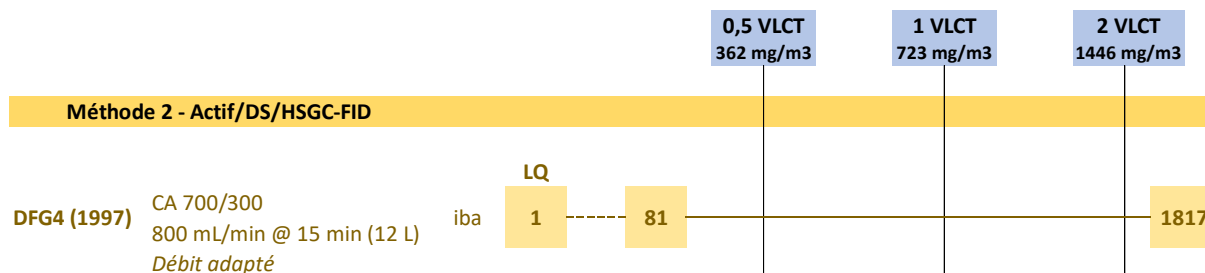


Figure 12 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode n°2 pour la mesure de l'acétate d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min

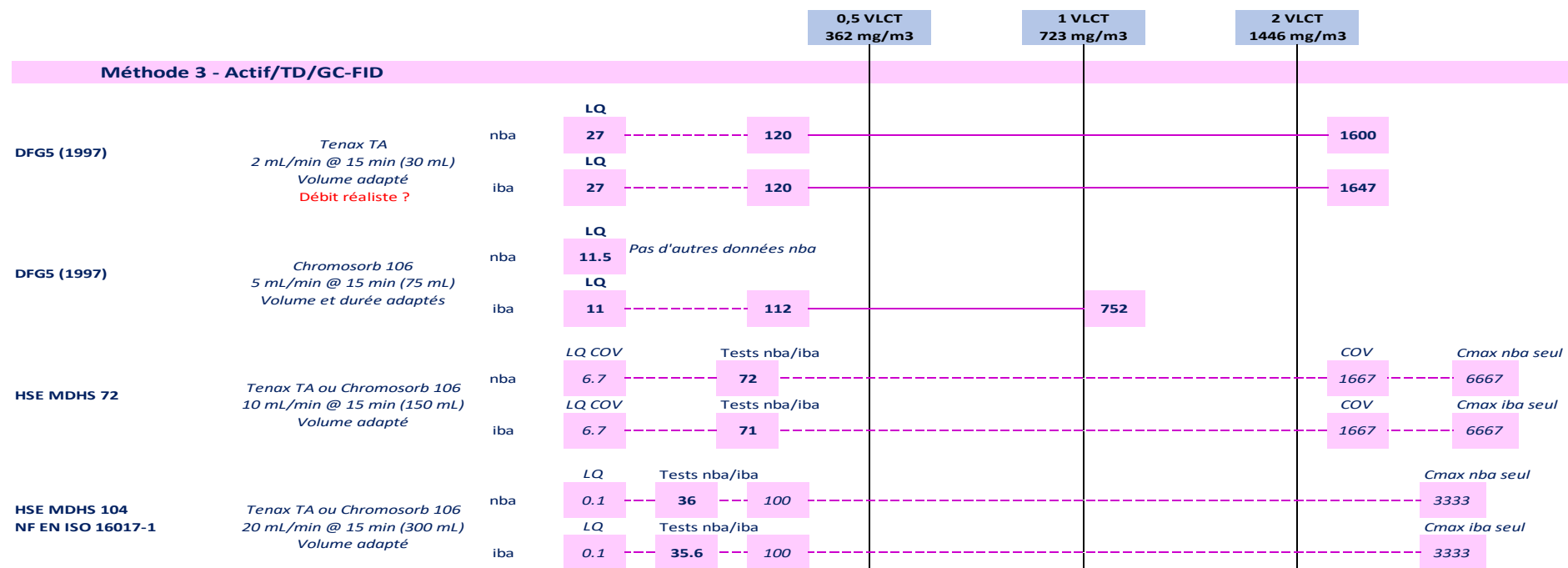


Figure 13 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°3 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min

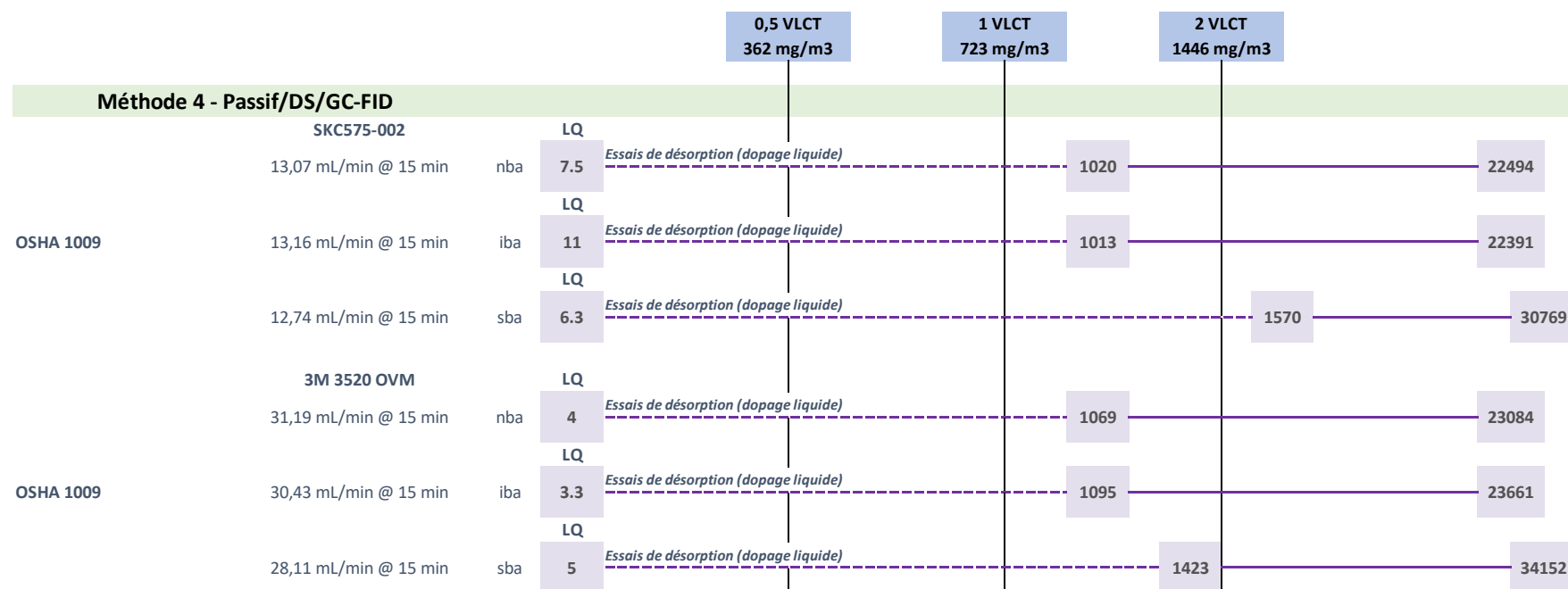


Figure 14 : Domaine de validité et limite de quantification des différents protocoles de la méthode n°4 pour la mesure des acétates de n-butyle (NBA), d'isobutyle (IBA) et de sec-butyle (SBA) comparés au domaine 0,5 à 2 fois la VLCT-15min

5.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID

Cette méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube de charbon actif suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par GC/FID.

La méthode n°1 est décrite par seize protocoles :

- 3 protocoles couvrant la mesure de l'acétate de n-butyle (NBA), de l'acétate d'isobutyle (IBA) et de l'acétate de sec-butyle (SBA) : OSHA 1009, NIOSH 1450 et IRSST-MA-369 ;
- 4 protocoles couvrant la mesure de NBA et IBA mais pas de SBA : INSST MTA/MA-023/A92, DFG solvant mixtures method 1 (2013) (abr. DFG1 (2013)), DFG solvant mixtures method 2 (2013) (abr. DFG2 (2013)), IFA 7322;
- 5 protocoles couvrant chacun spécifiquement un acétate : NBA (IRSST 77-1), IBA (IRSST 249-1, INRS MétroPol-54 et DFG solvant mixtures method 2 (1997) (abr. DFG2 (1997)) ou SBA (IRSST 274-1) ;
- 4 protocoles génériques aux COV sans aucune donnée spécifique aux acétates de butyles : DFG solvant mixtures method 1 (1997) (abr. DFG1 (1997)), NF X43-267, NF ISO 16200-1 et HSE MDHS 96. Les deux derniers renvoient vers le protocole NIOSH 1450 pour le prélèvement des acétates de butyle.

L'évaluation de la méthode est réalisée sur les 12 protocoles comportant des données relatives aux acétates de butyle.

La plupart des protocoles préconisent un prélèvement sur tube de charbon actif de petite capacité (100/50 mg, dit TCAN pour tube de charbon actif type NIOSH)) avec une désorption au disulfure de carbone (CS₂). Mais, trois protocoles (DFG2 de 1997 et de 2013, ainsi que IFA 7322) utilisent des tubes de charbon actif de plus grande capacité (300/700 mg, type B Dräger, dit TCA) avec une désorption à l'éther diéthylique (DFG2 de 1997) ou à l'aide d'un mélange ternaire dichlorométhane/CS₂/méthanol 60/35/5 (DFG22 de 2013 et IFA 7322). Ces trois protocoles se différencient également par l'emploi d'une double colonne capillaire de différentes phases apolaires et polaires pour couvrir l'analyse de différents COV en mélange.

Le protocole OSHA 1009 apparaît comme le plus complet au regard des données de validation.

L'ensemble des données recueillies pour chaque protocole est détaillé en Annexe 5.

Conditions de prélèvement :

Dans le tableau suivant sont synthétisées les recommandations en termes de débit, volume et durée de prélèvement pour les 9 protocoles utilisant le tube TCAN (100/50 mg). Les conditions de prélèvement des 3 acétates sont identiques au sein d'un même protocole.

Tableau 38 : Conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles sur tube TCAN (100/50 mg)

	OSHA 1009	NIOSH 1450	INSST MTA/MA-023/A92	IRSST-MA-369	IRSST 77-1 IRSST 249-1 IRSST 274-1	M-54	DFG1 (2013)
Acétates de butyle	NBA, IBA, SBA	NBA, IBA, SBA	NBA, IBA	NBA, IBA, SBA	NBA/IBA/SBA	IBA	NBA, IBA

Débit (L.min⁻¹)	0,05	0,01 – 0,2	Max 0,2	0,2	Max 0,2	0,05 – 0,1	0,05 – 0,2
Volume (L)*	12 / 0,75	1 à 10	2** (5) / 3	10 / 3	10 / 3	12 -24 / 0,75 – 1,5	max 25
Durée (min)	240 / 15	NP	240 / 15	50 / 15	50 / 15	240 / 15	480

NP : non préconisé par le protocole. *En italique, valeur déduite à partir des deux autres valeurs préconisées.*

*Pour le volume, le premier chiffre correspond au volume préconisé au regard de la VLEP-8h et le second concerne la VLCT-15min.

**Le volume préconisé de 2 L considère un volume de claquage de l'acétate de méthyle de 3,8 L étudié en mélange avec les autres esters dans le protocole. En considérant le volume de claquage déterminé pour IBA de 10,6 L (de 13 L pour NBA), un volume de prélèvement maximum de 5 L peut être retenu.

La durée de prélèvement n'est pas toujours préconisée dans les protocoles. Trois protocoles préconisent une durée de prélèvement de 240 minutes soit 4 heures pour le contrôle de la VLEP-8h. Les préconisations des protocoles canadiens de l'IRSST conduisent à une durée de prélèvement de 50 minutes qui peut être augmentée en diminuant le débit. Le protocole allemand DFG1 (2013) est le seul à stipuler qu'une durée de prélèvement de 8 heures peut être atteinte à condition de diminuer le débit à 0,05 L.min⁻¹. Le protocole NIOSH 1450 ne préconise aucune durée mais les plages de débits et de volumes de prélèvement recommandées permettent de couvrir des durées de 8 heures.

Pour le contrôle de la VLCT-15min, les conditions des différents protocoles permettent de réaliser un prélèvement sur cette durée.

L'utilisation d'un tube TCA de plus grande capacité permet d'utiliser des débits plus élevés jusqu'à 20 L.h⁻¹ soit 0,333 L.min⁻¹ et d'obtenir des volumes de prélèvement plus importants jusqu'à 40 L sans claquage. Les protocoles se basent sur une durée de 2 heures (120 min) mais le protocole DFG2 (1997) spécifie qu'un débit plus faible peut être utilisé, de l'ordre de 4 L.h⁻¹ (0,067 L.min⁻¹) pour couvrir 8 heures de prélèvement (Tableau 39).

Tableau 39 : Conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles sur tube TCA (300/700 mg)

	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA 7322
Acétates de butyle	IBA	NBA, IBA	NBA, IBA
Débit (L.h⁻¹)	4 – 20	20	20
Volume (L)*	24 - 40	40	40
Durée (min)	120 - 480	120	120

Domaine de validation pour le contrôle de la VLEP-8h :

Les protocoles IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA), IRSST 274-1 (SBA), INRS Metropol-54 et DFG1 (2013) ne comportent pas d'informations permettant de définir un domaine de validation propre aux acétates de butyle.

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

- OSHA 1009 : domaine établi pour 12 L d'air prélevé sur 4 heures à un débit de 50 mL.min⁻¹ à partir d'essais réalisés en atmosphères contrôlées. A noter que des essais de désorption par dopage liquide ont été menés au niveau de la limite de quantification située entre 0,1 et 0,2 mg.m⁻³ (< 0,01*VLEP-8h) :
 - NBA : 0,8 – 17,2 mg/tube (72 - 1435 mg.m⁻³ soit 0,3 à 6*VLEP-8h)
 - IBA : 0,8 – 17,0 mg/tube (71 - 1416 mg.m⁻³ soit 0,3 à 6*VLEP-8h)
 - SBA : 1,1 – 22,9 mg/tube (96 - 1910 mg.m⁻³ soit 0,4 à 8*VLEP-8h)
- NIOSH 1450 : domaine établi pour un volume de 10 L d'air prélevé sur 8 heures à un débit de 20 m L.min⁻¹ :
 - NBA : 3,5 – 14,8 mg/tube (352 - 1475 mg.m⁻³ soit 1,5 à 6*VLEP-8h)
 - IBA : 3,1 – 12,8 mg/tube (306 - 1280 mg.m⁻³ soit 1,3 à 5*VLEP-8h)
 - SBA : 4,8 – 20,1 mg/tube (478 - 2005 mg.m⁻³ soit 2 à 8*VLEP-8h)
- INSST MTA/MA-023/A92 : domaine établi en adaptant le volume initial de 2 L à 4,08 L d'air prélevé sur 4 heures à un débit de 17 mL.min⁻¹ :
 - NBA : 120 – 2095 µg/tube (29.4 - 513 mg.m⁻³ soit 0,12 à 2,1*VLEP-8h)
 - IBA : 119 – 2061 µg/tube (29.1 - 505 mg.m⁻³ soit 0,12 à 2,1*VLEP-8h)
- IRSST-MA-369 : domaine établi pour un volume de 10 L en adaptant le débit de prélèvement de 200 m L.min⁻¹ à 21 m L.min⁻¹ pour couvrir une durée de 8 heures :
 - NBA : 0,07 – 14 mg/tube (7,1 - 1400 mg.m⁻³ soit 0,03 à 6*VLEP-8h)
 - IBA : 0,18 – 14 mg/tube (18 - 1400 mg.m⁻³ soit 0,08 à 6*VLEP-8h)
 - SBA : 0,48 – 19 mg/tube (48 - 1900 mg.m⁻³ soit 0,2 à 8*VLEP-8h)
- DFG2 (1997) : domaine établi pour un volume de 40 L en adaptant le débit de prélèvement de 20 L.h⁻¹ à 5 L.h⁻¹ pour couvrir une durée de 8 heures :
 - NBA : 0,16 – 80 mg/tube (4 - 2000 mg.m⁻³ soit 0,02 à 8*VLEP-8h)
 - IBA : 0,16 – 80 mg/tube (4 - 2000 mg.m⁻³ soit 0,02 à 8*VLEP-8h)
- DFG2 (2013) : domaine établi en considérant les validations réalisées en atmosphère contrôlée pour un volume de 40 L en adaptant le débit de prélèvement de 20 L.h⁻¹ à 5 L.h⁻¹ pour couvrir une durée de 8 heures, ainsi que les essais de désorption par dopage liquide et le calcul d'incertitude élargie selon la norme NF EN 482 au niveau de la limite de quantification de 1 mg.m⁻³ (< 0,01*VLEP-8h) :
 - NBA : 0,04 – 74 mg/tube (1 - 1860 mg.m⁻³ soit < 0,01 à 8*VLEP-8h)
 - IBA : 0,04 – 74 mg/tube (1 - 1839 mg.m⁻³ soit < 0,01 à 8*VLEP-8h)
- IFA 7322 : domaine établi pour un volume de 40 L en adaptant le débit de prélèvement de 20 L.h⁻¹ à 5 L.h⁻¹ pour couvrir une durée de 8 heures :

- NBA : 0,04 – 76 mg/tube (1 - 1900 mg.m⁻³ soit 0,004 à 8*VLEP-8h)
- IBA : 0,04 – 76 mg/tube (1 - 1900 mg.m⁻³ soit 0,004 à 8*VLEP-8h)

Domaine de validation pour le contrôle de la VLCT-15min :

- OSHA 1009 : domaine établi pour une durée de prélèvement de 15 minutes en adaptant le débit de 50 m L.min⁻¹ à 210 m L.min⁻¹ et le volume de 0,75 à 3,15 L :
 - NBA : 0,8 – 17,2 mg/tube (254 - 5460 mg.m⁻³ soit 0,35 à 8*VLCT-15min)
 - IBA : 0,8 – 17,0 mg/tube (254 - 5397 mg.m⁻³ soit 0,35 à 7*VLCT-15min)
 - SBA : 1,1 – 22,9 mg/tube (349 - 7270 mg.m⁻³ soit 0,5 à 10*VLCT-15min)
- NIOSH 1450 : domaine établi pour un volume de 3 L d'air prélevé sur 15 minutes à un débit de 200 mL.min⁻¹ :
 - NBA : 3,5 – 14,8 mg/tube (352 - 1475 mg.m⁻³ soit 0,49 à 2*VLCT-15min)
 - IBA : 3,1 – 12,8 mg/tube (306 - 1280 mg.m⁻³ soit 0,42 à 1,8*VLCT-15min)
 - SBA : 4,8 – 20,1 mg/tube (478 - 2005 mg.m⁻³ soit 0,66 à 3*VLCT-15min)
- INSST MTA/MA-023/A92 : domaine établi pour une durée de prélèvement de 15 minutes en adaptant le débit à 80 mL.min⁻¹ et le volume à 1,2 L :
 - NBA : 120 – 2095 µg/tube (99,8 - 1745 mg.m⁻³ soit 0,14 à 2,4*VLCT-15min)
 - IBA : 119 – 2061 µg/tube (99 - 1718 mg.m⁻³ soit 0,14 à 2,4*VLCT-15min)
- IRSST-MA-369 : domaine établi pour une durée de prélèvement de 15 minutes en adaptant le volume à 3 L pour un débit de prélèvement de 200 mL.min⁻¹ :
 - NBA : 0,07 – 14 mg/tube (24 - 4667 mg.m⁻³ soit 0,03 à 6*VLCT-15min)
 - IBA : 0,18 – 14 mg/tube (60 - 4667 mg.m⁻³ soit 0,08 à 6*VLCT-15min)
 - SBA : 0,48 – 19 mg/tube (158 - 6333 mg.m⁻³ soit 0,2 à 9*VLCT-15min)
- DFG2 (1997) : domaine établi pour une durée de prélèvement de 15 minutes en adaptant le volume à 5 L pour un débit de prélèvement de 20 L.h⁻¹ :
 - NBA : 0,16 – 80 mg/tube (32 - 16000 mg.m⁻³ soit 0,04 à 22*VLCT-15min)
 - IBA : 0,16 – 80 mg/tube (32 - 16000 mg.m⁻³ soit 0,04 à 22*VLCT-15min)
- DFG2 (2013) : domaine établi pour une durée de prélèvement de 15 minutes en adaptant le volume à 5 L pour un débit de prélèvement de 20 L.h⁻¹ :
 - NBA : 18 – 74 mg/tube (3600 - 14880 mg.m⁻³ soit 5 à 20*VLCT-15min)
 - IBA : 18 – 74 mg/tube (3560 - 14712 mg.m⁻³ soit 5 à 20*VLCT-15min)
- IFA 7322 : domaine établi pour une durée de prélèvement de 15 minutes en adaptant le volume à 5 L pour un débit de prélèvement de 20 L.h⁻¹ :
 - NBA : 0,04 – 76 mg/tube (8 - 15200 mg.m⁻³ soit 0,01 à 21*VLCT-15min)
 - IBA : 0,04 – 76 mg/tube (8 - 15200 mg.m⁻³ soit 0,01 à 21*VLCT-15min)

Capacité / volume de claquage :

Les protocoles IRSST-MA-369, IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA), IRSST 274-1 (SBA), Metropol-54, DFG1 (2013) et IFA 7322 ne fournissent pas de données sur le volume de claquage ou sur la capacité du support.

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

- OSHA 1009 : Le volume de claquage a été déterminé dans des essais en atmosphères contrôlées à 1435 (NBA), 1416 (IBA) et 1910 mg.m⁻³ (SBA) à 23 °C et 80% HR :
 - NBA : 25 L (soit une capacité de 35,9 mg/tube)
 - IBA : 25,2 L (soit une capacité de 35,7 mg/tube)
 - SBA : 17,1 L (soit une capacité de 32,7 mg/tube)
- NIOSH 1450 : Le volume de claquage a été déterminé dans des essais en atmosphères contrôlées en air sec à 1420 mg.m⁻³ (NBA et IBA) et 1900 mg.m⁻³ (SBA) :
 - NBA : 20,5 L (capacité de 29,1 mg)
 - IBA : 21,5 L (capacité de 30,53 mg)
 - SBA : 16,5 L (capacité de 31,35 mg)
- INSST MTA/MA-023/A92 : Le volume de claquage a été déterminé dans des essais en atmosphère contrôlée à 1330 mg.m⁻³ (NBA) ou 1293 mg.m⁻³ (IBA) à 80% d'humidité relative. Il a également été déterminé à partir d'un mélange de 4 esters (NBA à 1259 mg.m⁻³, IBA à 1241 mg.m⁻³ avec les acétates de méthyle et d'éthyle) généré en atmosphère contrôlée à 80 % HR :
 - NBA : 25,5 L (soit capacité de 33,9 mg)
 - IBA : 20 L (soit capacité de 25,8 mg)
 - NBA en mélange : 12 L (soit une capacité de 15,1 mg)
 - IBA en mélange : 10,6 L (capacité de 13,1 mg)
- DFG2 (1997) – Tube TCA (300/700 mg) : Le protocole ne fournit pas de volume de claquage mais spécifie qu'aucun claquage n'a été observé pour IBA avec un volume de prélèvement de 40 L à une concentration de 4 fois la valeur limite (soit 3800 mg.m⁻³) à 80 % HR. Cela correspond à une capacité minimale du support de 152 mg.
- DFG2 (2013) - Tube TCA (300/700mg) : Le protocole ne fournit pas de volume de claquage mais spécifie qu'aucun claquage n'a été observé pour NBA et IBA avec un volume de prélèvement de 40 L à une concentration de 2 fois la valeur limite du protocole (soit 1900 mg.m⁻³) jusqu'à 75 % HR. Cela correspond à une capacité minimale du support de 76 mg.

Sur tube TCAN, les protocoles convergent pour indiquer un volume de claquage compris entre 20 et 25 L pour NBA et IBA, et autour de 16 L pour SBA. En mélange, le protocole INSST MTA/MA-023/A92 indique que le volume de claquage serait moitié plus faible pour NBA et IBA (SBA n'ayant pas été testé). Il conviendrait donc de ne pas dépasser un volume prélevé de 10 L, ce qui compte tenu de la capacité minimale de 13 mg observé correspond à une concentration maximale mesurable de 1300 mg.m⁻³, supérieure à 2*VLEP-8h. Le volume de

claquage en mélange n'est pas disponible pour SBA. En prenant en compte un facteur de sécurité de 50 % (facteur globalement observé pour NBA et IBA), on pourrait l'estimer à 8 L pour une capacité estimée de 15 mg, supérieure à 2*VLEP-8h.

Sur tube TCA (300/700 mg), le volume de claquage est supérieur au volume recommandé de 40 L.

Limite de quantification pour VLEP-8h :

Le protocole INRS MétroPol-54 ne fournit pas de limites de quantifications (LQ) pour les acétates de butyle.

Les autres protocoles indiquent les LQ suivantes :

- OSHA 1009 : les LQ sont déterminées comme étant les quantités minimales observées par dopage de tubes avec une erreur inférieure à la tolérance fixée. Elles sont ensuite exprimées en concentration pour un volume de prélèvement de 12 L sur 4 heures :
 - NBA : 0,176 mg.m⁻³ (2,1 µg/tube)
 - IBA : 0,185 mg.m⁻³ (2,2 µg/tube)
 - SBA : 0,118 mg.m⁻³ (1,4 µg/tube)

- NIOSH 1450 : les LQ sont estimées à partir des limites de détection données dans le protocole (LQ = 3,33 x LD) et exprimées pour un volume de prélèvement de 10 L. Les conditions de détermination des LD ne sont pas indiquées :
 - NBA, IBA et SBA : 0,3 mg.m⁻³ (3 µg/tube)

- INSST MTA/MA-023/A92 : les LQ ne sont pas clairement définies dans le protocole mais elles pourraient correspondre au niveau bas de la gamme qui dépend du niveau de bruit du détecteur, des blancs, de l'efficacité de désorption et des interférences chromatographiques.
 - NBA et IBA : LQ fixée à 100 µg/tube (soit 24,5 mg.m⁻³ pour un volume de 4,08L)

- IRSST-MA-369, IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA), IRSST 274-1 (SBA) : les protocoles indiquent une valeur minimale rapportée qui pourrait correspondre à une LQ globale tenant compte de la linéarité, de l'efficacité de récupération et de la pertinence du dosage à bas niveaux
 - NBA : 7,1 mg.m⁻³ (71 µg/tube)
 - IBA : 18 mg.m⁻³ (180 µg/tube)
 - SBA : 48 mg.m⁻³ (475 µg/tube)

- DFG1 (2013) : Les LQ sont calculés à partir d'un rapport signal/bruit égale à 10
 - NBA : 0,095 mg.m⁻³ (2,4 µg/tube)
 - IBA : 0,027 mg.m⁻³ (0,68 µg/tube)

- DFG2 (1997) : Le protocole fournit les LQ suivantes sans autres indications :
 - NBA : 1,3 mg.m⁻³ (soit 52 µg/tube)
 - IBA : 1,5 mg.m⁻³ (soit 60 µg/tube)

- DFG2 (2013) : Les LQ sont déterminées à partir de la droite d'étalonnage sur 10 points dans la gamme basse (selon DIN 32645) :
 - NBA : 1 mg.m⁻³ (40 µg)
 - IBA : 1 mg.m⁻³ (40 µg)
- IFA 7322 : Les LQ sont déterminées par mesures répétées à la concentration la plus basse (1 mg.m⁻³) :
 - NBA : 1 mg.m⁻³ (40 µg)
 - IBA : 1 mg.m⁻³ (40 µg)

Les limites de quantification fournies par les protocoles OSHA 1009, NIOSH 1450, IRSST-MA-369 (sauf pour SBA), DFG1, DFG2 et IFA 7322 sont inférieures voire très inférieures à 0,1*VLEP-8h.

Limite de quantification pour VLCT-15min :

Le protocole INRS MétroPol-54 ne fournit pas de LQ pour les acétates de butyle.

Les autres protocoles indiquent les LQ suivantes :

- OSHA 1009 : les LQ sont déterminées comme étant les quantités minimales observées par dopage de tubes avec une erreur inférieure à la tolérance fixée. Elles sont ensuite exprimées en concentration pour un volume de prélèvement de 0,75 L sur 15 minutes :
 - NBA : 2,8 mg.m⁻³ (2,1 µg/tube)
 - IBA : 2,9 mg.m⁻³ (2,2 µg/tube)
 - SBA : 1,9 mg.m⁻³ (1,4 µg/tube)
- NIOSH 1450 : les LQ sont estimées à partir des limites de détection données dans le protocole (LQ = 3,33 x LD) et exprimées pour un volume de prélèvement de 3 L. Les conditions de détermination des LD ne sont pas indiquées :
 - NBA, IBA et SBA : 1 mg.m⁻³ (3 µg/tube)
- INSST MTA/MA-023/A92 : les LQ ne sont pas clairement définies dans le protocole mais elles pourraient correspondre au niveau bas de la gamme qui dépend du niveau de bruit du détecteur, des blancs, de l'efficacité de désorption et des interférences chromatographiques.
 - NBA et IBA : LQ fixée à 100 µg/tube (soit 83,3 mg.m⁻³ pour un volume de 1,2 L)
- IRSST-MA-369, IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA), IRSST 274-1 (SBA) : les protocoles indiquent une valeur minimale rapportée qui pourrait correspondre à une LQ globale tenant compte de la linéarité, de l'efficacité de récupération et de la pertinence du dosage à bas niveaux
 - NBA : 71 µg (24 mg.m⁻³)
 - IBA : 180 µg (60 mg.m⁻³)
 - SBA : 475 µg (158 mg.m⁻³)

- DFG1 (2013) : Les LQ sont calculées à partir d'un rapport signal/bruit égale à 10 et exprimées pour un volume adapté de 3 L sur 15 minutes :
 - NBA : $0,8 \text{ mg.m}^{-3}$ (2,4 $\mu\text{g}/\text{tube}$)
 - IBA : $0,23 \text{ mg.m}^{-3}$ (0,68 $\mu\text{g}/\text{tube}$)

- DFG2 (1997) : Le protocole fournit les LQ suivantes sans autres indications et exprimées pour un volume adapté de 5 L sur 15 minutes :
 - NBA : $10,4 \text{ mg.m}^{-3}$ (soit 52 $\mu\text{g}/\text{tube}$)
 - IBA : 12 mg.m^{-3} (soit 60 $\mu\text{g}/\text{tube}$)

- DFG2 (2013) : Les LQ sont déterminées à partir de la droite d'étalonnage sur 10 points dans la gamme basse (selon DIN 32645) et exprimées pour un volume adapté de 5 L :
 - NBA : 8 mg.m^{-3} (40 μg)
 - IBA : 8 mg.m^{-3} (40 μg)

- IFA 7322 : Les LQ sont déterminées par mesures répétées à la concentration la plus basse (8 mg.m^{-3} pour un volume adapté de 5 L) :
 - NBA : 8 mg.m^{-3} (40 μg)
 - IBA : 8 mg.m^{-3} (40 μg)

Les limites de quantification fournies par les protocoles OSHA 1009, NIOSH 1450, IRSST-MA-369 (sauf pour SBA), DFG1, DFG2 et IFA 7322 sont inférieures voire très inférieures à $0,1 \cdot \text{VLCT-15min}$.

Domaine de mesure accessible :

En dehors du protocole INSST MTA/MA-023/A92, tous les autres présentent un domaine de mesure accessible permettant de couvrir 0,1 à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$ pour NBA et IBA avec un prélèvement de 12 L limité à 4 heures pour l'OSHA 1009 pour un débit de 50 mL.min^{-1} , ou de 8 heures pour les autres protocoles en adaptant au besoin le débit à 20 mL.min^{-1} pour un volume de prélèvement de 9,6 L. Les protocoles basés sur un support de plus grande capacité couvrent également 0,1 à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$ avec un débit de 5 L.h^{-1} sur 8 heures pour un volume prélevé de 40 L.

Pour SBA, seuls les protocoles OSHA 1009 et NIOSH 1450 indiquent un domaine de mesure accessible permettant de couvrir 0,1 à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$ dans les mêmes conditions de prélèvement. Le protocole IRSST MA-369 ne permet pas de couvrir 0,1 à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$. Les autres protocoles ne fournissent pas d'indications sur SBA.

Les protocoles permettent également de couvrir 0,1 à $2 \cdot \text{VLCT-15min}$ pour NBA et IBA (en dehors du protocole INSST MTA/MA-023/A92), avec un prélèvement de 3 L et un débit de 200 mL.min^{-1} sur tube TCAN (100/50 mg) ou avec un prélèvement de 5 L à 20 L.h^{-1} sur un tube TCA (300/700 mg). Pour SBA, seuls les protocoles OSHA 1009 et NIOSH 1450 permettent de couvrir 0,1 à $2 \cdot \text{VLCT-15min}$ dans les mêmes conditions de prélèvement.

Efficacité de désorption / taux de récupération :

Mis à part pour les protocoles IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA), IRSST 274-1 (SBA) et INRS MétroPol-54, les taux d'extraction ou de récupération ont été évalués pour l'ensemble des 12 protocoles :

- OSHA 1009 : Les taux d'extraction ont été déterminés à partir de supports dopés par dopage liquide sur 6 niveaux. Un taux de récupération (rétention) a été déterminé après dopage liquide à un niveau de concentration, puis prélèvement de 9 L d'air propre à 23 °C et 80% HR. Un taux de récupération a été déterminé en atmosphère contrôlée à 20 % HR. Enfin le taux de récupération a été déterminé à faible concentration (autour de 0,1*VLEP-8h) par dopage gazeux dans une atmosphère contrôlée à 23 °C et 80 % HR :
 - NBA : taux d'extraction ≥ 99 % entre la LQ (2 $\mu\text{g}/\text{tube}$) et 17 mg/tube
 - NBA : taux de récupération de 99,8 % à 4,3 mg/tube (80 % HR)
 - NBA : taux de récupération de 99,4 % à 1435 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (20 % HR)
 - NBA : taux de récupération de 99,8% à 72 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (80% HR)
 - IBA : taux d'extraction $\geq 98,9$ % entre la LQ (2 $\mu\text{g}/\text{tube}$) et 23 mg/tube
 - IBA : taux de récupération de 100,3 % à 4,25 mg/tube
 - IBA : taux de récupération de 99,4 % à 1416 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (20 % HR)
 - IBA : taux de récupération de 100,1% à 71 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (80% HR)
 - SBA : taux d'extraction $\geq 98,5$ % entre la LQ (2 $\mu\text{g}/\text{tube}$) et 17 mg/tube
 - SBA : taux de récupération de 99,9 % à 5,73 mg/tube
 - SBA : taux de récupération de 99,4 % à 1910 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (20 % HR)
 - SBA : taux de récupération de 99,1% à 96 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (80% HR)
- NIOSH 1450 : Les taux d'extraction ont été déterminés à partir de supports dopés par dopage liquide :
 - NBA : taux d'extraction de 96 % entre 15 et 440 $\mu\text{g}/\text{tube}$
 - IBA : taux d'extraction de 97 % entre 14 et 440 $\mu\text{g}/\text{tube}$
 - SBA : taux d'extraction de 97 % entre 14 et 440 $\mu\text{g}/\text{tube}$
- INSST MTA/MA-023/A92 : Les taux d'extraction ont été déterminés à partir de supports dopés par dopage liquide. Un taux de récupération a été déterminé après dopage gazeux à 4 niveaux de concentration d'une atmosphère contrôlée à 23 °C pour deux niveaux d'humidité différents 10 % et 80 % HR (prélèvement de 2 L) :
 - NBA : taux d'extraction : 86,8 – 98 % entre 0,14 et 2,4 mg/tube
 - NBA : taux de récupération : 93,1 – 100,4 % entre 60 et 1047 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
 - IBA : taux d'extraction : 90 – 98,9 % entre 0,13 et 2,4 mg/tube
 - IBA : taux de récupération : 94,6 – 99,9 % entre 59 et 1030 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$
- IRSST-MA-360 : Les taux d'extraction ont été déterminés à partir de supports dopés par dopage liquide de 30 échantillons sur 5 à 7 niveaux (non précisés) :
 - NBA : taux d'extraction moyen de 104 %
 - IBA : taux d'extraction moyen de 104 %
 - SBA : taux d'extraction moyen de 103 %

- DFG1 (2013) : Les taux de récupération ont été déterminés à partir de 6 supports dopés par dopage liquide suivi d'un prélèvement d'air propre à 50-60 % HR pendant 2 heures) :
 - NBA : taux de récupération moyen de $100 \pm 1,3$ %
 - IBA : taux de récupération moyen de $97 \pm 1,7$ %
- DFG2 (1997) : Les taux de récupération ont été déterminés pour IBA par 2 laboratoires différents à partir de 8 supports dopés par dopage gazeux en atmosphère contrôlée en air humide (40 % HR) ou sec (40 L prélevé sur 2 heures). Des tests complémentaires pour IBA par dopage gazeux ont été réalisés à 3 niveaux de concentration et analysés par 2 laboratoires. Une autre série de tests par dopage gazeux (air sec) a été menée pour NBA et IBA sur 3 autres niveaux de concentration :
 - IBA : taux de récupération de 89,7 – 90,6 % @ 80,5 mg.m⁻³
 - IBA : taux de récupération de 85,7 – 98 % @ 95 - 1900 mg.m⁻³
 - IBA : taux de récupération moyen de 96 % @ 4 – 2000 mg.m⁻³
 - NBA : taux de récupération moyen de 97 % @ 4 – 2000 mg.m⁻³
- DFG2 (2013) : Les taux de récupération ont été déterminés à partir de 6 supports dopés soit par dopage liquide suivi d'un prélèvement de 40 L d'air propre au niveau de la LQ ou par dopage gazeux à 50 % HR pendant 2 heures à 20 L.h⁻¹ pour les niveaux compris entre 0,5 et 2 fois la valeur limite d'exposition :
 - NBA et IBA : taux de récupération moyen de 100 ± 5 %
- IFA 7322 : Des taux de récupération sont fournis sur une plage de concentration sans préciser le détail des tests réalisés :
 - NBA : taux de récupération moyen de 101 % @ (1 – 1900 mg.m⁻³)
 - IBA : taux de récupération moyen de 100 % @ (1 – 1900 mg.m⁻³)

Linéarité du détecteur :

La vérification de la linéarité du détecteur n'est explicitement mentionnée que dans les protocoles OSHA 1009, NIOSH 1450, INSST MTA/MA-023/A92, IRSST-MA-369, et DFG2 (1997).

- OSHA 1009 : La linéarité a été vérifiée pour NBA et IBA de la LQ à 18 mg/tube et pour SBA jusqu'à 25 mg/tube.
- NIOSH 1450 : La linéarité a été vérifiée d'un point de vue analytique dans le domaine 15 – 400 µg/tube pour NBA (soit 1,5 à 44 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé) et dans le domaine 14 – 400 µg/tube pour IBA et SBA.
- INSST MTA/MA-023/A92 : La linéarité a été vérifiée pour NBA et IBA mais le domaine de concentration associé n'est pas précisé.
- IRSST-MA-369 : La linéarité a été vérifiée pour NBA, IBA et SBA avec un coefficient de détermination R² de la courbe d'étalonnage supérieur à 0,99. Le domaine associé n'est pas précisé.
- DFG2 (1997) : La linéarité a été vérifiée pour IBA entre 4 et 550 mg.m⁻³.

Conditions environnementales :

Les normes ISO 16200-1 et HSE MDHS 96 indiquent de manière générale que l'humidité de l'air peut affecter le prélèvement sur charbon actif. Le protocole OSHA 1009 a réalisé ces essais à une humidité relative de 80% par défaut. Des tests complémentaires ont été menés à 20 % HR. De même, le protocole INSST MTA/MA-023/A92 a réalisé des tests de récupération à 10 % et 80 % d'humidité relative. Les protocoles DFG2 (2013) et IFA 7322 associés au support TCA (300/700 mg) ont réalisé leurs essais à 75 – 80 % HR et précisent l'absence d'influence de l'humidité jusqu'à ces niveaux dans le domaine de concentration étudié.

Conservation des échantillons :

De manière générale, les normes ISO 16200-2 et HSE MDHS 96 préconisent un stockage de l'échantillon dans des conditions réfrigérées mais sans références aux acétates de butyle en particulier. Le protocole DFG1 (1997), également générique à tous les COV, préconise un stockage à l'obscurité sur une durée maximale de 14 jours.

Les protocoles canadiens IRSST-MA-369, IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA) et IRSST 274-1 (SBA) ne fournissent aucune recommandation ni donnée relative au stockage des échantillons.

Cinq protocoles fournissent une recommandation sur le stockage des échantillons mais sans avancer de données chiffrées. Quatre protocoles ont déterminé un taux de récupération après stockage.

- OSHA 1009 : Le taux de récupération de triplicats de tubes chargés par prélèvement gazeux dans une atmosphère contrôlée a été déterminé après 17 jours de conservation à 23 °C et à 4 °C :
 - NBA : 96% / 97,9% (pour 718 mg.m⁻³)
 - IBA : 96,7% / 98,4% (pour 708 mg.m⁻³)
 - SBA : 98,3% / 98,5% (pour 955 mg.m⁻³)
- OSHA 1009 : La stabilité de l'extrait a également été étudié sur 24 heures : NBA 97,8%, IBA 97,6% et SBA 97%.
- NIOSH 1450 : Le taux de récupération de tubes dopés à 140 µg/tube a été déterminé après 30 jours de conservation à 4 °C (NBA, IBA et SBA : 98 %)
- INSST MTA/MA-023/A92 : Le taux de récupération a été déterminé en faisant varier deux facteurs, la durée de conservation (7 jours et 14 jours) et la température de stockage (ambiante ou réfrigérée) sur 5 tubes chargés en atmosphère réelle pour chacun des 4 essais réalisés :
 - NBA : 94,4% - 103,6% @ 954 - 1047 mg.m⁻³
 - IBA : 94,6% - 105,1% @ 941 - 1046 mg.m⁻³
- Métropol-54 : une unique préconisation de réfrigérer l'échantillon
- DFG1 (2013) : une mention qu'aucune perte n'est observée après un stockage de 14 jours à température ambiante
- DFG2 (1997) : Aucune perte n'est observée après un stockage de 14 jours à température ambiante et à l'obscurité

- DFG2 (2013) : Pas de pertes significatives observées pour des tubes chargés en atmosphère réelle à 75%-80% HR entre 0,5 et 2 fois la valeur limite, après stockage à 7 et 14 jours à température ambiante
- IFA 7322 : le protocole recommande un stockage maximum de 14 jours à température ambiante

Spécificité de la méthode et interférences :

Cette méthode permet l'identification et la quantification des acétates de butyle sous forme gazeuse.

Les protocoles mentionnent pour la plupart l'interférence possible d'autres composés organiques volatils (COV) ayant un temps de rétention proche des esters ciblés (NBA, IBA et SBA). Toutefois, la modification des conditions de séparation chromatographiques et/ou l'usage d'une double colonne capillaire avec des polarités différentes permettent de s'en affranchir.

Le protocole OSHA 1009 a étudié le taux de récupération de chaque acétate de butyle en présence d'autres COV potentiellement interférents (n-butanol, 4-méthyl-2-butyl cétone et le toluène) et également en mélange avec les autres acétates de butyle dont l'acétate de tert-butyle. Aucune influence des autres COV n'a été observée sur le taux de récupération.

- NBA : 99% (718 mg.m⁻³)
- IBA : 99,5% (708 mg.m⁻³)
- SBA : 99,7% (955 mg.m⁻³)

Incertitudes :

Les données d'incertitude sont globalement bien renseignées par l'ensemble des protocoles présentant des données sur les acétates de butyle (mis à part le protocole INRS MétroPol-54).

- OSHA 1009 : le protocole fournit une incertitude type (*standard error of estimate*) associée à la courbe d'étalonnage :
 - NBA : 0,301 mg (de 2,13 à 17,1 mg/tube)
 - IBA : 0,398 mg (de 2,13 à 17,1 mg/tube)
 - SBA : 0,453 mg (de 2,85 à 22,8 mg/tube)
- OSHA 1009 : le protocole fournit également une incertitude globale élargie (*overall precision*) déterminée pour une valeur de concentration et qui prend en compte le prélèvement en atmosphères contrôlées (molécules cibles seules pas en mélange à 23 °C et 80% HR, une erreur de 5% sur le débit, l'analyse et le stockage à température ambiante sur 17 jours. Cette incertitude se situe dans la gamme de concentration de la VLCT-15min :
 - NBA : ±9.86 % @718 mg.m⁻³ (8,6 mg/tube)
 - IBA : ±9.92 % @708 mg.m⁻³ (8,5 mg/tube)
 - SBA : ±9.84 % @955 mg.m⁻³ (11,5 mg/tube)
- NIOSH 1450 : Le protocole fournit une valeur de biais, de fidélité globale et d'incertitude globale élargie (*accuracy*) pour un même domaine de concentration englobant 2*VLEP-8h et de 0,5 à 2*VLCT-15min. L'incertitude globale élargie est donnée ci-après sans détailler les sources d'erreur prises en compte :
 - NBA : 0,136 mg.m⁻³ @ (352 – 1475 mg.m⁻³) soit de 3,5 à 14,8 mg/tube

- IBA : 0,133 mg.m⁻³ @ (306 – 1280 mg.m⁻³) soit de 3,1 à 12,8 mg/tube
- SBA : 0,116 mg.m⁻³ @ (478 – 2005 mg.m⁻³) soit de 4,8 à 20,1 mg/tube
- INSST MTA/MA-023/A92 : le protocole indique un coefficient de variation calculé sur le taux de récupération après stockage de l'échantillon pour une valeur supérieure à la VLCT-15min
 - NBA : CV = 0,93% - 2,8% @ 1000 mg.m⁻³
 - IBA : CV = 0,51% - 2,68% @ 1000 mg.m⁻³
- INSST MTA/MA-023/A92 : le protocole fournit également la répétabilité déterminée sur 4 niveaux de concentrations pour 6 prélèvements en parallèle dans deux conditions d'humidité relative 10 % et 80 %. Le domaine de concentration étudié englobe 0,5 à 2*VLEP-8h :
 - NBA : CV = 1,35% - 4,71% @ (59,9 - 1048 mg.m⁻³) pour 2 L prélevé
 - IBA : CV = 0,73% - 4,30% @ (59,4 - 1031 mg.m⁻³) pour 2 L prélevé
- IRSST-MA-369 : le protocole donne une incertitude de mesure étendue combinant un coefficient de variation estimé de 5 % lié au prélèvement avec un coefficient de variation analytique déterminé par des mesures répétées. La plage de concentration associée à cette incertitude n'est pas indiquée.
 - NBA : 10% (avec CV analytique de 1,1 %)
 - IBA : 9,9% (avec CV analytique de 0,69 %)
- Les protocoles IRSST 77-1 (NBA), IRSST 249-1 (IBA) et IRSST 274-1 (SBA) n'indiquent qu'une valeur de coefficient de variation analytique déterminée sur GC/FID et GC/MS sans préciser les concentrations associées :
 - NBA : CV = 3,8 % (GC/FID) et 6,8 % (GC/MS)
 - IBA : CV = 5,3 % (GC/FID) et 5,2 % (GC/MS)
 - SBA : CV = 6,4 % (GC/MS)
- DFG1 (2013) : le protocole indique une incertitude globale élargie déterminée selon la norme EN 482 et la norme EN 1076 sans fournir plus de détails :
 - NBA : 15,7 % @ 0,1 à 2 fois la valeur limite allemande (49 – 960 mg.m⁻³)
 - IBA : 15,9 % @ 0,1 à 2 fois la valeur limite allemande (49 – 960 mg.m⁻³)
- DFG2 (1997) : Une fidélité globale a été calculée sur 6 prélèvements réalisés en atmosphères contrôlées à 40 % HR et 40 L prélevés. Le protocole indique également une incertitude globale élargie déterminée selon EN 482 et EN 1076 pour IBA sur 3 niveaux de concentrations avec 6 prélèvements par niveau :
 - NBA : CV = 0,5% - 4,2% @ (4 - 2000 mg.m⁻³)
 - IBA : CV = 0,8% - 4,8 % @ (4 - 2000 mg.m⁻³) et CV = 2,6 % - 5 % @ 80,5 mg.m⁻³
 - IBA : incertitude globale de 2,1% à 5,3% @ (98 - 1968 mg.m⁻³)
- DFG2 (2013) : Une incertitude élargie U a été déterminée en prenant en compte tous les paramètres pertinents influençant la mesure selon la norme EN482 et la norme EN1076 sur 3 niveaux de concentrations
 - NBA : 11 % - 12 % @ (1 - 1860 mg.m⁻³) soit 0,04 à 74,4 mg/tube
 - IBA : 11 % - 12 % @ (1 - 1839 mg.m⁻³) soit 0,04 à 73,6 mg/tube

- IFA 7322 : Le protocole fournit une fidélité globale (CV) et une incertitude élargie calculée selon la norme EN 482
 - NBA : CV = 0,5 % et incertitude de 10,6 % - 11,1 % @ (1 - 1860 mg.m⁻³) soit 0,04 à 74,4 mg/tube
 - IBA : CV = 0,5 % et incertitude de 10,7 % - 12 % @ (1 - 1839 mg.m⁻³) soit 0,04 à 73,6 mg/tube

En conclusion, la méthode n°1 permet de couvrir les domaines de concentration de 24,1 à 482 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h) et 72,3 à 1446 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLCT-15min) avec un prélèvement sur tube de charbon actif de petite capacité TCAN (100/50 mg) sur la base des protocoles OSHA 1009, NIOSH 1450, INSST MTA/MA-023/A92 et IRSST-MA-369 pour l'acétate de n-butyle (NBA) et l'acétate d'isobutyle (IBA). Pour l'acétate de sec-butyle (SBA) décrit uniquement dans les protocoles OSHA 1009, NIOSH 1450 et IRSST-MA-369, les données de validation sont établies sur un domaine de concentration un peu plus élevé et permettent de couvrir le domaine 0,2 à 2 fois la VLEP-8h et avec une limite de quantification bien inférieure à 0,1*VLEP-8h et de couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min.

Le débit doit être adapté à 20 mL.min⁻¹ sur 8 heures ou à 200 mL.min⁻¹ sur 15 minutes. Ce qui reste dans la gamme recommandée par les protocoles pour ce support. Le volume de prélèvement recommandé de 10 L sur ce support est proche du volume de claquage de 10,6 L observé pour l'acétate d'isobutyle en mélange avec d'autres esters. Néanmoins, la capacité du support permet largement d'effectuer un prélèvement à 2*VLEP-8h sans risque de saturation du support.

Comme alternative, le prélèvement peut être réalisé sur un support de plus grande capacité en charbon actif TCA (300/700 mg) comme décrit par les protocoles DFG2 (1997 et 2013) et IFA 7322 pour les acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA). Les données de validation permettent de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h en considérant un débit de 5 L.h⁻¹ sur 8 heures, ainsi que 0,1 à 2*VLCT-15min pour un débit de 20 L.h⁻¹ sur 15 minutes. Les données de validation pour l'acétate de sec-butyle (SBA) ne sont pas disponibles sur ce support, mais des performances identiques aux autres isomères sont observées sur les autres protocoles et il n'y a pas de raison apparente pour qu'il se comporte différemment. Compte tenu de ces éléments, le prélèvement de sec-butyle (SBA) peut également être recommandé sur ce support.

De manière générale, l'ensemble des critères de validation sont bien renseignés pour les deux supports. Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme, que ce soit pour NBA, IBA ou SBA.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS₂ utilisé comme solvant pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.

5.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / désorption solvant / analyse par head space GC/FID

La méthode n°2 est décrite par le protocole DFG Solvent mixtures 4 (1997). Elle est basée sur un prélèvement actif sur un tube de charbon actif de grande capacité TCA (700/300 mg) de type SKC 226-36, suivi d'une désorption à l'alcool benzylique (ou un autre solvant comme le diméthylformamide, diméthylacétamide et le phtalate de diméthyle). L'espace de tête de l'extrait est ensuite analysé par GC/FID ou GC/MS (head space GC/FID ou GC/MS).

Le protocole est générique à l'ensemble des COV et fournit des indications pour la mesure de l'acétate d'isobutyle (IBA).

Conditions de prélèvement :

Le protocole recommande un débit de prélèvement de 1 L.min⁻¹ et une durée de 2 heures pour un volume de 120 L. Toutefois, les essais pour IBA ont été réalisés dans des conditions différentes : débit de 100 mL.min⁻¹, volume de 10 ou 12 L avec la même durée de 2 heures.

Domaine de validation :

Le protocole permet de couvrir 80,8 à 2180 mg.m⁻³ (soit 0,97 à 21,8 mg/tube pour 10 L sur 2 heures à 100 mL.min⁻¹, ou 12 L pour le niveau le plus bas) ce qui correspond à 0,3 – 9*VLEP-8h. Le débit peut être adapté et diminué à 25 mL.min⁻¹ pour permettre d'étendre la mesure sur une durée de 8 heures.

En ce qui concerne l'évaluation de la VLCT-15min, le domaine couvrirait 80,8 à 1817 mg.m⁻³ pour un volume prélevé de 12 L avec un débit de 800 mL.min⁻¹ sur 15 minutes, ce qui représente 0,11 à 2,5*VLCT-15min.

Capacité / volume de claquage :

Il n'est pas renseigné par le protocole. Mais par similitude avec les supports TCA (300/700 mg) utilisés dans la méthode n°1, le volume de claquage serait > 40 L.

Limite de quantification :

Le protocole ne fournit pas d'indications précises pour IBA. De manière générale pour un COV, elle serait de l'ordre de 0,1 mg.m⁻³ pour un volume de 120 L, ce qui ramené au volume de prélèvement de 10 L utilisé pour IBA donnerait une limite de quantification indicative de 1,2 mg.m⁻³.

Domaine de mesure accessible :

En tenant compte du domaine de validation et de la limite de quantification indicative, le domaine de mesure accessible permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h et 0,1 à 2*VLCT-15min.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée à 3 niveaux par dopage gazeux de 10 L d'air chargé à 45 % d'humidité relative. Le taux de récupération pour IBA était de 99,7% à 101% sur la gamme de concentrations 95 - 2850 mg.m⁻³.

Linéarité du détecteur :

Le protocole indique que la réponse est linéaire dans le domaine de concentration étudié.

Conditions environnementales :

Le protocole indique que le prélèvement doit être réalisé une température $< 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ et une humidité relative $< 90\%$ sans avoir étudié l'influence de l'un de ces paramètres. Néanmoins, les conditions environnementales ont été étudiées dans la méthode n°1 utilisant des supports équivalents.

Conservation des échantillons :

Des essais ont été menés suite à des prélèvements d'une atmosphère chargée à une concentration de $80,8\text{ mg.m}^{-3}$ et 40% HR à $0,1\text{ L.min}^{-1}$ sur 2 heures. Le taux de récupération pour IBA après 3 semaines de conservation au réfrigérateur était de 105% . Le taux de récupération après une semaine (à température ambiante *a priori* en l'absence de mention dans le protocole) était de $96,3\%$.

Spécificité de la méthode :

La méthode est générique aux COV mais, avec l'ajustement des conditions chromatographiques, elle permet de mesurer spécifiquement les acétates de butyle. Les COV avec des temps de rétention proches des cibles représentent des interférences potentielles. Le protocole recommande alors d'utiliser systématiquement un système à double colonne capillaire de différentes polarités ou bien de réaliser l'analyse par GC/MS.

Incertitudes de mesure :

Le protocole fournit des coefficients de variation déterminés sur 6 prélèvements en parallèle à quatre niveaux de concentrations en IBA à partir d'atmosphères contrôlées à 45% HR pour un volume prélevé de 10 ou 12 L. Les coefficients de variation sont déterminés conformément à la norme EN 482 mais il ne s'agit pas d'incertitudes élargies.

- CV = $3,1\%$ - $3,5\%$ @ $80,8\text{ mg.m}^{-3}$ ($808\text{ }\mu\text{g}$ pour 12 L prélevés)
- CV = $0,9\%$ à $1,8\%$ @ ($109 - 2180\text{ mg.m}^{-3}$) soit $1,1$ à $21,8\text{ mg/tube}$ pour 10 L

En conclusion, la méthode n°2 est partiellement adaptée pour couvrir les domaines de concentration de $24,1$ à 482 mg.m^{-3} (correspondant à $0,1$ à 2 fois la VLEP-8h) et adaptée pour couvrir le domaine $72,3$ à 1446 mg.m^{-3} (correspondant à $0,1$ à 2 fois la VLCT-15min) avec un prélèvement sur tube de charbon actif 700/300, une désorption au solvant et une analyse par head space GC/FID ou GC/MS. Le débit de prélèvement doit être néanmoins adapté à 25 mL.min^{-1} sur 8 heures ou à 800 mL.min^{-1} sur 15 minutes.

Aucune donnée n'est disponible pour les acétates de n-butyle (NBA) et de sec-butyle (SBA). Néanmoins, au vu des similitudes entre les isomères d'une part et avec la méthode n°1 d'autre part, les performances observées devraient être proches. La méthode n°2 pourrait donc également être utilisée pour mesurer NBA et SBA.

La limite de quantification fournie reste indicative pour l'acétate d'isobutyle (IBA) et les données d'incertitude sont limitées au coefficient de variation observé sur différents niveaux de concentrations (renseignant sur la fidélité globale de la méthode).

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme pour NBA, IBA et SBA.

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

La méthode n°3 est décrite par des normes et des protocoles génériques aux COV : NF EN ISO 16017-1 , HSE MDHS 72 et 104, DFG Solvent mixtures method 5 (abr. DFG5) et DFG Solvent mixtures 6 (abr. DFG6).

Elle consiste en un prélèvement actif sur tube acier de type Perkin Elmer avec comme adsorbant du Tenax TA (200 – 250 mg), du XAD-4 (450 mg) ou du Chromosorb 106 (300 mg), suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par GC/FID ou GC/MS. Des données relatives aux acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA) sont disponibles, mais aucune ne concerne l'acétate de sec-butyle (SBA). Les différences entre les protocoles résident dans la nature des adsorbants, les températures, durées et débits de désorption et le système analytique (double colonne, double détection GC/FID/MS et paramètres analytiques).

Les protocoles DFG 5 et DFG 6 sont les plus complets au regard des données disponibles sur NBA et IBA. Le protocole DFG 5 recommande trois adsorbants Tenax TA, XAD-4 ou Chromosorb 106 en spécifiant que les deux derniers sont équivalents. Le protocole a toutefois utilisé comme support le Tenax TA pour ses essais de validation. Le protocole DFG 6 recommande le Chromosorb 106.

Les normes HSE MDHS 72, HSE MDHS 104 et NF EN ISO 16017-1 reprennent pratiquement les mêmes données relatives à NBA et IBA.

Conditions de prélèvement :

Les conditions de prélèvement sont présentées dans le tableau suivant. Les normes préconisent des débits de prélèvement supérieurs à 5 mL.min⁻¹ alors que les deux protocoles allemands DFG 5 et DFG 6 se basent sur des débits très faibles inférieurs à 5 mL.min⁻¹. Le respect de ces très faibles débits est délicat. Le protocole DFG 5 utilise pour cela une pompe Air Check munie d'un réducteur tandis que le protocole DFG 6 utilise une pompe LFS-113DC Gilian.

Tableau 40 : Conditions de prélèvement préconisées dans les protocoles de la méthode n°3

	DFG 5	DFG 6	HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-1
Adsorbants	Tenax TA XAD-4 Chromosorb 106	Chromosorb 106	Tenax TA Chromosorb 106
Débit (mL.min⁻¹)	1 – 4	5	>5 – 200 (HSE MDHS 72) 20 – 100 (HSE MDHS 104) 5 – 500 (ISO 16017-1)
Volume (L)*	0,1 – 0,2	0,2 (max 0,3 L)	2,5 (HSE MDHS 72) 1 - 10
Durée (min)	<i>max 210</i>	40	<i>12,5 – 500 (HSE MDHS 72)</i> <i>10 -200 (max 240)</i>

En italique, valeur déduite à partir des deux autres valeurs préconisées.

De même, les durées préconisées restent relativement faibles. Il serait au mieux possible de prélever sur une durée de 4 heures.

Domaine de validation :

Seuls les protocoles DFG 5 et DFG 6 indiquent un domaine de validation propre à NBA et IBA.

- DFG 5 : le domaine de validation a été établi à partir de prélèvements réalisés sur atmosphères chargées à 40 % HR et 20 °C (200 mL prélevés, 40 minutes)
 - NBA : 18 – 240 mg.m⁻³ (soit 3,6 – 48 µg/tube) soit 0,1 à 1*VLEP-8h
 - IBA : 18 – 247 mg.m⁻³ (soit 3,6 – 49,4 µg/tube) soit 0,1 à 1*VLEP-8h
 - NBA : 120 -1600 mg.m⁻³ (3,6 - 48 µg/tube) soit 0,17 à 2,2*VLCT-15min en adaptant le débit à 30 mL sur 15 minutes (débit de 2 mL.min⁻¹)
 - IBA : 120 -1647 mg.m⁻³ (3,6 – 49,4 µg/tube) soit 0,17 à 2,3*VLCT-15min en adaptant le volume à 30 mL sur 15 minutes (débit de 2 mL.min⁻¹)
- DFG 6 : le domaine de validation a été établi à partir de prélèvements réalisés sur atmosphères chargées entre 40 % et 80 % HR (200 mL prélevés, 40 minutes)
 - IBA : 41 – 282 mg.m⁻³ (soit 8,4 – 56,4 µg/tube) soit 0,2 à 1,2*VLEP-8h
 - IBA : 112 -752 mg.m⁻³ (8,4 – 56,4 µg/tube) soit 0,15 à 1*VLCT-15min en adaptant le volume à 75 mL sur 15 minutes (débit de 5 mL.min⁻¹)

Les conditions de prélèvements des protocoles DFG 5 et DFG 6 ne permettent donc pas d'atteindre 2*VLEP-8h.

Seules les conditions de prélèvement définies par le protocole DFG 5 permettraient d'atteindre 2*VLCT-15min, mais cela nécessiterait néanmoins d'assurer un débit très faible de l'ordre de 2 mL.min⁻¹.

Les autres protocoles spécifient un domaine d'application générique aux COV en général.

Le protocole HSE MDHS 72 fournit un domaine d'application générique de 0,2 à 100 mg.m⁻³ pour un volume prélevé de 2,5 L (soit 0,5 à 250 µg/tube). Ce volume peut être prélevé sur 4 heures à un débit de 10 mL.min⁻¹ par exemple. Le protocole mentionne également une charge maximale adsorbable en COV de 1 mg sur le support, ce qui correspondrait à une concentration maximale de 400 mg.m⁻³ si l'acétate de butyle recherché était prédominant dans le mélange.

Ce domaine d'application générique correspondrait à 3,3 à 1667 mg.m⁻³ pour un volume de 0,15 L prélevé sur 15 minutes à 10 mL.min⁻¹. La concentration maximale du support serait alors de 6667 mg.m⁻³.

Les protocoles HSE MDHS 104 et NF EN ISO 16017-1 indiquent un domaine générique de 0,1 à 100 mg.m⁻³ pour un prélèvement de quelques minutes, qui se réduit de 0,1 à 10 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 2 à 4 heures. Sur 4 heures avec un volume de 4,8 L, cela correspond à 4,8 à 48 µg/tube. Sur 15 minutes, avec un volume de 0,3 L, cela correspond à 0,03 à 30 µg/tube. Les protocoles spécifient également une charge maximale en COV de 1 mg qui correspond à une concentration de 208 mg.m⁻³ @ 4,8 L ou 3333 mg.m⁻³ @ 0,3 L.

Ces données restent génériques aux COV et n'ont pas été spécifiquement validées pour les acétates de butyle.

Les conditions de prélèvement de ces protocoles génériques ne permettent pas d'atteindre 2*VLEP-8h. En effet, la quantité de COV à prélever dans ces conditions serait supérieure à la capacité maximale du support.

Capacité / volume de claquage :

Le volume de claquage n'est pas renseigné mais les protocoles et normes indiquent un volume de rétention ainsi qu'un volume d'échantillonnage de sécurité (SSV pour Safe sampling volume en anglais) pour NBA et IBA pour les deux adsorbants :

- Tenax TA (200 mg) à 20 °C
 - NBA : Volume de rétention = 170 L, SSV = 85 L
 - IBA : Volume de rétention = 265 L, SSV = 132,5 L
- Chromosorb 106 (300 mg) à 20 °C
 - NBA : Volume de rétention = 1460 L, SSV = 730 L
 - IBA : Volume de rétention = 880 L, SSV = 440 L

Les protocoles HSE MDHS 104 et NF EN ISO 16017-1 indiquent également une charge maximale en COV de 1 mg sur le support (sans précision de l'adsorbant).

Limite de quantification :

Les protocoles DFG 5 et DFG 6 indiquent une limite de quantification (LQ) de 4 mg.m⁻³ pour NBA et IBA (pour 0,2 L prélevé soit 0,8 µg/tube), bien inférieure à 0,1*VLEP-8h.

Pour un volume plus faible de 30 mL prélevés sur 15 minutes, cela correspondrait à une LQ de 27 mg.m⁻³.

Les normes fournissent une LQ générique pour tous les COV inférieure à ces valeurs.

Domaine de mesure accessible :

En tenant compte du domaine de validation et de la limite de quantification du protocole DFG 5, le domaine de mesure accessible permettrait de couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min avec un débit de prélèvement très faible de 2 mL.min⁻¹.

La méthode adaptée aux faibles concentrations permet de mesurer 0,1*VLEP-8h mais ne permet pas d'atteindre 2*VLEP-8h.

Efficacité de désorption / taux de récupération :

Le taux de récupération a été déterminé à partir de prélèvements réalisés en atmosphères contrôlées à 20 °C et 40 % HR (DFG-5) ou à 40 % et 80 % HR (DFG-6).

- DFG 5 :
 - NBA : 88,9% - 98,8% @ (18 - 240 mg.m⁻³ soit 3,6 à 48 µg/tube)
 - IBA : 92,5% - 98,4% @ (18 - 247 mg.m⁻³ soit 3.6 à 49.4 µg/tube)
 - IBA : 98,7% - 102% @ 15 µg/tube (75 mg.m⁻³)
- DFG 6 :
 - IBA : 97% (CV = 1,2%) @ (41 - 282 mg.m⁻³)

Linéarité du détecteur :

Les protocoles DFG 5 et DFG 6 indiquent que la réponse est linéaire dans le domaine de concentration étudié.

Conditions environnementales :

Le protocole DFG 5 spécifie que la méthode a été testée et est applicable entre 5 % et 80 % HR. Le protocole DFG 6 a réalisé des essais à 40 % et 80 % d'humidité sans observer une influence de l'humidité.

Les normes mentionnent une incidence de la température sur le SSV, qui varie également avec les volumes de claquage et de rétention. Le SSV est divisé par 2 par 10 °C d'augmentation au-delà de 20 °C.

Une forte humidité peut également affecter le prélèvement : le SSV sur Tenax TA ou Chromosorb 106 est divisé par 2 pour 95% HR.

Le débit de prélèvement peut également affecter le SSV qui est divisé par 2 pour un débit < 5 mL.min⁻¹ ou > 500 mL.min⁻¹. Le faible débit préconisé dans les protocoles peut donc affecter le SSV qui reste néanmoins suffisamment élevé au regard du faible volume de prélèvement nécessaire.

Conservation des échantillons :

Le protocole DFG 5 indique que les échantillons peuvent être stockés à température ambiante jusqu'à 12 jours sans pertes significatives. Il préconise de fermer les tubes avec les bouchons métalliques Swagelock® plutôt qu'en utilisant des bouchons PTFE.

Le protocole DFG 6 a déterminé un taux de récupération de 99 % pour IBA @ 284 mg.m⁻³ sur Chromosorb 106 après deux semaines de stockage à température ambiante.

Les protocoles HSE MDHS 72 et 104, NF EN ISO 16017-1 mentionnent un taux de récupération sur Tenax TA voisin de 100 % pour NBA et IBA après 5 ou 11 mois de stockage (température non précisée) pour une charge associée de l'ordre de 11 µg/tube.

Spécificité de la méthode :

La méthode est générique aux COV mais, avec l'ajustement des conditions chromatographiques, elle permet de mesurer spécifiquement les acétates de butyle. Les COV avec des temps de rétention proches des cibles représentent des interférences potentielles. Le protocole DFG 5 notamment, recommande alors d'utiliser une deuxième colonne capillaire de polarité différente ou bien de réaliser l'analyse par GC/MS. Ce protocole mentionne également la possibilité que des substances émises par les bouchons utilisés puissent interférer lors d'un stockage prolongé des tubes.

Incertitudes de mesure :

Les 3 normes fournissent une valeur de fidélité exprimée en CV sur 6 tubes Tenax TA dopés à un niveau de 11 µg/tube : 2,4 % (NBA) et 2,3 % (IBA).

Le protocole DFG 5 fournit également une valeur de fidélité globale à partir de prélèvements en atmosphère contrôlée sur tube Tenax TA (200 mL) et pour plusieurs niveaux de concentration :

- NBA : 1,6% - 5,9% @ (18 - 240 mg.m⁻³ à 0,2 L)
- IBA : 1,4% - 5,6% @ (18 - 247 mg.m⁻³ à 0,2 L)
- IBA : 0,78% - 2,3% @ 15 µg/tube (75 mg.m⁻³ à 0,2 L)

La plage de concentration étudiée correspondrait à 120 – 1600 mg.m⁻³ en l'exprimant pour un volume plus faible de 0,3 L et un prélèvement de 15 minutes à 2 mL.min⁻¹. Toutefois, il serait nécessaire d'ajouter l'incertitude associée au faible volume prélevé.

Le protocole DFG 6 a déterminé une incertitude élargie pour IBA selon la norme NF EN 482 et NF EN 1076 à partir de prélèvements sur Chromosorb 106 à différents niveaux de concentrations (V = 0,2 L) : 13 % @ (41 – 282 mg.m⁻³ ou 8,4 – 56,4 µg/tube). Cette plage correspond à un domaine de 112 à 752 mg.m⁻³ pour un volume de 0,075 L sur 15 minutes.

En conclusion bien que les données de validation soient disponibles au travers notamment des protocoles DFG 5 et DFG 6, le domaine de validation ne couvre pas 24,1 à 482 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h) avec un prélèvement sur tube Tenax TA ou Chromosorb 106, suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par GC/FID ou GC/MS. La méthode permettrait de couvrir partiellement 72,3 à 1446 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLCT-15min) en ce qui concerne les acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA) à condition d'utiliser un débit de prélèvement très faible de 2 mL.min⁻¹, tel que défini dans le protocole DFG 5. La stabilité d'un si faible débit reste difficile à maîtriser et à vérifier en particulier sur le terrain. A l'heure actuelle, la mise en œuvre d'un tel débit n'est pas envisageable sur le terrain.

C'est pourquoi la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme, que ce soit pour NBA, IBA.

Malgré l'absence de données de validation pour l'acétate de sec-butyle (SBA), il serait également nécessaire d'avoir un très faible débit de prélèvement qui n'est pas envisageable actuellement sur le terrain. De ce fait, la méthode est également classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme pour SBA.

5.5.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur badge adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID ou GC/MS

La méthode n° 4 est basée sur le prélèvement passif de l'air sur un badge adsorbant, une désorption au solvant (CS₂) et une analyse par GC/FID ou GC/MS.

La méthode n° 4 est décrite par 4 protocoles qui couvrent la mesure des 3 acétates de butyle (OSHA 1009), l'acétate de n-butyle (Métropol-351), l'acétate d'isobutyle (IRSST 249-1) et l'acétate de sec-butyle (IRSST 279-1). Deux protocoles au contenu pratiquement identique, HSE MDHS 88 et ISO 16200-2, fournissent des données spécifiques aux acétates de n-butyle (NBA) et d'isobutyle (IBA).

En complément de ces documents, un autre document OSHA (OSHA, 1998) relatif à l'évaluation des badges SKC 575-001 (badges mentionnés dans les deux normes) a également été consulté. Il comporte des données de validation spécifique à la mesure de NBA.

Différents badges adsorbants sont proposés selon les protocoles :

- SKC575-002 (500 mg Anasorb 747) – OSHA 1009

- 3M 3520 OVM (2 sections adsorbantes de charbon actif 170 mg) – OSHA 1009
- 3M 3500 OVM (170 mg charbon actif) – IRSST 249-1 et 274-1, HSE MDHS 88 et ISO 16200-2
- Badge Gabie (500 mg charbon actif) – INRS MétroPol-351
- Dräger Orsa-5 (400 mg charbon actif) - HSE MDHS 88 et ISO 16200-2
- SKC 575-001 (350 mg charbon actif) - HSE MDHS 88, ISO 16200-2 et OSHA (1998)
- Radiello® RAD130 (530 mg charbon actif) - HSE MDHS 88, ISO 16200-2
- Assay Technology Chemdisk 541 (150 mg charbon actif) – ISO 16200-2. Ce dernier n'est plus commercialisé. Il est remplacé par d'autres badges 546AT et 566AT aux débits très différents.

Des données constructeurs sont parfois disponibles et indiqués dans le tableau détaillant ces méthodes présenté en Annexe 5. Elles sont fournies à titre indicatif et ne servent pas à l'évaluation de la méthode.

Le protocole OSHA 1009 est le plus complet avec des données de validation disponibles pour les badges SKC 575-002 et 3M 3520 OVM pour les 3 acétates de butyle (ainsi que l'acétate de tert-butyle). Le protocole OSHA (1998) apporte de nombreux éléments de validation concernant le badge SKC 575-001 pour la mesure de l'acétate de n-butyle (NBA).

Débits d'échantillonnage des badges :

Les débits d'échantillonnage des badges sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 41 : Débits d'échantillonnage des différents badges utilisables avec la méthode n°4

Badge	Débit (mL.min ⁻¹) 25 °C, 1 atm	Type de validation	Protocole
SKC 575-002	NBA : 13,07 IBA : 13,16 SBA : 12,74	Expérimentale	OSHA 1009
SKC 575-001	NBA : 14,0 NBA : 12,7 (C) IBA : 12,8 (C) SBA : 12,9 (C)	Expérimentale C : débit calculé/théorique C : débit calculé/théorique C : débit calculé/théorique	OSHA (1998) HSE MDHS 88, ISO 16200-1 HSE MDHS 88, ISO 16200-1 HSE MDHS 88, ISO 16200-1
3M 3520 OVM	NBA : 31,19 IBA : 30,43 SBA : 28,11	Expérimentale	OSHA 1009
3M 3500 OVM	NBA : 31,6 (C) IBA : 31,0 (B) SBA : 28,6 (B)	C : débit calculé/théorique B : validation partielle B : validation partielle	HSE MDHS 88, ISO 16200-1 HSE MDHS 88, ISO 16200-1, IRSST 249-1 HSE MDHS 88, ISO 16200-1, IRSST 274-1
Gabie	NBA : 32,5	Expérimentale	INRS MétroPol-351
Dräger Orsa-5	NBA : 5,04 (B) IBA : 4,97 (C) SBA : 4,98 (C)	B : validation partielle C : débit calculé/théorique C : débit calculé/théorique	HSE MDHS 88, ISO 16200-1
Radiello RAD130	NBA : 60 (A) IBA : 63 (A)	A : validation complète A : validation complète	HSE MDHS 88, ISO 16200-1
AT Chemdisk 541	NBA : 5,12 (B) IBA : 5,12 (B) SBA : 5,12 (C)	B : validation partielle B : validation partielle C : débit calculé/théorique	HSE MDHS 88, ISO 16200-1

Durées d'exposition :

Les protocoles recommandent les durées d'exposition suivantes :

- OSHA 1009 : 4 heures max et 15 minutes pour l'exposition court terme
- INRS MétroPol-351 : 8 heures maximum
- IRSST 249-1 et 274-1 : aucune durée recommandée
- HSE MDHS 88 et ISO 16200-1 : 30 minutes à 8 heures, avec des durées de 5-10 minutes éventuellement envisageables (HSE MDHS 88)

Données de validation du débit d'échantillonnage :

Le protocole OSHA 1009 a réalisé des tests en atmosphère contrôlée à 23°C et 80 % HR pour valider le débit d'échantillonnage des badges SKC 575-002 et 3M3520. Le niveau de concentration utilisé était de 1449 mg.m⁻³ (NBA), de 1430 mg.m⁻³ (IBA) ou de 1892 mg.m⁻³ (SBA). Pour chaque acétate et chaque durée d'exposition (11 durées différentes entre 5 minutes et 10 heures), un triplicat de badges de chaque sorte est exposé.

La détermination du débit d'échantillonnage est réalisée en différentes étapes. Un débit initial moyen est d'abord déterminé pour des expositions comprises entre 0,5 et 2 heures. Une tolérance de 10% autour de ce débit est ensuite appliquée. Les valeurs de débit déterminées pour des expositions comprises entre 5 minutes et 10 heures en dehors de cette tolérance sont écartées, pour déterminer le débit moyen effectif du préleveur.

Débit = moyenne des débits compris entre 0,9 et 1,1 x Débit initial moyen [0,5 - 2 h]

- **SKC575-002 (débits à 25 °C, 1 atm)**
 - NBA : 13,07 ± 0,46 mL.min⁻¹ (± 3,61%)
 - IBA : 13,16 ± 0,54 mL.min⁻¹ (± 4,07%)
 - SBA : 12,74 ± 0,57 mL.min⁻¹ (± 4,38%)
- **3M 3520 (débits à 25 °C, 1 atm)**
 - NBA : 31,19 ± 1,01 mL.min⁻¹ (± 3,24%)
 - IBA : 30,43 ± 1,25 mL.min⁻¹ (± 4,11%)
 - SBA : 28,11 ± 1,14 mL.min⁻¹ (± 4,07%)

Le protocole OSHA (1998) a validé expérimentalement le débit d'échantillonnage du NBA sur des badges SKC 575-001 en les exposant entre 7,5 et 420 minutes (10 durées différentes) à une concentration générée en enceinte de 710 mg.m⁻³ de NBA. Le protocole fournit un débit moyen entre 30 et 120 minutes, tout en précisant que pour NBA le débit est stable jusqu'à 240 minutes. Le protocole a également déterminé le débit d'échantillonnage de NBA selon un plan d'expérience sur 16 tests comprenant 2 niveaux de concentration 71 / 710 mg.m⁻³, 2 durées 30 / 120 min, 2 niveaux d'humidité 10% /80%, 2 niveaux d'interférents du mélange associé au NBA (2-butanone, 2-propanol, dichlorométhane, toluène) en concentration faible / élevée, 2 vitesses d'air 0,1 / 1,5 m.s⁻¹, 2 orientations du préleveur parallèle ou perpendiculaire) :

- **SKC575-001 (débits à 25 °C, 1 atm)**
 - NBA : 14,0 ± 0,3 mL.min⁻¹ (± 2,2 %), débit stable entre 30 et 240 minutes

- NBA : $13,8 \pm 0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\pm 1,5 \%$), entre 30 et 120 minutes
- NBA = $13,2 \pm 1,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ($\pm 9,0 \%$), entre 30 et 120 minutes (intégrant différents facteurs selon un plan d'expérience)

Le protocole INRS MétroPol-351 ne fournit pas les données de validation expérimentales du débit d'échantillonnage. Mais, des données complémentaires de validation sont disponibles dans la note documentaire de l'INRS ND2134 (INRS, 2000). Cette note présente des comparaisons de mesure de NBA sur le terrain entre 18,9 et 139,1 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ avec des badges GABIE, des badges 3M 3520 et des mesures actives sur tubes de charbon actif (100/50 mg). Le temps d'exposition moyen des badges GABIE était de 420 min. Sur 30 points de comparaisons, la pente entre les résultats obtenus avec les badges GABIE et ceux obtenus avec les tubes de charbon actif était de 0,935 (0,902-0,967) ($R^2 = 0,987$). La pente entre les badges GABIE et 3M (référence) était de 1,183 (0,989-1,375) ($R^2=0,870$).

En dehors de quelques données constructeurs disponibles en annexe, il n'y a pas de données de validation du débit d'échantillonnage disponibles pour les autres préleveurs.

Stabilité du débit :

Le protocole OSHA 1009 a réalisé des tests de stabilité du débit sur badges SKC 575-002 et 3M 3520 entre 5 minutes et 10 heures en atmosphère contrôlée à 23 °C et 80% HR. Le niveau de concentration utilisé était de 1449 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (NBA), de 1430 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (IBA) ou de 1892 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (SBA). La capacité du préleveur est considérée dépassée lorsque le débit d'échantillonnage diminue. Pour les 3 isomères d'acétates de butyle, et pour les 2 préleveurs, la capacité est suffisante pour couvrir une durée d'exposition supérieure à 6,4 heures. Le mode de calcul de cette valeur à partir de laquelle la capacité est dépassée n'est pas clairement expliqué. L'OSHA de ce fait recommande de ne pas dépasser une durée d'exposition de 4 heures. Néanmoins, la variation du débit sur 8 heures est inférieure à 10 % par rapport au débit moyen établi dans le protocole sur les deux préleveurs (voir exemple du NBA sur badge 3M 3520 à la Figure 15).

Au regard d'une exposition court terme de 15 minutes, le débit d'échantillonnage sur cette période est très proche du débit moyen (écart < 2 %). Une durée d'exposition court terme sur 15 minutes des badges étudiés est donc envisageable comme le propose le protocole OSHA 1009.

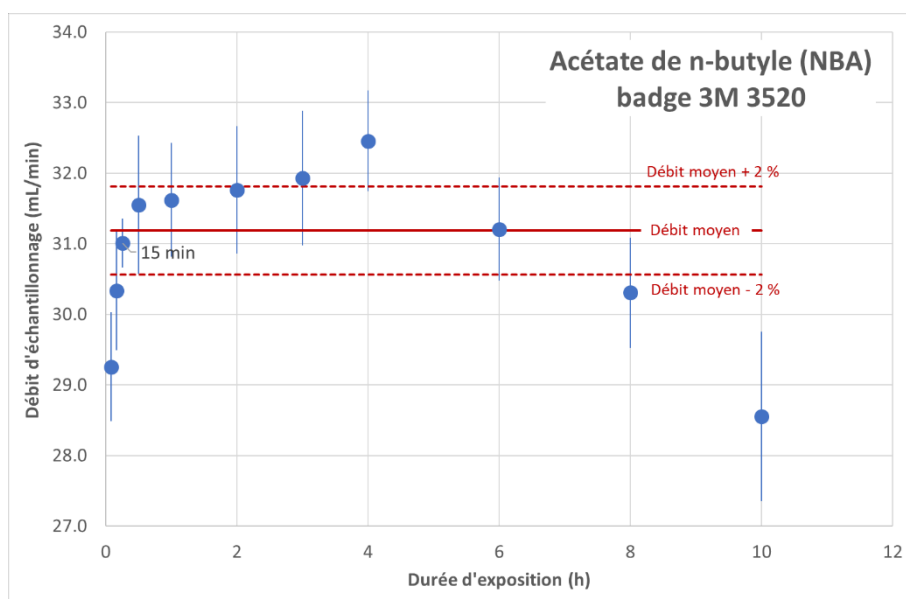


Figure 15 : Variation du débit d'échantillonnage en fonction de la durée d'exposition (NBA 1449 mg.m⁻³ avec badge 3M 3520). Le débit moyen et un intervalle de 2 % autour de ce débit sont indiqués en rouge. Les barres d'erreur représentent l'écart-type de variation du débit sur 3 valeurs. Le débit associé à une durée d'exposition de 15 minutes est mis en évidence.

L'autre document OSHA (OSHA, 1998) a également étudié la stabilité du débit d'échantillonnage du NBA sur badge SKC 575-001 entre 7,5 et 420 minutes d'exposition pour une concentration de 710 mg.m⁻³. Le débit est stable entre 30 et 240 minutes (voir Figure 16). Une durée d'exposition plus courte n'est pas recommandée par le protocole.

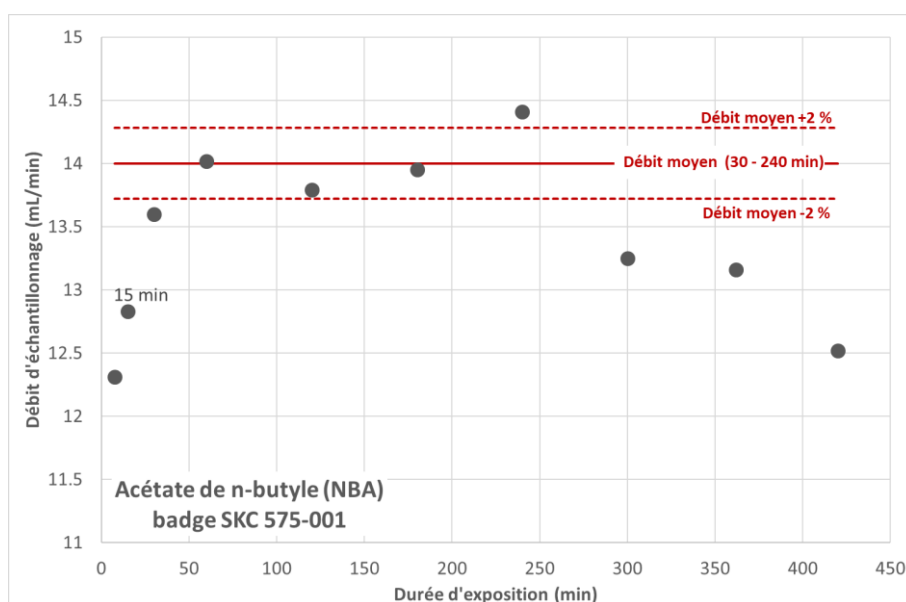


Figure 16 : Variation du débit d'échantillonnage en fonction de la durée d'exposition (NBA 710 mg.m⁻³ avec badge SKC 575-001). Le débit moyen et un intervalle de 2 % autour de ce débit sont indiqués en rouge. Le débit associé à une durée d'exposition de 15 minutes est mis en évidence.

Les autres protocoles ne fournissent pas d'information sur la stabilité du débit.

Rétrodiffusion :

Le protocole OSHA 1009 a étudié la rétrodiffusion des badges SKC 575-002 et 3M 3520 en déterminant le taux de récupération après exposition de 2 séries de badges à un air humide chargé (NBA 1435 / IBA 1416 / SBA 1910 mg.m⁻³) pendant 1 heure puis en exposant une des séries à un air humide propre pendant 180 minutes. La rétrodiffusion est négligeable dans ces conditions.

- **SKC575-002 – Taux de récupération (rétrodiffusion)**
 - NBA : 100,4%
 - IBA : 99,1%
 - SBA : 98%
- **3M 3520 OVM – Taux de récupération (rétrodiffusion)**
 - NBA : 99,3%
 - IBA : 100,4%
 - SBA : 97,8%

L'autre document OSHA (OSHA, 1998) a étudié la rétrodiffusion des badges SKC 575-001. Dix badges ont été exposés pendant 128 minutes à une atmosphère chargée en NBA (710 mg.m⁻³), puis 5 badges ont été exposés à nouveau durant 120 minutes à de l'air propre humide (21°C, 84% HR et une vitesse d'air faciale de 0,21 m.s⁻¹).

Un deuxième essai a été conduit sur 8 badges exposés 60 minutes en atmosphère chargée puis 4 d'entre eux à nouveau 60 minutes en air humide propre (22°C, 75% HR et 0,21 m.s⁻¹).

Dans les deux cas, aucune rétrodiffusion n'a été observée

- **SKC 575-001 – Taux de récupération (rétrodiffusion)**
 - NBA : 98,6% de récupération après 120 minutes d'exposition à de l'air propre
 - NBA : 102,2% de récupération après 60 minutes d'exposition à de l'air propre

Aucun essai de rétrodiffusion n'a été mené sur une période d'exposition complète de 8 heures. La rétrodiffusion a été étudiée sur une période complète de 4 heures.

Les autres protocoles ne mentionnent aucune donnée relative à la rétrodiffusion.

Domaine de validation :

Les domaines de validation sont disponibles pour les protocoles OSHA 1009 (SKC 575-002 et 3M 3520), INRS MétroPol-351 (GABIE) et OSHA (1998) (SKC 575-001). Les protocoles HSE MDHS 88 et ISO 16200-2 n'indiquent qu'un domaine d'application générique aux COV.

- OSHA 1009 : domaine de validation établi pour les badges SKC 575-002 et 3M 3520 sur la base d'essais en atmosphères contrôlées pour 4 heures d'exposition. A noter que des efficacités de désorption satisfaisantes sur tubes dopés ont été obtenues au niveau de la limite de quantification < 0,1*VLEP-8h. Le domaine est également transposé à une durée de 15 minutes d'exposition (domaine en italique). La vérification de la stabilité du débit a été conduite pour 15 minutes d'exposition :
 - **SKC575-002**
 - NBA : 0,2 – 4,41 mg/tube (72-1406 mg.m⁻³) soit 0,3 à 6*VLEP-8h
 - IBA : 0,2 – 4,42 mg/tube (71-1399 mg.m⁻³) soit 0,3 à 6*VLEP-8h
 - SBA : 0,3 – 5,88 mg/tube (96-1923 mg.m⁻³) soit 0,4 à 8*VLEP-8h

- NBA : 1020-22494 mg.m⁻³ sur 15 minutes (soit 1,4 à 31*VLCT-15min)
- IBA : 1013-22491 mg.m⁻³ sur 15 minutes (soit 1,4 à 31*VLCT-15min)
- SBA : 1570-30769 mg.m⁻³ sur 15 minutes (soit 2,2 à 43*VLCT-15min)
- **3M 3520**
 - NBA : 0,5 – 10,8 mg/tube (72-1443 mg.m⁻³) soit 0,3 à 6*VLEP-8h
 - IBA : 0,5 – 10,8 mg/tube (71-1479 mg.m⁻³) soit 0,3 à 6*VLEP-8h
 - SBA : 0,6 – 14,4 mg/tube (96-2134 mg.m⁻³) soit 0,4 à 8*VLEP-8h
 - NBA : 1069-23084 mg.m⁻³ sur 15 minutes (soit 1,5 à 32*VLCT-15min)
 - IBA : 1095-23661 mg.m⁻³ sur 15 minutes (soit 1,5 à 33*VLCT-15min)
 - SBA : 1423-34152 mg.m⁻³ sur 15 minutes (soit 2 à 47*VLCT-15min)
- INRS MétroPol-351 : le domaine de validation a été établi à partir des données de comparaison figurant dans la note documentaire de l'INRS ND2134 (INRS, 2000) :
 - **GABIE**
 - NBA : 18,9 – 139,1 mg.m⁻³ @ 7 h
soit 33,1 – 243,4 mg.m⁻³ @ 4 h (soit 0,1 à 1*VLEP-8h)
soit à titre indicatif 529 - 3895 mg.m⁻³ @ 15 minutes (stabilité du débit non étudiée)
- OSHA (1998) : le domaine de validation a été établi à partir de 16 tests réalisés sur des badges SKC 575-001 à différentes durées d'exposition (30 à 120 minutes) dans des atmosphères contrôlées chargées entre 71 et 710 mg.m⁻³ de NBA à une température de 21-23 °C et une humidité relative variant de 7 à 83 %.
 - **SKC575-001**
 - NBA : 28 - 1138 µg/badge (soit 8,3 - 339 mg.m⁻³ sur 4 heures à 14 mL.min⁻¹) ce qui correspond à 0,03 à 1,4*VLEP-8h

Capacité du préleveur :

Pour le protocole OSHA 1009, la capacité du préleveur peut être déduite de la durée maximale de 6,4 heures pour le test de stabilité du débit sur badges SKC 575-002 et sur 3M 3520.

- **SKC575-002 – capacité du préleveur**
 - NBA : 7,2 mg/tube
 - IBA : 7,2 mg/tube
 - SBA : 9,2 mg/tube
- **3M 3520– capacité du préleveur**
 - NBA : 17,3 mg/tube
 - IBA : 16,7 mg/tube
 - SBA : 20,4 mg/tube

Pour l'autre document OSHA (OSHA, 1998), la durée maximale de stabilité du débit n'est pas spécifiquement établie, elle est supérieure à 240 minutes. Une capacité minimale peut être néanmoins déduite de cette valeur.

- **SKC575-001 – capacité minimale du préleveur**

- NBA : > 2,4 mg/tube

Quelques données de capacité sont fournies par les fabricants pour d'autres supports (voir annexe).

Limite de quantification :

OSHA 1009 : la limite de quantification (LQ) a été déterminée par dopages de tubes comme étant la quantité minimale avec une erreur inférieure à la tolérance fixée. La concentration limite associée est exprimée pour une durée d'exposition de 4 heures.

- **SKC575-002 :**
 - NBA : 0,482 mg.m⁻³ (1,5 µg/badge)
 - IBA : 0,703 mg.m⁻³ (2,2 µg/badge)
 - SBA : 0,395 mg.m⁻³ (1,2 µg/badge)
- **3M 3520 OVM :**
 - NBA : 0,256 mg.m⁻³ (1,9 µg/badge)
 - IBA : 0,207 mg.m⁻³ (1,5 µg/badge)
 - SBA : 0,314 mg.m⁻³ (2,1 µg/badge)

Le protocole OSHA (1998) n'indique pas de limite de quantification du NBA sur badge SKC575-001. En se basant sur la donnée estimée par le fabricant de 9 µg de NBA sur le support, on peut estimer la LQ à 2,7 mg.m⁻³ sur la base d'un débit de 14 mL.min⁻¹ et une durée de 4 heures.

- **SKC575-001 :**
 - NBA : 2,7 mg.m⁻³ (estimée d'après donnée fabricant)

Les protocoles canadiens IRSST 249-1 (IBA) et 274-1 (SBA) rapportent une valeur minimale rapportée sur préleveur 3M 3500 sans préciser la méthode de détermination :

- **3M 3500 - LQ**
 - IBA : 180 µg (12,1 mg.m⁻³ @ 8 h)
 - SBA : 475 µg (34,6 mg.m⁻³ @ 8 h)

La limite de quantification des acétates de butyle n'est pas renseignée pour les autres préleveurs.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification et du domaine de validation, le domaine de mesure accessible permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h avec les préleveurs SKC 575-002 et 3M 3520 exposés pendant 4 heures.

L'utilisation des badges SKC 575-001 ou GABIE ne permet pas d'atteindre 2*VLEP-8h.

Au regard du contrôle réglementaire de la VLCT-15min, les préleveurs SKC 575-002 et 3M 3520 présentent un domaine de mesure accessible qui couvre 0,1 à 2*VLCT-15min. Toutefois, les données de validation ne couvrent pas 0,1 à 1*VLCT-15min.

L'utilisation du badge SKC 575-001 n'est pas recommandée sur 15 minutes. Il n'y a pas de données disponibles couvrant cette période d'exposition pour les autres préleveurs.

Efficacité de désorption / taux de récupération :

Le protocole OSHA 1009 a déterminé l'efficacité de désorption des acétates de butyle par dopage liquide sur les badges SKC 575-002 et 3M3520. Cinq niveaux compris entre la LQ et 10-15 mg/tube (correspondant à 2 fois la valeur limite du protocole) ont été testés avec 4 supports par niveau. Le solvant de désorption était le CS₂ (volume de 2 mL). Le protocole OSHA a également conduit des tests de récupération après exposition de 3 supports durant 4 heures en atmosphère sèche (20 % HR et 23 °C) à une concentration de 1435, 1416 et 1910 mg.m⁻³ en NBA, IBA et SBA respectivement. Des tests de récupération ont également été réalisés à 80 % HR et une faible concentration en NBA, IBA et SBA (respectivement 72, 71 et 96 mg.m⁻³).

- **SKC575-002 – efficacité de désorption :**
 - NBA : 98,9% (LQ) et 99,2% (0,002 à 4,41 mg/tube)
 - IBA : 98,6% (LQ) et 99,1% (0,002 à 4,42 mg/tube)
 - SBA : 98,5% (LQ) et 99,1% (0,001 à 5,88 mg/tube)
- **SKC575-002 – taux de récupération à 20 % HR :**
 - NBA : 97,6 % - 102,3 % @ 1435 mg.m⁻³
 - IBA : 98,7 % - 102,6 % @ 1416 mg.m⁻³
 - SBA : 98,5 % - 103,3 % @ 1910 mg.m⁻³
- **SKC575-002 – taux de récupération à 80 % HR :**
 - NBA : 95,6 % - 100,1 % @ 72 mg.m⁻³
 - IBA : 95,1 % - 101,3 % @ 71 mg.m⁻³
 - SBA : 94,7 % - 99,8 % @ 96 mg.m⁻³

- **3M 3520 – efficacité de désorption :**
 - NBA : 98% (LQ) et 98,9% (0,002 à 10,8 mg/tube)
 - IBA : 98,8% (LQ) et 99,2% (0,002 à 10,8 mg/tube)
 - SBA : 98,6% (LQ) et 99,1% (0,002 à 14,4 mg/tube)
- **3M 3520 – taux de récupération à 20 % HR :**
 - NBA : 97,8 % - 102,5 % @ 1435 mg.m⁻³
 - IBA : 97,7 % - 102,7 % @ 1416 mg.m⁻³
 - SBA : 96,3 % - 102,2 % @ 1910 mg.m⁻³
- **3M 3520 – taux de récupération à 80 % HR :**
 - NBA : 95,5 % - 100,9 % @ 72 mg.m⁻³
 - IBA : 96,2 % - 101,3 % @ 71 mg.m⁻³
 - SBA : 96,3 % - 100,7 % @ 96 mg.m⁻³

Le protocole OSHA (OSHA, 1998) a déterminé l'efficacité de désorption du NBA sur le badge SKC575-001 6 heures après un dopage liquide d'un mélange de COV contenant NBA. Le solvant utilisé pour la désorption était un mélange N,N-diméthylformamide / CS₂ 60/40 avec un volume de 2 mL. Le mélange permettait d'éviter la formation de deux phases dans l'extrait en présence d'eau. Trois niveaux ont été testés entre 16 et 2727 µg/tube.

- **SKC575-001 – efficacité de désorption :**

- NBA : 102,1 % (16 à 2727 µg/tube)

Il n'y a pas d'informations disponibles pour les autres supports mis à part quelques données constructeurs en annexe.

Linéarité du détecteur :

Le protocole OSHA 1009 a vérifié la linéarité du débit sur les supports SKC575-002 et 3M 3520 jusqu'à 18 mg/tube (NBA et IBA) et jusqu'à 25mg/tube (SBA).

L'information n'est pas disponible pour les autres supports, sauf une donnée constructeur (voir annexe).

Conditions environnementales :

Le protocole OSHA 1009 a conduit la plupart de ses essais à 80 % d'humidité relative sans observer une influence de cette dernière sur les supports SKC575-002 et 3M 3520. La pression et la température sont prises en compte en corrigeant le débit d'échantillonnage des supports. A noter que le protocole ne mentionne ni n'étudie l'influence d'une faible vitesse d'air ou de l'orientation du préleveur.

Les protocoles HSE MDHS 88 et ISO 16200-2 indiquent de manière générale que le débit d'échantillonnage ne varie pas significativement pour des vitesses d'air supérieures à 0,1 m.s⁻¹ dans le cas notamment de supports de type SKC575, 3M3000/3500, Orsa-5 et Radiello® RAD130. Elles notent toutefois une légère influence de la température influençant le débit d'échantillonnage de 2,5 % par °C.

L'autre document OSHA (OSHA, 1998) a étudié l'effet de la vitesse d'air faciale sur le badge SKC575-001 à 23 °C et 78 % HR ; une chute significative du débit d'échantillonnage de NBA est observée pour des vitesses d'air inférieures à environ 0,2 m.s⁻¹. Le protocole indique avoir observé le même phénomène sur des badges 3M.

Les tests menés selon un plan d'expérience par le protocole OSHA (1998) permettent de mettre en évidence l'influence majeure de la vitesse d'air (0,1 et 1,5 m.s⁻¹ testés) et dans une moindre mesure de la durée d'échantillonnage (30 et 120 minutes). L'influence des autres facteurs étudiés n'est pas significative pour le débit d'échantillonnage de NBA : l'orientation du badge, la présence d'autres COV, l'humidité relative et la concentration.

- **SKC575-001 – débit d'échantillonnage à différentes vitesses d'air**

- NBA : débit = 12,2 ± 0,4 mL.min⁻¹ @ 0,1 m.s⁻¹
- NBA : débit = 14,3 ± 0,5 mL.min⁻¹ @ 1,6 m.s⁻¹

Enfin, pour le badge GABIE, le protocole INRS MétroPol-351 indique qu'une variation de 5 °C entraîne une modification du débit de 2,5 %.

Conservation des échantillons :

Le protocole OSHA 1009 a déterminé des taux de récupération après stockage pendant 17 jours à 23 °C et à 4 °C de badges SKC575-002 et 3M 3520 exposés durant 4 heures dans une atmosphère contenant NBA, IBA et SBA à 23 °C et 80 % HR.

- **SKC575-002 – taux de récupération moyen après 17 jours à 23°C / 4 °C**

- NBA : 96,6% / 98% (718 mg.m⁻³)
- IBA : 96,5% / 96,6% (708 mg.m⁻³)
- SBA : 96,9% / 98% (955 mg.m⁻³)
- **3M 3520 – taux de récupération moyen après 17 jours à 23°C / 4 °C**
 - NBA : 96,3% / 97% (718 mg.m⁻³)
 - IBA : 96,6% / 97,3% (708 mg.m⁻³)
 - SBA : 96,1% / 98% (955 mg.m⁻³)

Des essais de conservation des échantillons n'ont pas été menés sur les autres supports. Le protocole INRS MétroPol-351 stipule que les badges GABIE doivent être conservés à 5 °C maximum.

L'extrait est considéré stable sur 24 heures avec des taux de récupération pour NBA, IBA ou SBA ≥ 96% sur SKC575-002 et ≥ 97% sur 3M 3520 (protocole OSHA 1009).

Spécificité de la méthode et interférences :

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

Le protocole OSHA 1009 a mené des tests de récupération dans une atmosphère à 23 °C et 80% HR contenant individuellement ou en mélange NBA, IBA ou SBA en présence d'autres COV jugés interférents (n-butanol, 4-méthyl-2-pentanone (méthylisobutylcétone) et le toluène) ainsi que l'acétate de tert-butyle (autre cible du protocole).

- **SKC575-002 – taux de récupération (COV interférents)**
 - NBA : 98,2 % - 104,1 % @ 718 mg.m⁻³
 - IBA : 96,7 % - 102,9 % @ 708 mg.m⁻³
 - SBA : 97,5 % - 103,7 % @ 955 mg.m⁻³
- **3M 3520 – taux de récupération (COV interférents)**
 - NBA : 97,9 % - 102,5 % @ 718 mg.m⁻³
 - IBA : 96,7 % - 102,8 % @ 708 mg.m⁻³
 - SBA : 98,8 % - 104,2 % @ 955 mg.m⁻³

Incertitudes de mesure :

Le protocole OSHA 1009 a déterminé l'incertitude globale élargie pour la mesure du NBA, de l'IBA et du SBA qui prend en compte le prélèvement en atmosphères contrôlées (molécules cibles seules pas en mélange, à 23 °C et 80% HR), une erreur de 6,4% sur le débit, l'erreur associée à l'analyse et à celle du stockage à température ambiante sur 17 jours :

- **SKC575-002 – incertitude globale élargie :**
 - NBA : ± 17,4% (T et P connus) à ± 23,7% (T et P inconnus) @718 mg.m⁻³
 - IBA : ± 17,4% (T et P connus) à ± 23,7% (T et P inconnus) @708 mg.m⁻³
 - SBA : ± 17,4% (T et P connus) à ± 23,7% (T et P inconnus) @955 mg.m⁻³

- **3M 3520 – incertitude globale élargie :**
- NBA : $\pm 13\%$ (T et P connus) à $\pm 20,8\%$ (T et P inconnus) @718 mg.m⁻³
- IBA : $\pm 13\%$ (T et P connus) à $\pm 20,8\%$ (T et P inconnus) @708 mg.m⁻³
- SBA : $\pm 13,1\%$ (T et P connus) à $\pm 20,8\%$ (T et P inconnus) @955 mg.m⁻³

Le protocole OSHA (1998) a déterminé pour le badge SKC575-001 et pour NBA, un coefficient de variation global du débit d'échantillonnage à partir d'un plan d'expériences prenant en compte différents facteurs (la concentration 71 et 710 mg.m⁻³, deux vitesses d'air 0,1 et 1,5 m.s⁻¹, deux durées d'exposition 30 et 120 minutes et l'orientation du capteur parallèle ou perpendiculaire).

- **SKC575-001 – coefficient de variation globale du débit d'échantillonnage :**
 - NBA : CV = 9,04 % pour un débit moyen de 13,25 mL.min⁻¹

Les protocoles IRSST 249-1 (IBA) et 274-1 (SBA) fournissent quant à eux un coefficient de variation analytique de 4,2 % sur badge 3M 3500 pour IBA et SBA sans donner plus de détails.

En conclusion, la méthode n°4 permet de couvrir partiellement le domaine de concentration de 24,1 à 482 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h) avec un prélèvement sur badge SKC575-002 ou 3M 3520 sur une durée d'exposition de 4 heures répété deux fois selon les recommandations du protocole OSHA 1009, et ce pour l'acétate de n-butyle (NBA), l'acétate d'isobutyle (IBA) et l'acétate de sec-butyle (SBA).

La méthode permet également de couvrir partiellement avec ces mêmes supports le domaine de concentration de 72,3 à 1446 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLCT-15min) sur une durée d'exposition de 15 minutes pour l'acétate de n-butyle (NBA) et l'acétate d'isobutyle (IBA). Le badge 3M 3520 de plus forte capacité est recommandé pour le suivi des expositions court terme de l'acétate de sec-butyle (SBA).

Des données de validation sont également disponibles pour la mesure de l'acétate de n-butyle (NBA) avec le badge SKC575-001 dans l'autre document OSHA (OSHA, 1998) venant compléter les normes HSE MDHS 88 et ISO 16200-2. Toutefois, elles ne permettent pas d'atteindre 2*VLEP-8h. Par ailleurs, le badge SKC575-001 n'est pas recommandé pour une exposition inférieure à 30 minutes et ne permet donc pas le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min.

L'ensemble des critères de validation est bien renseigné par le protocole OSHA 1009 pour les supports SKC575-002 et 3M 3520, y compris la stabilité du débit sur des durées aussi courtes que 15 minutes. Les données d'incertitude globale élargie ont été déterminées à une concentration supérieure à 2*VLEP-8h. Malgré le fait que les données de validation aient été établies pour des concentrations élevées, la limite de quantification atteinte avec ces supports, confortée par efficacités de désorption satisfaisantes à ce niveau, est suffisamment basse pour mesurer des concentrations inférieures à 0,1*VLEP-8h et à 0,1*VLCT-15min.

Il convient également de noter que, malgré l'absence d'indications sur l'influence d'une faible vitesse d'air sur le débit d'échantillonnage de ces deux supports, des tests menés sur un autre support dont les caractéristiques sont proches (SKC575-001) indiquent sa forte influence sur le débit d'échantillonnage.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode sur la base du protocole OSHA 1009 :

- ***pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h : en catégorie 1B avec l'utilisation des badges SKC575-002 ou 3M 3520, pour NBA, IBA et SBA ;***

- **pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme :**
 - **pour NBA, IBA : en catégorie 1B avec l'utilisation des badges SKC575-002 ou 3M 3520 ;**
 - **pour SBA, en catégorie 1B avec l'utilisation du badge 3M 3520 et en catégorie 2 avec l'utilisation du badge SKC575-002.**

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS₂ utilisé comme solvant pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.

5.5.2.5 Méthode n°5 : Prélèvement passif sur badge adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou GC/MS

La méthode n°5 est décrite par les protocoles HSE MDHS 80, HSE MDHS 104 et la norme NF EN ISO 16017-2.

Elle consiste en un prélèvement par diffusion axiale au niveau d'un tube en acier (de type Perkin Elmer) contenant un adsorbant de type Tenax TA ou Chromosorb 106, suivi d'une désorption thermique sous un flux d'azote vers un piège froid, puis un réchauffement rapide du piège permettant l'injection des substances extraites vers un GC/FID ou GC/MS.

Les trois protocoles n'indiquent qu'une seule valeur de débit d'échantillonnage, et ce pour l'acétate de n-butyle (NBA) sur tube passif Perkin Elmer avec Tenax TA.

- **Tube passif Perkin Elmer / Tenax TA – données normes**

- NBA : débit = 0,61 mL.min⁻¹ (B : validation partielle)

Des données complémentaires de débit notamment pour les autres acétates de butyle ou sur Chromosorb 106 ont toutefois été publiées dans le numéro 12 de la revue « The Diffusive Monitor » (HSE, 2001).

- **Tube passif Perkin Elmer / Tenax TA (HSE, 2001)**

- NBA : débit = 0,41 mL.min⁻¹ (B : validation partielle)
- IBA : débit = 0,40 mL.min⁻¹ (C : calculée d'après le volume de perçage)
- SBA : débit = 0,40 mL.min⁻¹ (C : validation d'après le volume de perçage)

- **Tube passif Perkin Elmer / Chromosorb 106 (HSE, 2001)**

- NBA : débit = 0,56 mL.min⁻¹ (A : validation complète)
- IBA : débit = 0,46 mL.min⁻¹ (C : calculée d'après le volume de perçage)
- SBA : débit = 0,48 mL.min⁻¹ (C : validation d'après le volume de perçage)

Les seules données de validation disponibles sont des taux de récupération de l'ordre de 100 % sur tubes dopés à 10,8 µg de NBA et 10,7 µg de IBA après 5 et 11 mois, et une fidélité analytique sur tubes dopés.

L'absence de données de validation essentielles propres aux acétates de butyle, comme la limite de quantification, le domaine de validation, des données de validation

et de stabilité du débit d'échantillonnage ou des essais de rétrodiffusion, conduisent à classer cette méthode en catégorie 3* pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h de l'acétate de n-butyle, d'isobutyle ou de sec-butyle.

Au regard, d'une part de la faible surface d'adsorbant exposée du fait du prélèvement par diffusion axiale et, d'autre part de la faible valeur de débit d'échantillonnage associée, plusieurs minutes sont nécessaires pour observer un débit stable sur ce type de préleveur. Dans ces conditions, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min ou le suivi des expositions court terme des acétates de n-butyle, d'isobutyle ou de sec-butyle.

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

Parmi les méthodes recensées pour la mesure des acétates de butyle dans l'air des lieux de travail, la méthode n°3 (NF ISO 16017-1 et EPA TO17) et la méthode n°5 (NF EN ISO 16017-2) s'appliquent également à l'air intérieur.

Ces différents protocoles sont génériques aux COV. Quelques données spécifiques aux acétates de butyle sont fournies dans ces protocoles et sont rappelées dans le tableau ci-dessous.

Aucune information sur la plage de concentration sur laquelle ces méthodes peuvent être mises en œuvre dans l'air intérieur n'est disponible.

Tableau 42 : Principales caractéristiques des méthodes de mesures des acétates de butyle applicables à l'air intérieur

Méthode			Limite de détection	Commentaires
N°	Descriptif	Protocole		
3	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/MS	EPA TO17 (1999)	NR	Adsorbants possibles : Acétate de n-butyle : Chromosorb 106 (SSV ¹¹ 730L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 85L) ou combinaison des tubes 1, 2 ou 3. Acétate d'isobutyle : Chromosorb 106 (SSV 440L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 130L) combinaison des tubes 1, 2 ou 3.
		NF EN ISO 16017-1 (2001)		
5	Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	NF EN ISO 16017-2 (2003)		Cf. § 5.5.2.5

¹¹ SSV : Safe Sampling Volume correspondant à 50% du volume de rétention ou 70% du volume de claquage (EPA TO 17)

5.6 Conclusions et recommandations

Cinq méthodes de mesure des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par head space GC/FID ou GC/MS
- méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS
- méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- méthode n°5 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID ou GC/MS

La méthode n°1 est décrite par 16 protocoles et se base sur un prélèvement, soit sur tube charbon actif de petite capacité (100/50 mg) dit TCAN (tube de charbon actif type NIOSH), soit sur tube charbon actif (TCA) de plus grande capacité (300/700 mg). Les données de validation satisfont aux exigences pour l'acétate de n-butyle (NBA), l'acétate d'isobutyle (IBA) et l'acétate de sec-butyle (SBA). Pour ce dernier, à noter l'absence de données de validation pour SBA sur le support TCA mais des performances identiques aux autres isomères sont observées pour les autres protocoles. Compte tenu de ces éléments, le prélèvement de SBA peut également être recommandé sur ce support.

En utilisant le tube TCAN, le débit doit être adapté à 20 mL.min⁻¹ sur 8 heures ou à 200 mL.min⁻¹ sur 15 minutes pour couvrir respectivement 0,1 à 2*VLEP-8h (sauf pour SBA : 0,2 à 2*VLEP-8h) et 0,1 à 2*VLCT-15min.

En utilisant le tube TCA, les données de validation permettent de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h en considérant un débit de 5 L.h⁻¹ sur 8 heures, ainsi que 0,1 à 2*VLCT-15min pour un débit de 20 L.h⁻¹ sur 15 minutes. Cette méthode est donc classée en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme de chacun des trois acétates de butyle.

La méthode n° 2 ne diffère de la méthode n° 1 que par l'analyse de l'espace de tête de l'extrait plutôt que de l'injection d'un aliquote et par l'emploi d'un tube de charbon actif de grande capacité 700/300 mg.

En adaptant le débit à 25 mL.min⁻¹ sur 8 heures, la méthode permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h. Sur une durée de 15 minutes, la méthode permet de couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min en adaptant le débit à 800 mL.min⁻¹, ce qui reste dans la gamme recommandée du protocole.

Les données de validation du protocole sont centrées sur l'IBA. La limite de quantification fournie reste toutefois indicative et les données d'incertitude fournies sont limitées. Aucune donnée n'est disponible pour le NBA et le SBA. Néanmoins, au vu des similitudes entre les isomères d'une part et avec la méthode n°1 d'autre part, les performances observées

devraient être proches. La méthode n°2 pourrait donc également être utilisée pour mesurer le NBA et le SBA.

Cette méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme de chacun des trois acétates de butyle.

La méthode n° 3 est couverte par 6 protocoles et présente notamment des données de validation pour le NBA et l'IBA sur la base de prélèvements actifs sur tubes contenant du Tenax TA ou du Chromosorb 106.

L'examen de ces données montre que le support n'a pas la capacité suffisante pour atteindre 2*VLEP-8h. Il serait nécessaire d'utiliser un très faible débit de prélèvement de 2 mL.min⁻¹ sur 15 minutes pour couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min. A l'heure actuelle, la mise en œuvre d'un tel débit n'est pas envisageable sur le terrain.

En conséquence, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme de chacun des trois acétates de butyle.

La méthode n° 4 est décrite par 6 protocoles complétés par un autre document (OSHA,1998) présentant des données de validation d'un des préleveurs passifs proposés (le badge SKC575-001). Les données de validation les plus complètes concernent les supports SKC575-002 et 3M 3520 OVM et ce, pour les trois acétates de butyle. La méthode permet de couvrir partiellement le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h avec ces badges sur une durée d'exposition de 4 heures répétée deux fois. Elle couvre également partiellement le domaine de 0,1 à 2*VLCT-15min en donnant préférence dans ce cas au badge 3M 3520 OVM de plus forte capacité notamment pour le SBA.

Les données de validation présentées satisfont aux exigences pour les trois substances notamment la stabilité du débit d'échantillonnage sur des durées aussi courtes que 15 minutes. Les données d'incertitude fournies ciblent néanmoins des concentrations en dehors du domaine. L'influence de la vitesse d'air a été évaluée sur un support dont les caractéristiques sont proches de ces deux supports.

Cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h pour chacun des trois acétates de butyle et l'utilisation des badges SKC575-002 ou 3M 3520.

Pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, cette méthode est classée :

- pour le NBA et l'IBA : en catégorie 1B avec l'utilisation des badges SKC575-002 ou 3M 3520 ;
- pour le SBA en catégorie 1B avec l'utilisation du badge 3M 3520 et en catégorie 2 avec l'utilisation du badge SKC575-002.

La méthode n° 5 est représentée par 3 protocoles reposant sur l'utilisation de tubes passifs contenant du Tenax TA ou du Chromosorb 106.

Cette méthode est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison de l'absence de données de validation disponibles dans les protocoles, que ce soit pour l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isobutyle ou l'acétate de sec-butyle. Elle est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme en raison de la durée nécessaire pour obtenir un débit de diffusion stable pour chacun des trois acétates de butyle.

Le groupe de travail recommande donc pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme des acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle la mise en œuvre des méthodes consistant à effectuer :

- un prélèvement actif sur tube de charbon actif, une désorption solvant et une analyse par GC/FID (méthode n°1).
- un prélèvement passif sur badge de charbon actif, une désorption solvant et une analyse par GC/FID (méthode n°4) avec l'utilisation des badges 3M 3520 et SKC 575-002. A noter que pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme de l'acétate de sec-butyle, seul le badge 3M3520 est recommandé.

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

Tableau 43 : Tableau 8 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'acétate de n-butyle, de l'acétate d'isobutyle et de l'acétate de sec-butyle dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009 NIOSH 1450 INSST MTA/MA-023/A92 IRSST MA-369 HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1, NF X 43-267, INRS MétroPol M 54, IRSST 274-1, IRSST 249-1, IRSST-77-1, DFG solvent mixtures method 1 (1997 et 2013) DFG solvent mixtures method 2 (1997 et 2013) IFA 7322	1A		
4	Prélèvement passif sur badge charbon actif (SKC 575-002 et 3M 3520 OVM) Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009	1B	1B ⁽¹⁾	

En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes.
⁽¹⁾ Pour l'acétate de sec-butyle : prélèvement uniquement sur badge 3M 3520.

5.7 Bibliographie

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

HSE (2001) - Health and Safety Executive CAR Committee (Committee on Analytical Requirements), Working Group 5. The Diffusive Monitor, issue 12. July 2001. 17p. (<https://www.hsl.gov.uk/media/394116/issue12.pdf>, consulté le 01/12/20)

INRS (2000). Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, n° 180, 3e trimestre 2000. ND 2134, pp 61-66. (<https://www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ND/TI-ND-2134/nd2134.pdf>, consulté le 07/12/2020)

PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 7758, Sec-butyl acetate; [cited 2021 Jan. 19]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sec-butyl-acetate>, consulté le 07/12/20

PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 31272, Butyl acetate; [cited 2021 Jan. 19]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Butyl-acetate>, consulté le 07/12/20

PubChem [Internet]. Bethesda (MD): National Library of Medicine (US), National Center for Biotechnology Information; 2004-. PubChem Compound Summary for CID 8038, Isobutyl acetate; [cited 2021 Jan. 19]. Available from: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isobutyl-acetate>, consulté le 07/12/20

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

AFNOR NF X43-267 (2014), Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant, Juin 2014.

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

AFNOR NF ISO 16200-2 (2000), Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion, Juin 2000, 34 p.

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

AFNOR NF EN ISO 16017-2 (2003) – Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : Echantillonnage par diffusion, mars 2003, 39 p.

DFG Solvent mixtures method 1 (1997) In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), 2002, Vol.6, p123 – 135. <https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix001e0006a> , consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 1 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2127- 2138. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix001e1816>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 2 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2139- 2155. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix002e1816>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 2 (1997). In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), 2002, Vol.6, p137 – 150 (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix002e0006b>, consulté le 07/07/20)

DFG solvent mixtures method 4 (1997) In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), p163 – 175. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix004e0006d> consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 5 (1997). In The MAK - Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 6 (2002), p177 – 199 (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix005e0006e>, consulté le 07/07/20)

DFG Solvent mixtures method 6 (2013). In The MAK - Collection for Occupational Health and Safety, 2016, Vol 1, No 3, p.2181- 2196 (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am0lmix006e1816>, consulté le 07/07/20)

EPA TO-17 (1999) : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, EPA/625/R-96/010b, January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 53p (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, consulté le 07/07/20)

HSE MDHS 72 (1993), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, consulté le 07/07/20).

HSE MDHS 80 (1995), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, consulté le 07/07/20).

HSE MDHS 88 (1997), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography, 20 p (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, consulté le 07/07/2020).

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes,

solvent desorption and gas chromatography, 24 p.
(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 07/07/2020)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p
(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>, consulté le 07/07/20) .

INRS MétroPol M-54 : M-54/V1.3. 2. Décembre 2017 Esters.
https://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_54-1/FicheMetropol-METROPOL_54.pdf consulté le 07/07/2020)

INRS MétroPol M-351. M-351/V02. Février 2017. Acétate de n-butyle.
https://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_351-1/FicheMetropol-METROPOL_351.pdf consulté le 07/07/2020)

INSST MTA/MA-023/A92 Determinación de ésteres I (acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isobutilo, acetato de n-butilo) en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases.
https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_023_A92.pdf/e3533526-8759-45d3-a305-e6b89a09e053 consulté le 07/07/2020)

IRSST-77-1. Acétate de butyle normal.
<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/188>

IRSST 249 – 1 : Acétate d'isobutyle.
<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/107> consulté le 07/07/2020)

IRSST 274-1 : acétate de butyle secondaire
<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/40> consulté le 07/07/2020)

IRSST MA-369 : Méthodes de laboratoire MÉTHODE ANALYTIQUE 369. 2012
<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-369-fr.pdf?v=2017-08-09> consulté le 07/07/2020)

NIOSH 1450 : NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Ester 1. Method 1450, issue 3, dated 15 March 2003. (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1450.pdf> consulté le 07/07/2020)

NIOSH 2549 (1996), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 2549, issue 1, dated 15 May 1996: Volatil organic compounds (screening) (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2549.pdf> , consulté le 06/07/2020)

OSHA 1009 : OSHA Sampling and analytical methods. n-Butyl Acetate, Isobutyl Acetate, sec-Butyl Acetate, tert-Butyl Acetate. January 2007.
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1009/1009.pdf> consulté le 07/07/2020)

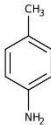
OSHA (1998). OSHA Sampling and Analytical Methods. Determination of the Sampling Rate Variation for SKC 575 Series Passive Samplers. April 1998.
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/studies/skc575/skc575.html>, consulté le 07/12/2020)

6 4-Aminotoluène

6.1 Informations générales

6.1.1 Identification de la substance

Tableau 44 : Identification du 4-aminotoluène

Identification de la substance	
Nom (IUPAC)	4-amino-1-méthylbenzène
Synonymes	p-Toluidine, 1-Amino-4-méthylbenzène, 4-Méthylbenzèneamine anglais : 4-toluidine, 4-Methylbenzeneamine
N° CAS	106-49-0
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-403-1
Formule brute	C ₇ H ₉ N
Formule semi-développée	CH ₃ C ₆ H ₄ NH ₂
Formule développée	
Famille chimique	Hydrocarbures aromatiques

6.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 45 : Propriétés physico-chimiques du 4-aminotoluène

Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Solide incolore d'odeur aromatique	Pubchem
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	107,15	Pubchem
Point d'ébullition (°C)	200	Pubchem
Point de fusion (°C)	44 - 45	Pubchem
Densité vapeur (air=1)	3,7 - 3,9	Pubchem
Densité relative (eau=1)	1,05	Pubchem
Tension de vapeur (Pa)	0,286 mm Hg at 25 °C soit 38,1 Pa à 25°C 0,13.10 ³ à 42°C	Pubchem
Solubilité (g.L ⁻¹)	Très soluble dans l'éthanol, la pyridine ; soluble dans l'éther diéthylique, l'acétone, le tétrachlorure de carbone. Facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le méthanol, le disulfure de carbone, les huiles, les acides dilués. Solubilité dans l'eau : 7,5 à 20 °C (faible)	Pubchem
Coefficient de partage n-octanol/eau (Log Kow)	1,39	
Principales impuretés	/	Pubchem
Source : Pubchem : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluidine#section=Vapor-Pressure , consulté le 20/11/2020		




6.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique en cas d'ingestion, toxique par contact cutané, toxique par inhalation, très toxique pour les organismes aquatiques, provoque une sévère irritation des yeux, est susceptible de provoquer un cancer et peut provoquer une allergie cutanée.

En outre, des classifications notifiées par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH classe également cette substance comme toxique pour les organismes aquatiques en entraînant des effets néfastes à long terme.

Tableau 46 : Classification du 4-aminotoluène

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3	H301 - Toxique en cas d'ingestion	Danger	  
	Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3	H311 - Toxique par contact cutané		
	Sensibilisation cutanée, catégorie 1, 1A, 1B	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
	Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
	Toxicité aiguë (par voie inhalation), catégorie 3	H331 - Toxique pour inhalation		
	Cancérogénicité, catégorie 2	H351 - Susceptible de provoquer le cancer		
	Danger pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400 - Très toxique pour les organismes aquatiques		
(source Echa : https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/22403 , consulté le 20/11/2020)				

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

Le 4-aminotoluène n'a pas été enregistré au titre du règlement REACH.

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.095>, consulté le 20/11/2020)

6.3 Utilisations et situations d'exposition

Cette substance est utilisée comme intermédiaire dans la synthèse d'autres produits chimiques.

Le plus important produit fabriqué à partir du 4-aminotoluène est l'acide 4B (acide 4-toluidine-3-sulfonique, un intermédiaire pour la production de pigments) qui représente environ 2/3 de la demande mondiale de p-toluidine. Le 4-aminotoluène est également utilisé en petites quantités pour la fabrication de : m-nitro-p-toluidine, acétoacétate-p-toluidine, acide di-p-toluidinotéréphtalique, qui sont tous des intermédiaires dans la production de pigments ; déshydro-p-toluidine, un intermédiaire dans la production de colorants ; pesticides et intermédiaires pharmaceutiques, et autres intermédiaires.

(<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/p-Toluidine#section=Uses>)

6.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

6.4.1 VLEP françaises

Aucune VLEP n'est actuellement établie concernant le 4-aminotoluène.

6.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit, en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, les VLEP indicatives suivantes pour le 4-aminotoluène :

- VLEP-8h = 4,46 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 8,92 mg.m⁻³

Cette VLEP-8h est également assortie d'une mention « Peau » indiquant la possibilité d'absorption importante par voie cutanée.

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

6.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 6.

Aucune méthode de mesure du 4-aminotoluène dans l'air intérieur ou dans l'air ambiant n'a été recensée.

Tableau 47 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail

Méthode					Références
N°	Description	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	
1	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, Elution acétonitrile / ammoniacque Analyse par GC/MS	GSP 1 Filtre fibres de verre 37mm imprégné H2SO4 0,5M	CH ₃ CN / NH ₄ OH	GC/MS	DGUV 213-583 méthode 1 (2012)
2	Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ , Elution hydroxyde de sodium / Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique Analyse par GC/MS ou GC/ECD	CFC 2 filtres fibres de verre 37mm imprégnés H2SO4	NaOH / C ₆ H ₆ CH ₂ Dérivation anhydride heptafluorobutyrique	GC/MS	DGUV 213-583 méthode 2 (2019)
				GC/ECD	OSHA 73 (1988)
3	Prélèvement actif sur tube XAD 7 Elution Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique Analyse par GC/MS ou GC/ECD	Tube XAD 7	C ₆ H ₆ CH ₂ Dérivation anhydride heptafluorobutyrique	GC/ECD	IFA 8776 (2004)

6.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

Les tableaux suivants présentent le classement des méthodes recensées et évaluées pour l'air des lieux de travail. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants.

Tableau 48 : Classement des méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail au regard de la VLEP-8h

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h		
			prélèvement	analyse	Méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ à l'aide d'un GSP 1, Elution acétonitrile / ammoniacque Analyse par GC/MS	DGUV 213-583 méthode 1	3*	3	3
2	Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ dans une CFC, Elution NaOH / Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique Analyse par GC/MS ou GC/ECD	DGUV 213-583 méthode 2 OSHA 73	3	1B	3
3	Prélèvement actif sur tube XAD 7 Elution Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique Analyse par GC/MS ou GC/ECD	IFA 8776		3	

Tableau 49 : Classement des méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail au regard de la VLCT-15min

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min		
			prélèvement	analyse	Méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre imprégné H ₂ SO ₄ à l'aide d'un GSP 1, Elution acétonitrile / ammoniacque Analyse par GC/MS	DGUV 213-583 méthode 1	3*	1B	2-3*
2	Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés H ₂ SO ₄ dans une CFC, Elution NaOH / Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique Analyse par GC/MS ou GC/ECD	DGUV 213-583 méthode 2 OSHA 73	3	1B	3
3	Prélèvement actif sur tube XAD 7 Elution Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique Analyse par GC/MS ou GC/ECD	IFA 8776		3	

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 0,446 – 8,92 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire)
- 0,1 à 2 *VLCT-15min = 0,892 - 17,84 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire)
- 0,5 à 2 *VLCT-15min = 4,46 - 17,84 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire)

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 4-aminotoluène est présent dans l'air sous forme d'aérosol.

La directive européenne ne précise pas quelle est la fraction conventionnelle prise en compte pour la valeur limite établie. Ainsi, c'est la fraction inhalable qui a été considérée par défaut.

Les graphiques ci-dessous présente les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard des VLEP fixées par l'Union Européenne.

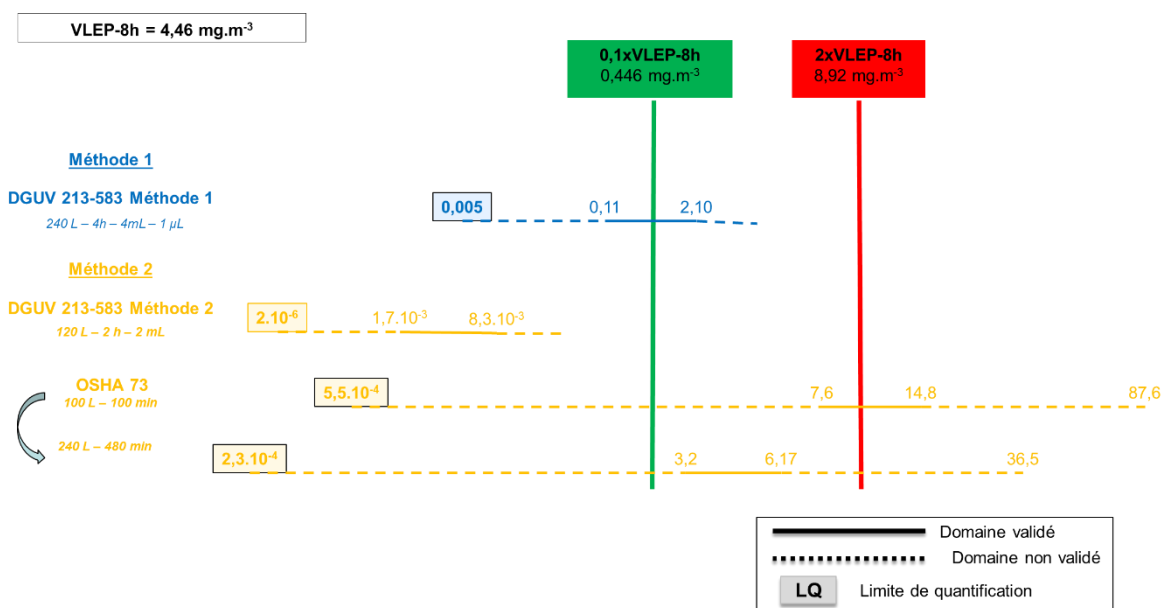


Figure 17 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure du 4-aminotoluène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

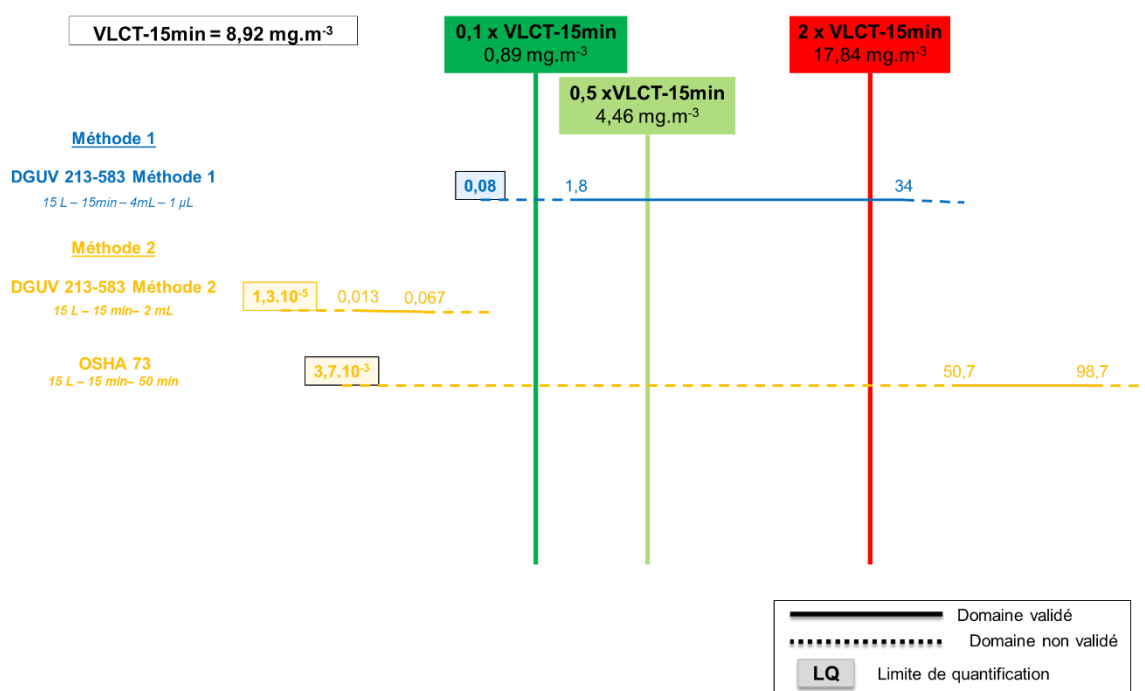


Figure 18 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure du 4-aminotoluène comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min

Remarque générale sur les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable dans le cas de supports imprégnés :

L'évaluation des dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable au regard de leur conformité vis-à-vis de la fraction conventionnelle réalisée dans le cadre de l'expertise relative aux poussières sans effet spécifique (PSES) a conduit à en classer certains en catégorie 2 et d'autres en catégorie 3 (Anses, 2020b).

Parmi les dispositifs de prélèvement classés en catégorie 2, le GSP 1 au débit de 1 L.min⁻¹, préconisé dans la méthode n°1 (Cf. Tableau 6 et Tableau 7), est une adaptation du GSP 3.5 évalué dans l'expertise relative aux PSES et fonctionnant au débit de 3,5 L.min⁻¹. Le diamètre et la hauteur du cône en entrée de la cassette sont dimensionnés pour conserver la même vitesse d'air, 1,25 m.sec⁻¹, et la même surface d'impact sur le filtre (Breuer, 1999). En l'absence de données de validation de ce dispositif vis-à-vis de la fraction inhalable, le GSP 1 est classé en catégorie 3*.

La cassette fermée 37 mm (CFC) préconisée dans la méthode n°2 est classée en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle inhalable et n'est pas recommandée pour le prélèvement de cette fraction. Par ailleurs, dans le cas de l'utilisation d'une CFC pour un prélèvement sur filtre imprégné, il n'est pas possible de récupérer les dépôts sur les parois soit par rinçage directement dans la cassette soit par essuyage en raison de la réaction chimique nécessaire sur le filtre imprégné pour piéger cette substance. C'est pourquoi, ce dispositif de prélèvement est également classé en catégorie 3 lorsqu'il est utilisé avec des filtres imprégnés.

Il est à noter que, parmi les dispositifs de prélèvement classés en catégorie 2 dans l'expertise PSES, la CFC munie d'une capsule soudée ne peut être mise en œuvre dans le cas de substances devant être prélevées sur un filtre imprégné car un tel dispositif n'existe pas.

6.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄ - Elution acétonitrile / ammoniacque - Analyse par GC/MS

La méthode est décrite par le protocole DGUV 213-583 méthode 1. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ sur un filtre en fibres de verre de 37mm imprégné d'acide sulfurique placé dans un GSP 1, puis une extraction à l'aide d'un mélange acétonitrile/ammoniacque (95/5) puis une analyse par chromatographie en phase gazeuse suivie d'une détection par spectrométrie de masse.

6.5.2.1.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction conventionnelle inhalable

Le prélèvement est effectué à l'aide d'un GSP 1. Ce dispositif n'a pas été évalué dans le cadre de l'expertise collective relative aux PSES comme indiqué en remarque générale dans le chapitre 6.5.1 (Anses, 2020b).

En l'absence de données de validation le GSP1 est classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable, tant pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min que pour le suivi des expositions court terme

6.5.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Domaine de validation :

Le domaine de validation couvre la plage 0,11 à 2,10 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé, soit 0,02 à 0,47*VLEP-8h, ce qui correspond à 26,4 à 504 µg par support.

Pour un prélèvement de 15 L d'air (soit 15 minutes au débit recommandé), le domaine de validation couvre la plage 1,8 à 34 mg.m⁻³, soit 0,2 à 3,8*VLCT-15min.

Capacité / volume de claquage :

La capacité du support ou le volume de claquage n'ont pas été déterminés. Toutefois, il n'a été observé aucun claquage lors des différents essais de validation réalisés (détermination de l'efficacité d'extraction, conservation, etc.).

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,3 ng injectés soit pour 4 mL de désorption et 1µL d'injection, 1,2 µg sur le support, ce qui correspond à :

- 5 µg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé
- 80 µg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (15 minutes au débit recommandé).

Domaine de mesure accessible :

La méthode ne permet pas de couvrir 2*VLEP-8h dans les conditions du protocole. Sans données sur la capacité ou le volume de claquage, il n'est pas possible de savoir si elle peut être adaptée pour atteindre 2* la VLEP-8h.

Pour 15 minutes de prélèvement, le domaine de mesure couvre 0,1 à 2*VLCT-15min.

Efficacité d'extraction :

L'efficacité d'extraction a été déterminée par dopage des filtres sur une gamme correspondant à 0,6 à 1,6 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé (ou bien 9,6 à 25,6 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé, à température ambiante et humidité relative de 55%. L'efficacité moyenne est de 99%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité du détecteur est vérifiée au travers de la courbe de calibration.

Conditions environnementales, interférences :

Le protocole DGUV 213-583 méthode 1 ne mentionne aucune information concernant les interférences, ni l'influence des conditions environnementales.

Conservation des échantillons :

Les échantillons sont stables 14 jours à température ambiante. Le protocole ne mentionne pas de détails sur les modalités des essais ni les taux de récupérations associés.

Spécificité de la méthode :

La spécificité de la méthode est assurée par un choix optimal des conditions chromatographiques.

Incertitudes :

Les incertitudes élargies de la méthode déterminées sur la plage 0,11 – 2,10 mg.m⁻³ (pour 240 L d'air prélevé) sont comprises entre 21 et 23%.

De nombreux critères essentiels de validation sont disponibles et satisfont aux exigences. Toutefois, la méthode d'analyse a été validée pour 240 L d'air, soit 4 heures de prélèvement, sur une gamme de concentration nettement inférieure à la gamme d'intérêt. La méthode ne permet pas d'atteindre 2 fois la VLEP-8h. En l'absence de données relatives au claquage, cette méthode d'analyse est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Pour un prélèvement de 15 minutes, la méthode est validée sur une plage de concentration qui couvre 0,1 à 2 fois la VLCT-15min. Le protocole ne mentionne pas d'informations relatives aux interférents, ni à l'influence de conditions environnementales, toutefois lors d'un prélèvement de 15 minutes, la présence potentielle d'autres composés susceptibles de réagir avec l'acide sulfurique et les conditions environnementales telle qu'une humidité relative élevée ont peu d'influence. De plus, une bonne séparation analytique est assurée par la mise en œuvre de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse. La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

6.5.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu du classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle et du classement de la méthode d'analyse, la méthode de mesure est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

6.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtres imprégné de H₂SO₄, élution NaOH/Toluène, dérivation anhydride heptafluorobutyrique et analyse par GC/MS ou GC/ECD

Cette méthode est décrite par les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 et OSHA 73. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ au travers de 2 filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique placés dans une cassette fermée 37mm pendant 100 ou 120 minutes (respectivement OSHA 73 et DGUV 213-583 méthode 2). Après prélèvement, les filtres sont élués avec un mélange NaOH/Toluène, puis une dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique est effectuée. L'analyse est ensuite réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GD/MS) (DGUV 213-583 méthode 2) ou à un détecteur à capture d'électron (GC/ECD) (OSHA 73).

6.5.2.2.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction conventionnelle inhalable

Le prélèvement est effectué à l'aide d'une cassette fermée 37mm. Ce dispositif de prélèvement ne permet pas de caractériser la fraction d'aérosol prélevée en référence à la fraction inhalable et n'est donc pas recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable comme indiqué en remarque générale dans le chapitre 6.5.1 (Anses, 2020b).

Ce dispositif de prélèvement est alors classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.

Le protocole DGUV 213-583 méthode 2 précise que l'utilisation du système GSP a montré une détérioration significative des taux de récupération par rapport à l'utilisation de cassettes en polystyrène. Le stockage des filtres dans les capsules GSP s'est également révélé inadapté.

6.5.2.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Domaine de validation :

Le protocole DGUV 213-583 méthode 2 a été validé sur la gamme 1,67 à 8,33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 120 L d'air prélevé, soit 0,0004 à 0,002 * VLEP-8h. Cette gamme correspond à 0,013 à 0,067 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé, soit 0,001 à 0,008 * VLCT-15min.

Le protocole OSHA 73 a été validé sur une gamme de concentration plus élevée : des essais de reproductibilité ont été réalisés de 7,6 à 14,8 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 100 L d'air prélevé, soit 1,7 à 3,3 * VLEP-8h. Pour 15 L d'air prélevé, cette gamme correspond à 50,7 à 98,7 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ soit 5,7 à 11 * VLCT-15min.

Capacité / volume de claquage :

Le volume de claquage n'a pas été déterminé. Toutefois, au cours des différents essais, aucun claquage n'a été observé. La capacité minimale du support correspond donc à la gamme haute du domaine de validation testée pour chacun des protocoles.

Il est à noter que le protocole OSHA 73 a déterminé une efficacité de collecte de :

- 95,7% à 17,5 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 100 L d'air prélevé (génération atmosphère par barbotage) (95,7% sur le 1^{er} filtre, et 0% sur le second),
- 97,6% (sur l'ensemble des 2 filtres) à 87,6 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 100 L d'air prélevé (79,7% sur le 1^{er} filtre, 17,9% sur le second filtre).

La capacité du support de l'OSHA 73 est nettement supérieure à 2*VLEP-8h pour un prélèvement de 100 minutes.

Limite de quantification :

- DGUV 213-583 méthode 2 : la limite de quantification est de 0,2 ng sur le filtre, soit 0,002 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 120 L d'air prélevé ou 0,013 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé.
- OSHA 73 : la limite de quantification est de 55,3 ng sur le filtre, soit 0,55 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 100 L d'air prélevé ou 3,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé.

Quel que soit le protocole, la limite de quantification est inférieure aux dixièmes de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

Domaine de mesure accessible :

Les deux protocoles ont été validés sur des domaines de concentration très différents, et pour des volumes d'air de 100 et 120 L correspondant à des durées de 100 à 120 minutes. Les limites de quantification sont inférieures aux dixièmes de la VLEP-8h et de la VLCT-15min.

Même si aucune information relative au claquage n'est disponible, l'efficacité de collecte a été déterminée pour une concentration allant jusqu'à 87,6 mg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé dans le protocole OSHA 73. Il devrait donc être possible de prélever un volume d'air plus important à 2*VLEP-8h sans risque de saturer le support.

Ainsi avec un prélèvement de 240 L d'air, soit 4 heures, le domaine de mesure accessible serait 2,3.10⁻⁴ à 36,5 mg.m⁻³, et couvrirait 0,1 à 2*VLEP-8h.

Le domaine de mesure accessible permet de couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes au débit recommandé.

Efficacité d'extraction :

L'efficacité d'extraction a été déterminée dans les deux protocoles par dopage de filtre :

- DGUV 213-583 méthode 2 : l'efficacité d'extraction moyenne est de 87% sur la gamme 1,04 à 100 µg.m⁻³ pour 120 L d'air prélevé (température 22°C et humidité relative = 55%).
- OSHA 73 : L'efficacité d'extraction déterminée par dopage sur filtre à un seul niveau correspondant à 8,8 mg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé est de 98,4%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité a été vérifiée sur la gamme 4,4 à 17,6 mg.m⁻³ pour 100L d'air prélevé dans le protocole OSHA 73.

Conditions environnementales :

Les différents essais ont été réalisés à température ambiante et une humidité relative de 55%. Le protocole précise qu'un taux d'humidité plus élevé (75 % d'humidité relative) a permis d'améliorer sensiblement les récupérations (mais ne donne pas plus de détail).

Dans le protocole OSHA 73, les essais ont été réalisés à température ambiante et environ 80% HR.

Conservation des échantillons :

Les échantillons sont stables 15 jours à 0°C avec un taux de récupération supérieur à 90% ou bien à 21°C avec un taux de récupération un peu plus faible (> 87,3%) (OSHA 73). Le protocole DGUV 213-583 méthode 2 mentionne que les échantillons sont stables 7 jours à température ambiante dans la cassette et que le filtre désorbé est stable 14 jours à température ambiante. Il recommande également de conserver les échantillons à l'abri de la lumière, les toluidines étant photosensibles.

Interférences :

Le protocole OSHA 73 mentionne que toute substance réagissant avec l'acide sulfurique est une potentielle interférence.

Spécificité de la méthode :

La spécificité de la méthode est assurée par un choix optimal des conditions chromatographiques.

Incertitudes :

Les incertitudes de mesure élargies déterminées dans le protocole DGUV 213-583 méthode 2 sont de 24 à 30% et dans le protocole OSHA 73 de $\pm 11,2\%$ sur leur domaine de validation respectif.

L'ensemble des critères essentiels de validation sont disponibles et satisfont aux exigences. Toutefois, la méthode d'analyse a été validée pour 100 ou 120 L d'air, soit 2 heures de prélèvement. Compte tenu des données relatives à l'efficacité de collecte déterminée pour 100 L d'air prélevé à des concentrations nettement supérieures à 2*VLEP-8h, il devrait donc être possible de prélever 240 L d'air à 2*VLEP-8h sans risque de saturer le support.

La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLEP-8h.

Le domaine de mesure couvre 0,1 à 2*VLCT-15min mais la plupart des données (efficacité d'extraction, incertitudes) ont été obtenues sur une gamme de concentration nettement supérieure à ce domaine de concentration. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

6.5.2.2.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu du classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle et du classement de la méthode d'analyse, la méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

6.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube XAD 7, élution toluène puis dérivaison anhydride heptafluorobutyrique et analyse par GC/ECD

Cette méthode est décrite par le protocole IFA 8776. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif à 10L.h⁻¹ au travers d'un tube de résine XAD-7, une extraction au toluène puis une dérivaison avec de l'anhydride heptafluorobutyrique et une analyse par GC/ECD. Le protocole précise que cette méthode a été développée pour les mesures dans les fonderies.

Le dispositif de prélèvement n'est pas adapté pour la collecte des composés sous forme particulaire.

Les seules données de validation disponibles dans le protocole FA 8776 sont :

- la limite de quantification à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 20 L d'air prélevé ;
- un taux de récupération de 92% ;
- des coefficients de variation pour 4 niveaux de concentration entre $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $2 \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (2,6 à 6%).

La nature et les conditions des essais réalisés ne sont pas précisées.

Compte tenu du dispositif de prélèvement inadapté à la nature physique du 4-aminotoluène dans l'air à température ambiante et des rares données de validation, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

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

Aucune méthode de mesure du 4-aminotoluène dans l'air intérieur, ni l'air ambiant, n'a été recensée.

6.6 Conclusions et recommandations

Trois méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'un dispositif GSP 1, élution acétonitrile / ammoniacale, analyse par GC/MS
- méthode n°2 : Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC, élution hydroxyde de sodium / toluène, dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou chromatographie gazeuse – détection par capture d'électrons (GC/ECD)
- méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube XAD 7, élution toluène puis dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou GC/ECD

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 4-aminotoluène est présent dans l'air des lieux de travail sous forme vapeur et particulaire. C'est pourquoi la méthode n°3, décrite par le protocole IFA 8776, ne permettant de prélever que la phase gazeuse, est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

La méthode n°1, décrite par le protocole DGUV 213-583 méthode 1, met en œuvre un dispositif de prélèvement GSP1. Bien qu'adapté du GSP3.5 considéré comme indicatif de la fraction inhalable (Anses, 2020b), aucune donnée de validation du GSP1 vis-à-vis de la fraction inhalable n'est disponible, que ce dispositif de prélèvement soit utilisé avec filtre imprégné ou non. Ce dispositif de prélèvement est donc classé en catégorie 3* au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Par ailleurs, la méthode ne permet pas d'atteindre 2 fois la VLEP-8h. En l'absence de données relatives au claquage, la méthode d'analyse et, par conséquent, la méthode de mesure sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Par contre, pour un prélèvement de 15 minutes, la méthode d'analyse est validée sur une plage de concentration qui couvre 0,1 à 2 fois la VLCT-15min. Elle est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min bien que les informations relatives à l'influence des interférents ou des conditions environnementales ne soient pas mentionnées. En effet, ces paramètres n'ont que peu d'influence sur un prélèvement de 15 minutes.

Aussi, la méthode de mesure est donc classée en catégorie 3*, correspondant au classement global (prélèvement + analyse), pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

La méthode n°2 met en œuvre un dispositif de prélèvement CFC, qui n'est pas conforme à la fraction inhalable (Anses, 2020b). Ce dispositif de prélèvement est donc classé en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Cette méthode est validée analytiquement pour un prélèvement de 100-120 L d'air à 1 L.min⁻¹, soit 2 heures de prélèvement.

Compte tenu des données relatives à l'efficacité de collecte déterminée pour 100 L d'air prélevé à des concentrations nettement supérieures à 2*VLEP-8h, il devrait donc être possible d'effectuer un prélèvement de 4 heures (soit 240 L d'air) à 2*VLEP-8h sans risque de saturer le support. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLEP-8h.

Le domaine de mesure couvre 0,1 à 2*VLCT-15min mais la plupart des données (efficacité d'extraction, incertitudes) ont été obtenues sur une gamme de concentrations nettement supérieure à ce domaine de concentrations. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

Par conséquent, la méthode n°2 est classée en catégorie 3, correspondant au classement global (prélèvement + analyse), pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

Ainsi, aucune méthode de mesure du 4-aminotoluène n'est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min ou le suivi des expositions court terme.

Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 ou la méthode d'analyse décrite dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73, devrait permettre de mesurer le 4-aminotoluène aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.

A noter que le protocole DGUV 213-583 méthode 2 ne recommande pas l'utilisation du GSP en raison d'une détérioration significative des taux de récupération par rapport à l'utilisation de cassettes en polystyrène.

6.7 Bibliographie

Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

BREUER D. Measurement of vapour-aerosol mixtures. J. Environ. Monit., 1999, Vol. 1, pp. 299-305.

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

DGUV 213-583 – méthode 1 (Juni 2019 – erstellt März 2012) - Verfahren zur Bestimmung von aromatischen Amininen – Verfahren 01 : Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem sauer imprägnierten Filter, Gaschromatographie nach Elution - Aromatische Amine – 01 – GC - DGUV (<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/2599>, consulté le 07/07/20).

DGUV 213-583 – méthode 2 (Juni 2019) - Verfahren zur Bestimmung von aromatischen Amininen – Verfahren 02 : Probenahme mit Pumpe und Abscheidung auf einem sauer imprägnierten Filter, Gaschromatographie nach alkalischer Extraktion und Derivatisierung Aromatische Amine – 02 – GCMSD - DGUV (<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/2599>, consulté le 07/07/20).

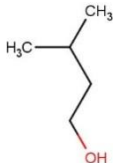
OSHA 73 - OSHA Sampling and analytical methods – o-toluidine, m-toluidine, p-toluidine– Method n°73, August 1988. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org073/org073.html>, consulté le 07/07/2020)

7 Alcool isoamylique

7.1 Informations générales

7.1.1 Identification de la substance

Tableau 50 : Identification de l'alcool isoamylique

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	3-méthylbutan-1-ol	INRS, Echa
Synonymes :	Alcool isoamylique, alcool isoamylique primaire, isopentanol Dénomination anglaise : 3-methylbutan-1-ol, iso amyl alcohol ,iso pentyl alcohol	
N° CAS :	123-51-3	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	204-633-5	
Formule brute :	C ₅ H ₁₂ O	
Formule semi-développée :	(CH ₃) ₂ CH-CH ₂ -CH ₂ -OH	
Formule développée		
Famille chimique	alcool	
Source : INRS, Echa https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.213		

7.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 51 : Propriétés physico-chimiques de l'alcool isoamylique

Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide	INRS
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	88,148	INRS
Point d'ébullition (°C)	131,4	INRS
Point de fusion (°C) :	-117,2	INRS
Densité vapeur (air=1)	3,04	INRS
Densité relative (eau=1)	0,8092	INRS
Tension de vapeur (Pa)	3 10 ² @ 20 °C	Echa
Solubilité (g.L ⁻¹)	Dans l'eau : 26,7 @ 25 °C Soluble dans l'éthanol, l'eau et de nombreux solvants organiques	Echa, Pubchem
Coefficient de partage n-octanol/eau (Log Kow)	1,35 @ pH 6.5	Echa
Principales impuretés	NR	/
<i>National Center for Biotechnology Information (2020). PubChem Compound Summary for CID 31260, Isoamyl alcohol. Retrieved December 1, 2020 from https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isoamyl-alcohol.</i>		


7.2 Réglementation



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

L'alcool isoamylique ne fait pas l'objet d'une classification et d'un étiquetage harmonisés approuvés par l'Union européenne.

Les classifications proposées par les notifiants dans les dossiers d'enregistrement de Reach sont mentionnées dans le Tableau 52.

Tableau 52 : Classifications de l'alcool isoamylique notifiées dans les dossiers d'enregistrement Reach

Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Liquides inflammables, catégorie 3	H226 : liquides et vapeurs inflammables	Danger	
Corrosion/irritation cutanée, catégorie 2	H315 : provoque une irritation cutanée		
Lésions oculaires graves/irritation oculaire	H318 : provoque des lésions oculaires graves		

Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4	H332 : nocif par inhalation		 
Toxicité spécifique pour certains organes cibles – Exposition unique, catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H335 : peut irriter les voies respiratoires		
	EUH066 : l'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau		

(source : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13936/2/1>, consulté le 15/12/2020)

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

Cette substance fait l'objet de dossiers d'enregistrement au titre du règlement REACH pour un tonnage supérieur à 100 tonnes par an.

(source : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13936/2/1>, consulté le 15/12/2020)

7.3 Utilisations et situations d'exposition

Les principales applications des pentanols sont les suivantes :

- Intermédiaire en synthèse organique ;
- parfums et arômes ;
- solvants dans la fabrication de résines, fluides hydrauliques.

(INRS, Fiche toxicologique)

L'alcool isoamylique est utilisé dans les produits suivants : polymères, produits chimiques de laboratoire, produits de revêtement, charges, mastics, plâtres, pâte à modeler, peintures au doigt, lubrifiants et graisses et produits de lavage et de nettoyage. Il est également utilisé dans le domaine de la recherche et développement.

(Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.004.213>)

7.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

7.4.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987 établit pour l'alcool isoamylique les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 360 mg.m⁻³.
- VLCT-15min = non établie

7.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établit, en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, les VLEP indicatives suivantes pour l'alcool isoamylique :

- VLEP-8h = 18 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 37 mg.m⁻³

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

7.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail recensés. Aucune méthode de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air intérieur ou dans l'air ambiant n'a été recensée.

Tableau 53 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur/air ambiant

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur/air ambiant
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85 (2016)	/
		NF X43-267 (2014)	
		NIOSH 1402 (1994) (HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001)) NIOSH 1405 (2003, update de NIOSH 1402)	
2	Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 (1997)	/
		ISO 16200-2 (2000)	

Les deux méthodes sont spécifiques au domaine de l'air des lieux de travail. Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans le Tableau 54 et l'Annexe 7.

Tableau 54: Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail

Méthodes					
N°	Référence protocoles	Prélèvement	Support	Désorption	Analyse
1	INRS MétroPol M-85	Actif	Tube de charbon actif (100/50 mg)	CS ₂ /CH ₂ Cl ₂ (50/50)	GC/FID ou MS
	NF X43-267	Actif	Tube de charbon actif (100/50mg) ou gel de silice	CS ₂ /CH ₂ Cl ₂ (90/10) ou eau (gel de silice)	
	NIOSH 1402 (HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1)	Actif	Tube de charbon actif (100/50 mg)	CS ₂ /2-propanol (95/5)	
	NIOSH 1405 (update de NIOSH 1402)	Actif			
2	HSE MDHS 88	Passif	Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC 575-002	NR	
	ISO 16200-2	Passif	Dräger ORSA-5 3M SKC Assay Technologie	NR	

7.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

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

Tableau 55: Classement global des méthodes de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85			1B
		NF X43-267			
		NIOSH 1402 (HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1)			
		NIOSH 1405 (update de NIOSH 1402)			
2	Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88			3*
		ISO 16200-2			

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h (18 mg.m⁻³) et de la VLCT-15min (37 mg.m⁻³) de l'alcool isoamylique, les méthodes doivent être validées sur les intervalles de concentrations suivants :

- 0,1 à 2 * VLEP-8h : 1,8 - 36 mg.m⁻³;
- 0,1 à 2 * VLCT-15min : 3,7 - 74 mg.m⁻³.

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

Les graphiques ci-dessous présentent les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h et de la VLCT-15min fixées par la Directive (UE) 2019/1831.

Seule la méthode n°1 est représentée car elle est la seule méthode pour laquelle les données de validation essentielles sont disponibles.

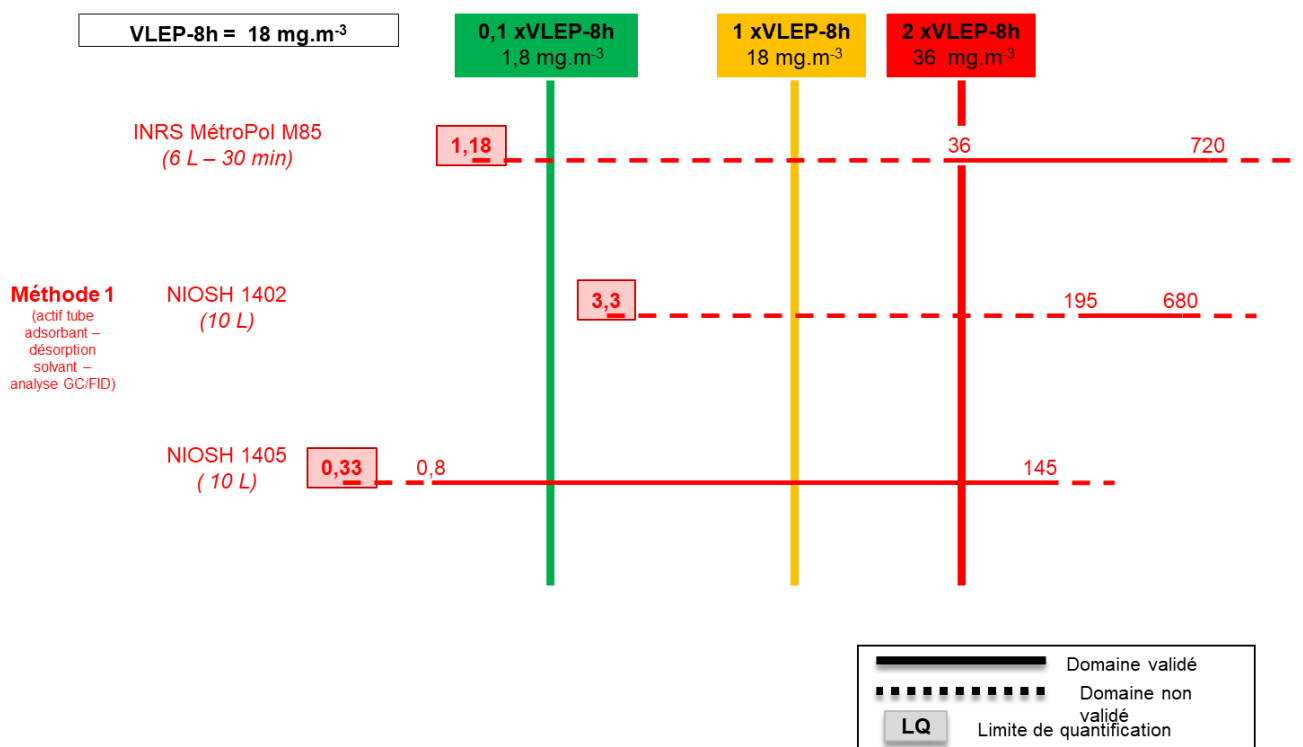


Figure 19 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 de l'alcool isoamylique comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

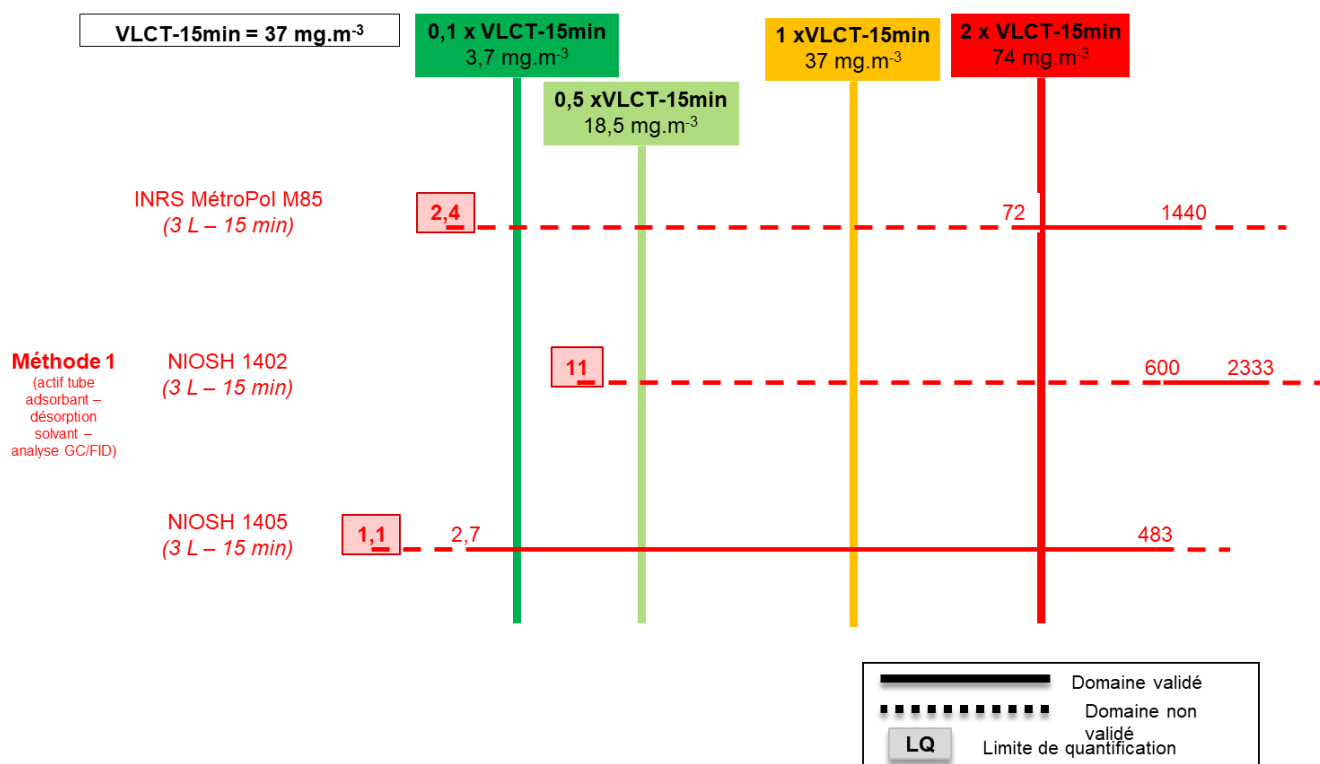


Figure 20 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 de l'alcool isoamylique comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLCT-15min

7.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID

La méthode n°1 est décrite par quatre protocoles : INRS MétroPol M-85, NF X43-267, NIOSH 1402 (HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1) et NIOSH 1405 (update de NIOSH 1402 datant de 1984). Cette méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube de charbon actif (100/50 mg) suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par GC/FID ou GC/MS.

Le protocole NF X43-267 est un protocole générique sans aucune donnée spécifique à l'alcool isoamylique. Les 3 autres protocoles diffèrent essentiellement par certains paramètres analytiques (température de l'injecteur, volume injecté, type de colonne, programme thermique du four et débit de gaz vecteur). L'ensemble des données recueillies pour chaque protocole est détaillé en Annexe 7.

Conditions de prélèvement :

Dans le tableau suivant sont synthétisées les recommandations en terme de débit, volume et durée de prélèvement pour les 3 protocoles.

Tableau 56 : Conditions de prélèvement de l'alcool isoamylique préconisées

	INRS MétroPol M-85	NIOSH 1402	NIOSH 1405
Débit (L.min ⁻¹)	0,2	0,01/0,02 à 0,2	0,01 à 0,2
Volume (L)	6	1 à 10	1 à 10
Durée (min)	30	15 à 480	15 à 480

Domaine de validation :

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

- INRS MétroPol M-85 : 36-720 mg.m⁻³ pour 6 L d'air prélevé (soit 216 à 4320 µg sur le dispositif), ce qui représente 2 à 40*VLEP-8h ; Pour 3 L d'air (15 minutes au débit recommandé), le domaine couvre 72 à 1440 mg.m⁻³, soit 2 à 40*VLCT-15min.
- NIOSH 1402 : 195 à 680 mg.m⁻³ pour environ 10 L d'air prélevé (soit 1800 à 7000 µg sur le dispositif), soit 11 à 38*VLEP-8h. Pour 3L d'air prélevé, ce domaine correspond à 600 – 2333 mg.m⁻³ soit 17 à 65*VLCT-15min ;
- NIOSH 1405 : 0,8 à 145 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé (soit 8 à 1450 µg sur le dispositif), soit 0,04 à 8*VLEP-8h. Pour 3 L d'air prélevé, le domaine couvre 2,7 à 483 mg.m⁻³ soit 0,75 à 13*VLCT-15min.

Capacité / volume de claquage :

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

- INRS MétroPol M-85 : Aucune information concernant la capacité de piégeage et/ou le volume de claquage n'est fournie dans ce protocole ;
- NIOSH 1402 : Le volume de claquage a été estimé en air sec à 34 L à 200 ppm soit à 732 mg.m⁻³ ;
- NIOSH 1405 : Le volume de claquage a été estimé en air sec à 34 L à 200 ppm soit à 732 mg.m⁻³.

Limite de quantification pour VLEP-8h :

Les limites de quantification ont été estimées à partir des limites de détection (LQ = 3,3 * LD) :

- INRS MétroPol M-85 : 7,13 µg sur le support, soit 1,2 mg.m⁻³ pour 6 L d'air prélevé ;
- NIOSH 1402 : 3,3 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé ;
- NIOSH 1405 : 0,33 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé.

En conclusion, les protocoles INRS MétroPol M-85 et NIOSH 1405 présentent une limite de quantification inférieure à 0,1*VLEP-8h.

Limite de quantification pour VLCT-15min :

Les limites de quantification ont été estimées à partir des limites de détection (LQ = 3,3 * LD) :

- INRS MétroPol M-85 : 7,13 µg sur le support soit 2,4 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé ;
- NIOSH 1402 : 11 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé ;
- NIOSH 1405 : 1,1 mg.m⁻³ pour 3 L d'air prélevé.

En conclusion, les protocoles INRS MétroPol M-85 et NIOSH 1405 présentent une limite de quantification inférieure à 0,1*VLCT-15min.

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible dans les conditions des protocoles NIOSH 1405 et INRS MétroPol M85 permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h, avec respectivement 10 L d'air prélevé (soit 8 heures de prélèvement à 20 mL.min⁻¹) et 6L d'air prélevé (soit 30 minutes à 0,2 L.min⁻¹).

Il est également possible dans les conditions de ces protocoles de couvrir 0,1 à 2*VLCT-15min, avec un prélèvement de 15 minutes au débit recommandé (soit 3 L d'air prélevé).

Par contre les données du protocole NIOSH 1402 ne permettent pas d'atteindre 0,1 VLEP-8h et 0,1*VLCT-15min.

Efficacité de désorption / taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués pour les 3 protocoles :

- INRS MétroPol M-85 : Plusieurs niveaux de concentration ont été testés, 36, 360 et 720 mg.m⁻³ pour 6 L d'air prélevé. Le taux de récupération moyen est de 96% (écart type : 2,7%). La technique utilisée pour doper le dispositif de prélèvement n'est pas précisée ;
- NIOSH 1402 : Le taux de récupération et l'efficacité de désorption ont été évalués sur le domaine 195 à 680 mg.m⁻³ en générant des échantillons gazeux à partir de la substance pure (air sec). Le taux de récupération est de 107,6% tandis que l'efficacité de désorption est de 99%.
- NIOSH 1405 : L'efficacité de désorption a été évaluée sur le domaine 8 à 1450 µg sur le dispositif en utilisant des tubes Anasorb CSC enrichis en alcool isoamylique. Elle est de 92%.

Linéarité du détecteur :

La vérification de la linéarité du détecteur n'est explicitement mentionnée que dans le protocole INRS MétroPol M-85 sur le domaine de concentrations 36 à 720 mg.m⁻³.

Conditions environnementales :

Une humidité élevée réduit la capacité de piégeage mais la validation de la méthode a été réalisée en air sec. Aucun autre impact des conditions environnementales n'est mentionné.

Conservation des échantillons :

La conservation des échantillons a été évaluée pour 2 des 3 protocoles :

- INRS MétroPol M-85 : la durée de conservation a été testée et validée à trois niveaux de concentration (36, 360 et 720 mg.m⁻³) sur 8 jours. Le taux de récupération moyen après 8 jours de conservation à température ambiante est de 93,3% (écart type : 3,3%). Par ailleurs, le protocole recommande de mettre les tubes au réfrigérateur (4°C) le plus tôt possible après le prélèvement ;
- NIOSH 1402 : aucun essai de conservation et de stockage avant analyse n'a été réalisé. Un stockage au congélateur est recommandé ;
- NIOSH 1405 : des essais de conservation ont été réalisés à 7, 14, 21 et 30 jours de stockage à 5°C, à deux niveaux de concentration (10 et 150 µg sur le dispositif). Les résultats obtenus permettent d'émettre les recommandations suivantes : conservation 14 jours pour 10 µg sur le dispositif et 30 jours pour 150 µg.

Spécificité de la méthode :

Cette méthode permet l'identification et la quantification de l'alcool isoamylique sous forme gazeuse. Aucune source d'interférence n'est mentionnée si ce n'est le fait que des composés moins volatils peuvent déplacer les composés plus volatils sur le charbon (NIOSH 1402 et

1405). Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et des conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre l'alcool isoamylique et d'éventuels interférents analytiques.

Incertitudes :

Les données suivantes sont disponibles :

- INRS MétroPol M-85 : Les seules données d'incertitude disponibles sont les écarts-types de répétabilité déterminés lors des essais de détermination du taux de récupération (2,7%) et des essais de conservation (3,3%) ;
- NIOSH 1402 : Les données d'incertitude disponibles sont l'incertitude élargie (*accuracy*) (+/- 20%), la fidélité globale (*overall precision*) (7,7%) et la fidélité analytique (*measurement precision*) (2%). Il est à noter que l'incertitude élargie (*accuracy*) n'est pas détaillée dans la partie évaluation du protocole et n'est pas reprise dans le protocole NIOSH 1405 ;
- NIOSH 1405 : La seule donnée d'incertitude disponible est la fidélité analytique (*measurement precision*) (1,7%).

En conclusion, il est possible de couvrir les domaines de concentrations 1,8 - 36 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLEP-8h) et 3,7 - 74 mg.m⁻³ (correspondant à 0,1 à 2 fois la VLCT-15min) avec les protocoles INRS MétroPol M-85 et NIOSH 1405 qui actualise et complète le protocole NIOSH 1402.

Ces protocoles permettant de disposer de données de fidélité et d'écart type de répétabilité, mais pas d'incertitude élargie, hormis dans le protocole NIOSH 1402 mais cette incertitude élargie (*accuracy*) n'est pas détaillée dans la partie évaluation du protocole et n'est pas reprise dans le protocole NIOSH 1405.

Par ailleurs, les données de validation ont été obtenues en air sec alors que deux des trois protocoles précisent qu'une humidité élevée est susceptible de réduire la capacité de piégeage.

Ces éléments conduisent à classer cette méthode en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

7.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID

La méthode n°2 est décrite par deux protocoles, HSE MDHS 88 et ISO 16200-2. Elle est basée sur un prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant (Dräger ORSA-5, 3M 3500/20, SKC 575-002 ou Assay Technology) suivi d'une désorption au solvant puis d'une analyse par GC/FID ou GC/MS. Il s'agit de protocoles génériques sans aucune donnée spécifique à l'alcool isoamylique à l'exception de débits d'échantillonnage (Dräger ORSA-5 : 5,46 cm³.min⁻¹ (débit calculé théorique) ; 3M 3500/20 : 32,3 cm³.min⁻¹ (débit expérimental, validation partielle) ; SKC 575-002 : 13,9 cm³.min⁻¹ (débit calculé théorique) ; Assay Technology : 5,78 cm³.min⁻¹ (débit expérimental, validation partielle)).

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

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

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

Aucune méthode de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air intérieur ni l'air ambiant n'a été recensée.

7.6 Conclusions et recommandations

Deux méthodes de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID

La méthode n°1 est décrite par 6 protocoles et présente des données de validation complètes, satisfaisant aux exigences. Il est à noter que ces données de validation ont été obtenues sur charbon actif en air sec alors qu'une humidité élevée est susceptible de réduire la capacité de piégeage. Les conditions décrites par le protocole NIOSH 1405 permettent de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures au débit de 20 mL.min⁻¹ et il est possible de couvrir 0,1 à 2 fois la VLCT-15min avec un prélèvement de 15 minutes au débit de 200 mL.min⁻¹.

Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

En l'absence de données de validation essentielles spécifiques à l'alcool isoamylique, la méthode n°2 est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Le groupe de travail recommande donc pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et celui de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme la mise en œuvre de la méthode consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube de charbon actif, une désorption solvant et une analyse par GC/FID.

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

Tableau 57 : Méthode recommandée pour la mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15 min	
1	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85 (2016)		1B	
		NF X43-267 (2014)			
		NIOSH 1402 (1994) (HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001))			
		NIOSH 1405 (2003) (update de NIOSH 1402)			

7.7 Bibliographie

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

AFNOR NF X43-267 (2014), Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant, Juin 2014.

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

AFNOR NF ISO 16200-2 (2000), Qualité de l'air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par désorption au solvant/chromatographie en phase gazeuse - Partie 2 : méthode d'échantillonnage par diffusion, Juin 2000, 34 p.

HSE MDHS 88 (1997), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using diffusive samplers, solvant desorption and gas chromatography, 20 p
(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, consulté le 07/07/2020).

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 24 p.
(<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, consulté le 07/07/2020)

INRS MétroPol M-85 (2016) - Isopentanol – 3 pages.
(https://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_85-1/FicheMetropol-METROPOL_85.pdf, consulté le 07/07/2020) + données de validation Isopentanol – 5 pages

(https://www.inrs.fr/dms/metropol/DonneesValidationMetropol/Validation_52-5/MetroPol-Donnees-Validations-Validation_52.pdf, consulté le 07/07/2020)

NIOSH 1402 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 1402, Issue 1, dated 15 August 1994: Alcohols III (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1402.pdf>, consulté le 07/07/2020).

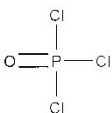
NIOSH 1405 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Method 1405, Issue 1, dated 15 March 2003: Alcohols combined (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1405.pdf>, consulté le 07/07/2020).

8 Trichlorure de phosphoryle

8.1 Informations générales

8.1.1 Identification de la substance

Tableau 58 : Identification du trichlorure de phosphoryle

Nom (IUPAC)	Trichlorure de phosphoryle
Synonymes	Oxychlorure de phosphore Termes anglais : Phosphoryl trichloride, phosphorus chloride; phosphorus oxytrichloride; phosphoryl chloride, phosphorus oxychloride
N° CAS	10025-87-3
N°CE (EINECS ou ELINCS)	233-046-7
Formule brute	POCl ₃
Formule développée	
Famille chimique	10025-87-3

(Sources : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.030.030> - consulté le 7 juillet 2020)

8.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 59 : Propriétés physico-chimiques du trichlorure de phosphoryle

Forme physique à T°C ambiante	Liquide
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	153,33
Point d'ébullition (°C)	105 à 107
Point de fusion (°C)	1,25
Densité relative (eau=1)	1,68 à 20°C
Densité gaz / vapeur	5,3
Tension de vapeur (Pa)	3,6.10 ³ à 20°C 5,3.10 ³ à 27,3°C
Solubilité (g.L ⁻¹)	Violente réaction avec l'eau, l'humidité et certains produits tels que l'alcool, le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, le disulfure de carbone.
Coefficient de partage n-octanol/eau (log Kow)	Non renseigné
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	6,37

(sources : INRS, 2003)

8.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est mortelle en cas d'inhalation, provoque de graves brûlures de la peau et des lésions oculaires, cause des lésions aux organes par expositions prolongée ou répétées et est nocive en cas d'ingestion.

Tableau 60 : Classification du trichlorure de phosphoryle

CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4	H302 – Nocif en cas d'ingestion	Danger	
	Corrosion/irritation cutanée, catégorie 1A	H314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves		
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2	H330 – Mortel par inhalation		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 1	H372 – Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		
	-	EUH014 – Réagit violemment au contact de l'eau		
	-	EUH029 – Au contact de l'eau, dégage des gaz toxiques		

(source : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/94437>, consulté le 25/09/20)

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

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre 10 et 100 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.030.030>, consulté le 25/09/2020).

8.3 Utilisations et situations d'exposition

Le trichlorure de phosphoryle est un produit de base pour la fabrication d'esters phosphoriques, principalement des triesters d'alkyles ou d'aryles. Il est utilisé dans la

production de nombreux produits : plastifiants, additifs pour matières plastiques et élastomères, pesticides, colorants, additifs pour carburants, retardateurs de flammes, fluides hydrauliques, produits pharmaceutiques.

(Source : INRS, 2003).

Cette substance est utilisée dans des produits chimiques de laboratoire, des régulateurs de pH, des produits de traitement de l'eau, polymères et semi-conducteurs.

Elle est utilisée dans les domaines de la recherche et du développement et des services de santé. Elle est utilisée pour la fabrication de produits chimiques, d'équipements électriques, électroniques et optiques et produits en plastique et métaux.

Le rejet de cette substance dans l'environnement peut résulter d'une utilisation industrielle : dans la production d'articles, comme étape intermédiaire dans la fabrication d'une autre substance (utilisation d'intermédiaires), pour la fabrication de thermoplastiques, comme auxiliaire de fabrication et comme aide à la fabrication.

D'autres rejets de cette substance dans l'environnement sont susceptibles de provenir de l'utilisation à l'intérieur des bâtiments (par exemple, liquides de lavage et détergents pour machines, produits d'entretien automobile, peintures et revêtements ou adhésifs, parfums et désodorisants).

(Source : Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.030.030>, consulté le 25/09/2020)

8.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

8.4.1 VLEP françaises

La circulaire du ministère du Travail du 13 mai 1987 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 0,6 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

8.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/1831

La directive (UE) 2019/1831 du Parlement européen et du Conseil du 24 octobre 2019, établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission, établit les VLEP indicatives suivantes :

- VLEP-8h = 0,064 mg.m⁻³
- VLCT-15min = 0,12 mg.m⁻³

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

8.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Aucune méthode de mesure du trichlorure de phosphoryle dans l'air des lieux de travail, l'air intérieur ou l'air ambiant n'a été recensée d'après les sources consultées (Anses, 2020a).

Dans ses recommandations de VLEP pour cette substance, le SCOEL mentionne qu'il n'existe pas de méthodes normalisées de surveillance de l'air (SCOEL, 2015). Il mentionne qu'une méthode possible à envisager est décrite par Zhao *et al.* (2011) selon laquelle le trichlorure de phosphoryle est analysé dans l'air sur le lieu de travail par chromatographie ionique.

Les bases de données Scopus et Pubmed ont été interrogées afin de compléter la recherche des méthodes de mesure du trichlorure de phosphoryle dans l'air. Les résultats des requêtes formulées le 9 juillet 2020 sont présentés dans le tableau ci-dessous. Le tri des articles effectué sur la base des titres et abstracts n'a mis en évidence qu'une seule étude entrant dans le champ de recherche. Il s'agit de l'étude de Zhao *et al.* 2011 précédemment citée par le SCOEL (Cf. Tableau 61).

Tableau 61 : Requêtes bibliographiques – trichlorure de phosphoryle

Requête dans titre/abstract et mots clés	Scopus		Pubmed	
	Nombre de résultats	Tri	Nombre de résultats	Tri
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxytrichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (air) AND (sampl*)	3	2 HS Zhao <i>et al.</i> 2011	1	Zhao <i>et al.</i> 2011
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxydichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (air) AND (analysis)	5	HS	1	Zhao <i>et al.</i> 2011
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxydichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (analytical)	26	HS	4	HS
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxydichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (analysis)	445	NR	28	27 HS Zhao <i>et al.</i> 2011
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxydichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (analysis) AND (occupational)	1	HS	1	Zhao <i>et al.</i> 2011
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxydichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (analysis) AND (sampl*)	21	21 HS	2	1 HS Zhao <i>et al.</i> 2011
("phosphoryl trichloride" OR "phosphorus oxydichloride" OR "phosphorus oxychloride") AND (analytical) AND (sampl*)	0	SO	0	NR

HS : hors sujet ; NR : non réalisé ; SO : sans objet

L'OMS précise qu'il est difficile de mesurer les niveaux de trichlorure de phosphore et d'oxychlorure de phosphore dans l'air en raison de leur réactivité avec l'humidité atmosphérique et que les méthodes d'analyse existantes ne font pas la distinction entre le trichlorure de phosphore ou l'oxychlorure de phosphore et leurs produits d'hydrolyse.

L'OMS mentionne également que, dans l'air ambiant, le trichlorure de phosphore peut être absorbé sur du gel de silice qui absorbera également les produits d'hydrolyse. Le support est ensuite désorbé et les ions chlorure, phosphite et phosphate qui en résultent sont identifiés et quantifiés par chromatographie ionique (OMS, 1989).

8.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour comparaison aux VLEP

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2019/1831.

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : **0,0064 à 0,128 mg.m⁻³** pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
- 0,1 à 2*VLCT-15min : **0,012 à 0,24 mg.m⁻³** pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min
- 0,5 à 2*VLCT-15min : **0,06 à 0,24 mg.m⁻³** pour le suivi des expositions court terme

Du fait de sa pression de vapeur, le trichlorure de phosphore est préférentiellement présent sous forme vapeur dans l'air.

Evaluation

La seule méthode de mesure du trichlorure de phosphore dans l'air des lieux de travail identifiée dans la littérature est celle décrite par Zhao *et al.* 2011.

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement actif à l'aide d'un barboteur contenant 10 mL d'une solution de Na₂CO₃/NaHCO₃, puis une analyse par chromatographie ionique. Le trichlorure de phosphore présent dans l'air des lieux de travail est hydrolysé en ions chlorures et hydrogénophosphates. La réponse des ions hydrogénophosphates étant moindre que celle des ions chlorures, ce sont ces derniers qui sont quantifiés. L'article recommande un débit de 1 L.min⁻¹ pour des prélèvements de 15 minutes (15 L d'air), et de 0,5 L.min⁻¹ pour des prélèvements de 2 heures (60L d'air).

L'article mentionne peu d'éléments de validation et les essais sont peu détaillés.

Une courbe de calibration a été établie entre 0,72 ~5,76 µg.mL⁻¹. La limite de détection du trichlorure de phosphore est de 0,12 µg.mL⁻¹, soit 0,08 mg.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé ou 0,02 mg.m⁻³ pour 60 L d'air prélevé. Cette limite de détection est supérieure aux dixièmes de la VLEP-8h et de la VLCT-15min. Des essais de répétabilité analytique ont été réalisés (écart-type relatif de 3,3% à 6,2%) sur la gamme de 0,5 à 4 µg.L⁻¹, des essais de justesse à l'aide d'échantillons terrains dopés avec des solutions standard (récupération de 97,8 % à 103,8 %). Les solutions standard de trichlorure de phosphore sont stables 7 jours à température ambiante.

L'efficacité d'échantillonnage, déterminée lors d'essais limités¹² réalisés sur un site de production de rectification de trichlorure de phosphoryle (deux niveaux de concentration (élevée et faible)), est supérieure à 85%.

Cette méthode n'est pas spécifique car elle est basée sur la conversion du trichlorure de phosphoryle en acide chlorhydrique et la quantification de ce dernier. Seules quelques données de validation, essentiellement analytiques, sont disponibles. La limite de détection de cette méthode étant supérieure aux dixièmes de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court-terme.

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

Aucune méthode de mesure du trichlorure de phosphoryle dans l'air intérieur ou dans l'air ambiant n'a été recensée.

8.6 Conclusions et recommandations

Aucune méthode de mesure du trichlorure de phosphoryle dans l'air des lieux de travail n'a été recensée.

Il est en effet difficile de mesurer les niveaux de trichlorure de phosphoryle dans l'air en raison de sa réactivité avec l'humidité atmosphérique ambiante.

Une recherche bibliographique a permis d'identifier une étude proposant une méthode de mesure dont le principe consiste à effectuer un prélèvement actif par barbotage dans une solution de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, puis une analyse par chromatographie ionique (Zhao *et al.* 2011). En raison de données de validation majoritairement analytiques, de la non spécificité de la méthode d'analyse (pas de distinction entre le trichlorure de phosphoryle et ses produits d'hydrolyse) et du fait d'une limite de détection supérieure aux dixièmes de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, cette méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et du suivi des expositions court terme.

Le groupe de travail recommande de développer et de valider une méthode de mesure du trichlorure de phosphoryle dans l'air des lieux de travail.

8.7 Bibliographie

Anses (2020a) - Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur – Rapport d'expertise collective – Mars/Avril 2020.

Directive (UE) 2019/1831 de la Commission du 24 octobre 2019 établissant une cinquième liste de valeurs limites indicatives d'exposition professionnelle en application de la directive 98/24/CE du Conseil et modifiant la directive 2000/39/CE de la Commission (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

¹² 3 prélèvements de 15 minutes et 3 prélèvements de 2 heures (2 barboteurs en série)

INRS (2003) – Fiche toxicologique n°108 - Trichlorure de phosphoryle - Edition : 2003. http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_108, consulté le 26 septembre 2020.

SCOEL (2015). Recommendations from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits SCEOL/REC/181 Phosphoryl Trichloride.

Zhao SL, Zhang J, Zhang WC, Li JG, Zhang H, Li H. [Determination of phosphorus oxychloride in the air of workplace by ion chromatography]. Zhonghua Lao Dong Wei Sheng Zhi Ye Bing Za Zhi. 2011 Feb;29(2):148-9. Chinese. PMID: 21619850.

Protocoles de mesure : (Date du recensement: juillet 2020)

AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015, 20p.

9 Conclusions et recommandations du groupe de travail

Conclusions

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 9 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/1831 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que :

- les acétates de n-butyle, d'isobutyle et de sec-butyle disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- le cumène et l'alcool isoamylique disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme ;
- l'aniline, le chlorométhane, le 4-aminotoluène et le trichlorure de phosphoryle ne disposent pas de méthode de mesure validée ou indicative permettant le suivi des VLEP ou bien les données disponibles étaient insuffisantes pour évaluer les méthodes de mesure.

Recommandations

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

Dans la mesure où il n'existe pas de méthode de mesure adaptée au suivi de la VLEP-8h et de la VLCT-15min pour l'aniline, le chlorométhane, le 4-aminotoluène et le trichlorure de phosphoryle, il est recommandé de développer et valider une méthode de mesure pour ces substances.

Concernant l'aniline et le 4-aminotoluène, l'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (cf. Anses, 2020b)¹³ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 (méthode n°1 pour l'aniline et le 4-aminotoluène) ou la méthode d'analyse décrite dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73 (méthode n°2 pour le 4-aminotoluène), devrait permettre de mesurer ces substances aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.

¹³ Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020

Tableau 62 : Méthodes de mesure recommandées pour chaque substance par le GT Métrologie

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Aniline	62-53-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol ⁽¹⁾ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 devrait permettre de mesurer l'aniline aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou la VLCT-15min sous réserve d'une validation.
Chlorométhane	74-87-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					/

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
2-Phénylpropane (cumène)	98-82-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/MS	DFG solvent mixture méthode 1 (2013), INRS MétroPol M 267 (2019), NF ISO 16200-1 (2001), NF X 43-267 (2014), NIOSH 1501 (2003), IRSST MA-369 (2012), OSHA PV2137 (2004), IRSST 159-1 (1990) DFG solvent mixture méthode 2 (2013), IFA 7733 (2005), DFG solvent mixture méthode 2 (1997)		1B		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.
Acétate de n-butyle Acétate d'isobutyle Acétate de sec-butyle	123-86-4 110-19-0 105-46-4	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009, NIOSH 1450, INSST MTA/MA-023/A92, IRSST MA-369, HSE MDHS 96, NF ISO 16200-1, NF X 43-267, INRS MétroPol M 54, IRSST 274-1, IRSST 249-1, IRSST-77-1, DFG solvent mixtures method 1 (1997 et 2013), DFG solvent mixtures method 2 (1997 et 2013), IFA 7322		1A		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption (seul ou en mélange avec d'autres solvants) dans la plupart des protocoles est classé reprotoxique de catégorie 2.

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
		Prélèvement passif sur badge charbon actif (SKC 575-002 et 3M 3520 OVM) Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 1009	1B	1B ⁽²⁾		
4-Aminotoluène	106-49-0	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol ⁽¹⁾ et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole DGUV 213-583 méthode 1 ou la méthode d'analyse décrite dans les protocoles DGUV 213-583 méthode 2 ou OSHA 73, devrait permettre de mesurer le 4-aminotoluène aux fins de comparaison avec la VLEP-8h ou le VLCT-15min sous réserve d'une validation

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire		Catégorie pour le suivi des expositions court terme	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS			VLEP-8h	VLCT-15min		
Alcool isoamylique	123-51-3	Prélèvement actif sur tube de charbon actif Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-85 (2016) , NF X43-267 (2014), NIOSH 1402 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2001), NIOSH 1405 (2003)		1B		L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ , utilisé en mélange avec le dichlorométhane ou le 2-propanol, pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.
Trichlorure de phosphoryle	10025-87-3	Aucune méthode de mesure dans l'air des lieux de travail recommandée					/

En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes

(1) Cf. Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure – Avis et Rapport d'expertise collective – Septembre 2020

(2) Pour l'acétate de sec-butyle : prélèvement uniquement sur badge 3M 3520.

Date de validation du rapport d'expertise collective par le groupe de travail: 16 avril 2021.

ANNEXES

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'aniline dans l'air des lieux de travail

Annexe 1.1 : Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄ à l'aide d'un GSP1, élution acétonitrile/ammoniaque, analyse par GC/MS

Tableau 63 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – aniline

		DGUV 213-583 méthode 1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol, fraction inhalable
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	GSP1 Filtre fibres de verre 37mm imprégné H ₂ SO ₄ 0,5M
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	240 L
	Durée	4 heures max.
Analyse	Préparation échantillon	Acétonitrile / ammoniaque (95/5) + étalon interne 36 mg.L ⁻¹ 4-propylamine 4 mL, agitation 30 min.
	Technique d'analyse	GC/MS
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire en quartz, phase stationnaire VF-Wax-MS réticulée, diamètre intérieur 0,25 mm, longueur 30 m, épaisseur du film 0,5 µm Températures : Injecteur : 250 °C ; - Température de départ : 100 °C - Vitesse de chauffage I : 25 °C/min à 170 °C, II : 3 °C/min à 190 °C, III : 25 °C/min à 240 °C, 5 min isotherme Injection : division 1 /10, Volume d'injection : 1 µL Gaz vecteur : hélium Conditions MS : Type d'ionisation : EI (70 eV), Mode: SIM/Scan (29 - 250 amu)

Tableau 64 : Données de validation de la méthode n°1 – aniline

		DGUV 213-583 méthode 1
Domaine de validation		0,77 – 15,4 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé soit 0,1 – 2 VLEP-8h (0,185 – 3,7 mg sur le support). 12,3 – 246,4 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé soit 0,64 – 12,7 VLCT-15min
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Dépôts de 5, 50, 100 µL sol. Aniline 37,05 mg.L ⁻¹ sur un filtre vierge placé en amont et sans contact avec les filtres imprégnés placés dans une CFC. Passage de 240 L d'air à 23°C et 55 HR%, concentrations équivalentes à 0,1-1 et 2 VLEP-8h mesurées sur 4h. opération répétée 6 fois. Taux de récupération de 97 & 98 % sur premier filtre imprégné, écart type relatif 0,5 à 1,7%.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable
Rétrodiffusion		Non applicable
Capacité / Volume de claquage		Pas de claquage observé à 2 VLEP-8h avec prélèvement de 240 L d'air (4 h à 23°C et 55 HR%)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		courbe de calibration
Essais de conservation et de stockage avant analyse		14 jours à température ambiante. Pas de détail sur les modalités et les taux de récupération

		DGUV 213-583 méthode 1
Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales		Essais efficacité de piégeage réalisés à 23°C et HR = 55%
Sélectivité / Interférences		Sélectivité assurée par la détection masse. Les interférents ne sont pas identifiés.
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Entre 21 et 23 % sur la gamme de validation, selon l'EN 482
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	0,4 ng injecté, 4mL de désorption et 1 µL d'injection (1,6 µg sur le support) soit 6,7 µg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Entre 21 et 23 % sur la gamme de validation
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	0,4 ng injecté, 4mL de désorption et 1 µL d'injection (1,6 µg sur le support) soit 107 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé
Informations complémentaires		-

Annexe 1.2 : Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtres imprégné de H₂SO₄, élution solvant et analyse par HPLC/UV

Tableau 65 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – aniline

		INRS MétroPol M-203 (2016)	HSE MDHS 75/2 (2014)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte Aérosols/vapeurs	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Cassette polypropylène 37 mm 2 étages, 2 filtres en fibres de quartz et imprégnés H ₂ SO ₄	Cassette IOM avec 1 filtre en fibres de verre 25 mm imprégné H ₂ SO ₄ (0,2 mL, 0,135 M)
	Débit	1 L.min ⁻¹	2 L.min ⁻¹
	Volume	480 L	Jusqu'à 200 L
	Durée	8 h max	10 à 100 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CH ₃ CN /H ₂ O/H ₂ SO ₄ (10mL)	40/60 H ₂ O(0,54 g NaOH/100mL)/CH ₃ OH (2 mL)
	Technique d'analyse	HPLC/UV	
	Paramètres analytiques	Phase inverse C18 250x4,6 mm, UV 210 nm	ODS2 100x4,5 mm, UV 242 nm

Tableau 66 : Données de validation de la méthode n°2 – aniline

		INRS MétroPol M-203 (2016)	HSE MDHS 75/2 (2014)
Domaine de validation		0,26 à 4 mg/filtre 480 L : 0,5 à 8,33 mg.m ⁻³ 15 L : 16 à 266 mg.m ⁻³ ;	0,05 à 5,50 mg.m ⁻³ @10 L 0,0025 à 0,275 mg.m ⁻³ @200 L 0,017 à 1,83 mg.m ⁻³ @30 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Coef adsorption + désorption (Aniline gaz) : Dépôt en tête +240 L air, Kt = 99% à 1,07 mg.m ⁻³ et 96,8% à 14 mg.m ⁻³	Non renseigné
Capacité / Volume de claquage		> 4 mg/filtre > 8,33 mg.m ⁻³ @480 L > 266,7 mg.m ⁻³ @15 L	5,50 mg.m ⁻³ @10 L
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire jusqu'à 50 µg.mL ⁻¹ , au-delà diluer	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		8 j à T amb, Kc=93% (3 mesures à 256 µg/filtre), Kc= 98,7% à 3916 µg/filtre, 3 mesures, 8j Tamb + 22 j à 4°C, Kc = 100% à 3916 µg/filtre	1 semaine maximum
Conditions environnementales		Non renseigné	Non renseigné
Sélectivité / Interférences		Optimisation chromatographique; La filtration à l'aide d'une cassette filtrante peut introduire des interférents analytiques	
Spéciation		Oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseignée	Overall uncertainty selon EN 482, < 25%
	Limite de détection	Non renseignée	3, µg.m ⁻³ @10 L 0,38 µg.m ⁻³ @100 L,
	Limite de quantification	240 µg/filtre soit 0,5 mg.m ⁻³ pour 240 L	1,2 µg.m ⁻³ @100 L

		INRS MétroPol M-203 (2016)	HSE MDHS 75/2 (2014)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseignée	Overall uncertainty selon EN 482, < 25%
	Limite de détection		3,8 µg.m ⁻³ @10L 1,27 µg.m ⁻³ @30L
	Limite de quantification	240 µg/filtre, soit 16 mg.m ⁻³ pour 15 L	4,0 µg.m ⁻³ @30L
Informations complémentaires		/	/

Annexe 1.3 : Méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄, extraction acétonitrile/eau + chlorure de dansyle, analyse UPLC/MS/MS

Tableau 67 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 – aniline

		IRSST MA-363 (2019)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte Aérosols/vapeurs
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Cassette CFC Filtre en fibres de verre 37 mm calciné et imprégné H ₂ SO ₄
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	15 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5 mL, CH ₃ CN /H ₂ O (90/10) + chlorure de Dansyle pour dérivation
	Technique d'analyse	UPLC/MS
	Paramètres analytiques	col Acquity UPLC 1,8 µm 50 mmx21 mm avec précolonne, MS/MS CH ₃ CN /H ₂ O

Tableau 68 : Données de validation de la méthode n°3 – aniline

		IRSST MA-363 (2019)
Domaine de validation		0,4-6,9 µg/filtre, 0,027 - 0,46 mg.m ⁻³ @15 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Évaluées avec l'étalon interne (pour la désorption); Récupération : 98,6%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable
Rétrodiffusion		Non applicable
Capacité / Volume de claquage		Non renseignée
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéarité du détecteur vérifiée
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Durée indéterminée à 4°C
Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales		Non renseignées
Sélectivité / Interférences		Interférences étudiées du point de vue analytique -> Etalon interne deutéré
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Précision - fidélité : Réplicabilité 1,4 %; Répétabilité : 3,6 %; Justesse : 99,0%; Incertitude analytique : 8,0%
	Limite de détection	0,02 µg/filtre
	Limite de quantification	0,05 µg/filtre
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Précision - fidélité : Réplicabilité 1,4 %; Répétabilité : 3,6 %; Justesse : 99,0%; Incertitude analytique : 8,0%
	Limite de détection	0,02 µg/filtre soit 0,0013 mg.m ⁻³ pour 15 L prélevés
	Limite de quantification	0,05 µg/filtre soit 0,0033 mg.m ⁻³ pour 15 L prélevés
Informations complémentaires		/

Annexe 1.4 : Méthode n°4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄, extraction éthanol, analyse GC/FID

Tableau 69 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 – aniline

		NIOSH 2017 (1998)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte Aérosols/vapeurs
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Filtre 37mm en cassette polystyrène fibre de verre imprégné H ₂ SO ₄ (+Tube silicagel (longueur = 11mm, diamètre 8mm, quantité : 520:260 mg)). <i>NB : Le filtre imprégné a pour vocation la rétention de l'aniline (et l'ortho-toluidine) et le tube adsorbant le nitrobenzene. Le dispositif peut donc être utilisé sans le tube pour le prélèvement de l'aniline seule. Les données de validation ont été obtenues uniquement sur le filtre</i>
	Débit	0,2 L.min ⁻¹
	Volume	5 à 50 L
	Durée	25 à 250 min
Analyse	Préparation échantillon	2 mL éthanol, ultrasons pendant 1h
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	Température injecteur : 250°C Volume injecté : 1 µL Colonne Rtx-5 30 m x 0,32 mm x 1 µm) 35 à 150°C 8°C/min Température détecteur : 250°C Étalonnage externe

Tableau 70 : Données de validation de la méthode n°4 – aniline

		NIOSH 2017 (1998)
Domaine de validation		31 à 255 µg/échantillon soit 0,62 à 5,1 mg.m ⁻³ @50 L ou 6,2 à 51 mg.m ⁻³ @5 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable
Rétrodiffusion		Non applicable
Capacité / Volume de claquage		Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Courbe de calibration
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		7j à 5°C
Conditions environnementales		Efficacité de piégeage diminuée pour HR%> 53%
Sélectivité / Interférences		Aucune interférence n'a été identifiée.
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	4 µg sur le dispositif soit 0,08 mg.m ⁻³ @50 L
	Limite de quantification	0,267 mg.m ⁻³ @5 L
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	4 µg/filtre
	Limite de quantification	2,67 mg.m ⁻³ @5 L
Informations complémentaires		/

Annexe 1.5 : Méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube gel de silice, extraction éthanol, analyse GC/MS

Tableau 71 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – aniline

		NIOSH 2002 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2002)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube 150/75 mg silicagel (NIOSH 2002)
	Débit	0,02 à 0,2 L.min ⁻¹
	Volume	5 à 30 L
	Durée	15 min à 0,2 L.min ⁻¹ et 8 h à 0,0625 L.min ⁻¹
Analyse	Préparation échantillon	Séparation des plages de mesure (100 mg) et de garde (50 mg) Désorption chimique (ultrasons pendant 4 min) Mélange 50/50 CS ₂ /CH ₂ Cl ₂ (5 mL)
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	Désorption éthanol/eau 95/5, 1 mL, ultra-sons pendant 1h

Tableau 72 : Données de validation de la méthode n°5 – aniline

		NIOSH 2002 (1994), HSE MDHS 96 (2000), NF ISO 16200-1 (2002)
Domaine de validation		9 à 38,2 mg.m ⁻³ @ 20 L 60 à 254,7 mg.m ⁻³ @3 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		98 à 100% désorption (NIOSH 2002)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable
Rétrodiffusion		Non applicable
Capacité / Volume de claquage		38 mg.m ⁻³ pour 44,4 L air sec
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non renseignée
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Stables plus de 7 jours (conditions non précisées)
Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales		Non renseignées
Sélectivité / Interférences		Interférences non renseignées
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Biais -4,9 %, Overall precision 0,060, Accuracy15,1%
	Limite de détection	0,01mg sur le support
	Limite de quantification	Estimée à partir de la LD : 0,032 mg, soit 1,6 mg.m ⁻³ @20 L
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Biais -4,9 %, Overall precision 0,060, Accuracy15,1%
	Limite de détection	0,01mg sur le support
	Limite de quantification	Estimée à partir de la LD : 0,032 mg, soit 10,66 mg.m ⁻³ @3 L
Informations complémentaires		/

Annexe 1.6 : Méthode n°6 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄ à l'aide d'un GSP1, élution acétonitrile/ammoniaque, analyse par GC/MS

Tableau 73 : Paramètres descriptifs de la méthode n°6 – aniline

		OSHA PV2079 (1984)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube XAD-7 (fibres de verre) imprégné H ₃ PO ₄ 10%
	Débit	0,2 L.min ⁻¹
	Volume	30 L
	Durée	150 min max
Analyse	Préparation échantillon	1 mL, CH ₃ OH/tampon 0,2N NH ₄ OH
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	60m TRX-5, 1,0 µm épaisseur du film, 0,32mm diamètre interne

Tableau 74 : Données de validation de la méthode n°6 – aniline

		OSHA PV2079 (1984)
Domaine de validation		1,9 à 38 mg.m ⁻³ @30 L; 19 à 380 mg.m ⁻³ @3 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Désorption 86,7 à 95,1% (1,9 à 38 mg.m ⁻³ @30L), efficacité piégeage 92% (38 mg.m ⁻³ @30L)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Sans objet
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Sans objet
Rétrodiffusion		Sans objet
Capacité / Volume de claquage		> 38 mg.m ⁻³ @30 L, 380 mg.m ⁻³ @3 L
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Testée de 0,38 à 6 µg/mL
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Essais 7j et 14 j :
Taux de récupération après stockage		7 j : 83,7 ± 2,9% à T ambiante et 85,5 ± 1,6% à 0°C 14 j : 96,9 ± 1,2% à T ambiante et 98,9 ± 2,2 % à 0°C
Conditions environnementales		Test rétention à 80% HR et 25°C
Sélectivité / Interférences		Donnée par la GC
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Pas de données
	Limite de détection	0,8 µg/échantillon soit 0,03 mg.m ⁻³ @ 30 L
	Limite de quantification	2,7 µg/échantillon soit 0,09 mg.m ⁻³ @ 30 L
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Pas de données
	Limite de détection	0,27 mg.m ⁻³ @ 3 L
	Limite de quantification	0,84 mg.m ⁻³ @3 L
Informations complémentaires		/

Annexe 1.7 : Méthode n°7 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄ à l'aide d'un GSP1, élution acétonitrile/ammoniaque, analyse par GC/MS

Tableau 75 : Paramètres descriptifs de la méthode n°7 – aniline

		HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104(2016)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur		
Prélèvement	Actif / passif	Actif		
	Système de prélèvement	Tube Tenax 200 mg		
	Débit	8h : 5 mL.min ⁻¹ , 15 min : 0,2 L.min ⁻¹	50 à 100 mL.min ⁻¹	Non précisé
	Volume	8h : 2,4 L, 15 min : 3 L	1 à 10, max pour aniline 220 L	1 à 10 L
	Durée	15min à 8h		
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique		
	Technique d'analyse	GC/FID		
	Paramètres analytiques	Non renseigné		

Tableau 76 : Données de validation de la méthode n°7 – aniline

		HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104(2016)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
Domaine de validation		Aucun domaine précisé pour aniline, 0,2 à 100 mg.m ⁻³ pour 2,5 L prélevé pour COV en général	Pas de données spécifiques aniline	Méthode applicable pour COV individuels sur étendue de 0,5 µg.m ⁻³ à 100 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Non renseigné		
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Sans objet		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Sans objet		
Rétrodiffusion		Sans objet		
Capacité / Volume de claquage		SSV = 220 L (à quelle concentration ?)		
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéarité du détecteur à vérifier		
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Non renseigné		
Taux de récupération après stockage		Non renseigné		
Conditions environnementales		Non renseigné		
Sélectivité / Interférences		Non renseigné		
Spéciation		Non renseigné		
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseigné		
	Limite de détection	Non renseigné		
	Limite de quantification	Non renseigné		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseigné		
	Limite de détection	Non renseigné		
	Limite de quantification	Non renseigné		
Informations complémentaires		/		

Annexe 1.8 : Méthode n°8 : Prélèvement actif sur gel de silice, élution solvant, analyse GC/NPD

Tableau 77 : Paramètres descriptifs de la méthode n°8 – aniline

		IFA 6073 (2010)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube gel de silice Dräger type ADS
	Débit	20 L.h ⁻¹
	Volume	40 L
	Durée	2 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption avec une solution CH ₃ OH/KOH (2mL)
	Technique d'analyse	GC/NPD
	Paramètres analytiques	Précisés dans le protocole

Tableau 78 : Données de validation de la méthode n°8 – aniline

		IFA 6073 (2010)
Domaine de validation		0,1 à 15 mg.m ⁻³ pour 40 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		95% sur le domaine de validation
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable
Rétrodiffusion		Non applicable
Capacité / Volume de claquage		Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Courbe de calibration
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Echantillons stables 18 jours à température ambiante (pas de perte observée entre 0,77 et 17 mg.m ⁻³)
Conditions environnementales		Pas d'influence de l'humidité observée entre 20 et 80% HR (sur gamme de concentration 0,77 à 15 mg.m ⁻³)
Sélectivité / Interférences		Non renseigné
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	14,3 à 16,6% selon EN 482 et EN 1076
	Limite de détection	0,01 mg/m ³ @40L
	Limite de quantification	0,05 mg/m ³ @40L
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseigné
	Limite de détection	Non renseigné
	Limite de quantification	Non renseigné
Informations complémentaires		/

Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du chlorométhane dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : Méthode n°1 : Prélèvement actif, Désorption solvant, Analyse GC-FID

Tableau 79 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – chlorométhane

		NIOSH 1001	ISO 16200-1	MDHS-96
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz		
Prélèvement	Actif / passif	actif		
	Système de prélèvement	Adsorbant deux tubes de charbon actif montés en série 400/200 et 100/50 séparés par 2 mm de mousse uréthane - Tubes commerciaux disponibles	Adsorbant charbon actif 100/50	Adsorbant charbon actif 100/50
	Débit	0,01 à 0,1 L.min ⁻¹	< 200 mL.min ⁻¹	non précisé
	Volume	0,4 à 3 L	variable typiquement 1 à 10 L	non précisé
	Durée	Fonction du débit de prélèvement mis en œuvre prélèvement 15 min (0,1 L.min ⁻¹) prélèvement 50-300 min (0,01 L.min ⁻¹)	8 h ou moins	8 h ou moins
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 3 mL CH ₂ Cl ₂	Désorption 1 mL CS ₂ , 30 min + agitation	Désorption 1 mL CS ₂ , 30 min + agitation
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	Gaz vecteur: N ₂ : 30 mL.min ⁻¹ Volume Injection: 5 µL Colonne en acier inoxydable 1,2 m x 6 mm remplie avec 80/100 mesh Chromosorb 102 Température injecteur : 200°C Température Détecteur: 260°C Température Colonne 100°C	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-2 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 50 °C/min	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-1 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 50 °C/min

Tableau 80 : Données de validation de la méthode n°1 – chlorométhane

	NIOSH 1001	ISO 16200-1	MDHS-96
Domaine de validation	Applicabilité: 31 à 320 ppm (66 - 670 mg.m ⁻³) pour 1,5 L d'air prélevé	Applicabilité = 1 - 1000 mg.m ⁻³ @10L	Applicabilité = 1 - 1000 mg.m ⁻³ @ 10L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	Efficacité de désorption égale à 99% testée sur 18 tubes dopés avec 0,16 à 0,62 mg de CH ₃ Cl après analyse immédiate. Si conservation pendant 7 jours au laboratoire à 25°C l'efficacité de désorption est égale à 95%. Efficacité de désorption inférieure avec d'autres solvants de type chloroforme, éthanol, disulfure de carbone	non renseigné	non renseigné
Taux de récupération	Taux de récupération moyen égal à 105% pour 18 tubes, volume 1,5 L de 110 à 460 mg.m ⁻³ et 101% pour 18 tubes volume 0,5 L de 300 à 1200 mg.m ⁻³	non renseigné	non renseigné
Capacité / Volume de claquage	Claquage après prélèvement pendant 135 min à 0,0235 L.min ⁻¹ dans une atmosphère contenant 410 mg.m ⁻³ de CH ₃ Cl dans l'air et 80% HR et après 24,4 min à 0,105 L.min ⁻¹ dans une atmosphère contenant 1425 mg.m ⁻³ de CH ₃ Cl et 84% HR. 1 mg (borne supérieure du domaine de mesure dans les conditions standards)	non renseigné	non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	non renseigné	non renseigné	non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse	95% après 7 jours @ 25°C. Échantillons doivent être transportés dans une glacière. Les échantillons doivent être analysés dans les 6h après préparation.	Réfrigération si analyse après 8 h	Réfrigération si analyse après 8 h
Conditions environnementales	HR affecte le prélèvement	T, HR affectent volume de claquage	HR joue sur le prélèvement (charbon actif)
Sélectivité / Interférences	Pas d'interférences identifiées. Une autre colonne peut être utilisée: fused silica capillary 30 m x 0,315 mm coated with 0,25 um Durawax DX-4 à 45°C	Concentration et autres contaminants affectent volume de claquage --> utilisation tube de garde COV avec même temps de rétention --> optimiser GC	non renseigné
Spéciation	Oui	oui	oui
Estimation de l'incertitude élargie	Domaine étudié 110 à 460 mg.m ⁻³ (1,5 L) et 300 à 1200 mg.m ⁻³ (0,5 L) Biais : 1,04% precision globale : 0,052 précision analytique : 0,017 de 0,16 à 0,62 mg par échantillon justesse +-12,41%		
Limite de détection	0,01 mg par échantillon	non renseigné	non renseigné
Limite de quantification	0,1 mg (limite basse du domaine de mesure)	non renseigné	non renseigné
Informations complémentaires	Transport des échantillons dans une glacière. CH ₂ Cl ₂ classé CMR (cat. 2).	Renvoie vers MDHS-28 (remplacée par MDHS-96) et NIOSH 1001	renvoie vers NIOSH 1001

Annexe 3 : Liste indicative d'adsorbants pour les molécules volatiles

Adsorbant	
Désorption solvant	Désorption Thermique
Charbon actif	Spherocarb
Anasorb 747	Carbosieve SIII
Carboxen 564	Carboxen 1006
	Carboxen 1000
	Carboxen 563
	Tamis moléculaire 5A
	Tamis moléculaire 4A
	Carbopack B/C (60/80 mesh)
	Carbortrap B/C (20/40 mesh)
	Carboglyph TD-1
Source : Ras <i>et al.</i> , 2009 ; Pollman <i>et al.</i> , 2006	

Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 2-phénylpropane (cumène) dans l'air des lieux de travail

Annexe 4.1 : Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID ou MS

Tableau 81 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Cumène – protocoles DFG solvent mixtures method 1, INRS MétroPol M 267, NF ISO 16200-1, NIOSH 1501, IRSST MA-369, OSHA PV2137

	DFG solvent mixtures method 1 (2013)	INRS MétroPol M 267 (2019)	NF ISO 16200-1 (2001) NIOSH 1501 (2003)	IRSST MA-369 (2012)	OSHA PV2137
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	gaz/vapeurs				
Actif / passif	Actif				
Prélèvement	Tube de charbon actif (type NIOSH) Quantité : 100 mg (mesure) / 50 mg (garde) Séparation des plages par un polymère poreux	Tube de charbon actif Longueur : 70 mm Diamètre : 6 mm Quantité : 100 mg (mesure) / 50 mg (garde)	Tube de charbon actif (charbon de coquille de noix de coco) Longueur : 70 mm Diamètre : 6 mm Diamètre interne : 4 mm Quantité : 100 mg (mesure) / 50 mg (garde) Séparation des plages par une mousse d'uréthane de 2 mm	Tube de charbon actif Longueur : 70 mm Diamètre ext : 6 mm Quantité : 100 mg/50 mg Séparation par laine de verre	Tube de charbon actif (charbon de coquille de noix de coco) Longueur : 70 mm Diamètre ext : 7 mm Diamètre interne : 4 mm Quantité : 100 mg (mesure) / 50 mg (garde) Séparation des plages par une mousse
Débit	50 mL.min ⁻¹	50 mL.min ⁻¹	10 à 200 mL.min ⁻¹	0,2 L.min ⁻¹	200 mL.min ⁻¹
Volume	max 25 L	NR - max 24 L (8h à 50 mL.min ⁻¹)	1 à 30 L	10 L	24 L
Durée	8h	max 8 heures	15 min à 8h	NR - 50 min (10 L à 0,2 L.min ⁻¹)	2h
Analyse					
Préparation échantillon	Désorption chimique (ultrasons 5 min) Solvant CS ₂ + n-tétradécane(1S) (1,5 mL)	Désorption chimique (ultrasons pendant 10 min ou agitation mécanique) Solvant CS ₂ (4 mL)	Désorption chimique (agitation 30 min) Solvant CS ₂ (1 mL)	Désorption chimique (agitation 30 min) Solvant CS ₂ (0,9 mL) + ISTD (0,1 mL)	Désorption chimique (agitation 30 min) Solvant CS ₂ :DMF (99:1) avec 0,25 µL.mL ⁻¹ de p-cymène (ISTD) (1 mL)
Technique d'analyse	GC/FID double colonne capillaire	GC/FID	GC/FID	GC/MS	GC/FID
Paramètres analytiques	Injecteur Split/Splitless Division : 1:5 Température injecteur : 250°C Volume injecté : 1 µL	Injecteur Split/Splitless Division : 1/50 Température injecteur : 250°C Volume injecté : 1 µL Colonne PEG (60 m x 0,32 mm x 0,25	Injecteur Split/Splitless Division : 1:1 Température injecteur : 250°C Volume injecté : 1 µL Colonne capillaire en silice	Injecteur Split/Splitless Division : 40:1 Température injecteur : 210°C Volume injecté : 0,2 µL Colonne : DB1-MS ou	Injecteur Split/Splitless Division : 10:1 Température injecteur : 225 °C Volume injecté : 1 µL Colonne capillaire : ZB Wax (60

	<p>Pré-colonne : Capillaire en silice fondue désactivée, longueur environ 1 m, ID 0,32 mm avec un séparateur de flux de colonne (technique du double capillaire : les deux colonnes sont connectées en parallèle avec la précolonne au moyen d'un séparateur de flux de colonne)</p> <p>Colonne 1 : Capillaires de silice fondue ; phase stationnaire DB-WAX, réticulée (polyéthylène glycol 20 000), ID 0,25 mm, épaisseur du film 0,5 µm, longueur 30 m</p> <p>Colonne 2 : Capillaires de silice fondue ; phase stationnaire DB1, réticulée (méthylsilicone), ID 25 mm, épaisseur du film 1,0 µm, longueur 30 m</p> <p>Gradient de mode : Température initiale 45 °C, isotherme pendant 3 min ; Vitesse de chauffage I : 3 °C/min jusqu'à 65 °C ; Vitesse de chauffage II : 6 °C/min jusqu'à 120 °C, 3 min isotherme ; Vitesse de chauffage III : 10 °C/min jusqu'à la température finale ; Température finale : 220 °C, 8 min isotherme</p> <p>Phase mobile : Hélium</p> <p>Température détecteur : 250°C</p> <p>Etalonnage interne (IS = n-tétradécane)</p>	<p>µm)</p> <p>Mode isotherme : 80°C</p> <p>Température détecteur : 250°C</p> <p>Etalonnage interne</p>	<p>fondue 30m x 0.53-mm ID; 3-µm film crossbonded@ 35% diphenyl 65% diméthyl polysiloxane or equivalent</p> <p>Mode gradient : 35°C (8 min) à 225°C (10°C/min)</p> <p>Phase mobile : Hélium à 2,6 mL/min</p> <p>Température détecteur : 300°C</p>	<p>équivalent (40m x 0,18 mm x 0,4 µm)</p> <p>Mode gradient : 35°C (3 min.), 7,5°C/min., 115°C (0 min.), 15°C/min., 200°C (2 min.)</p> <p>Phase mobile : Hydrogène à 45 cm/s</p> <p>Température ligne de transfert : 280°C</p> <p>Température MS quad : 150°C</p> <p>Température source : 230°C</p> <p>Mode d'acquisition : SIM/SCAN simultané (cumène : m/z 91, 105 et 120)</p>	<p>m x 0,32 mm x 1 µm)</p> <p>Mode gradient : 70°C (2 min) puis 15°C/min jusqu'à 180°C (2 min)</p> <p>Phase mobile : hydrogen 3,1 mL/min</p> <p>Température détecteur : 250°C</p> <p>Etalonnage interne</p>
--	---	--	---	--	---

Tableau 82 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Cumène – protocoles DFG solvant mixtures method 2 (1997 & 2013), IFA 7733, IRSST 159-1

		DFG solvant mixtures method 2 (2013)	IFA 7733 (2005)	DFG solvant mixtures method 2 (1997)	IRSST 159-1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz/vapeurs			
Prélèvement	Actif / passif	Actif			
	Système de prélèvement	Tubes de charbon actif type Dräger B, (300/600 mg)			Tube charbon actif 100/50 mg
	Débit	20 L.h ⁻¹ (0,333 L.min ⁻¹) peut être ajusté pour atteindre 8h sans dépasser le volume max de 40 L	20 L/h (0,333 L.min ⁻¹) peut être ajusté à 5 L.h ⁻¹ (0,083 L/min) pour atteindre 8h sans dépasser le volume max de 40 L	20 L/h (0,333 mL.min ⁻¹) peut être ajusté à 4 L.h ⁻¹ (0,067 L.min ⁻¹) pour atteindre 8h sans dépasser le volume max de 40 L	max 200 mL.min ⁻¹
	Volume	max 40 L	max 40 L	max 40 L	10 L
	Durée	NR - max 2h (max 40L à 20 L.h ⁻¹ ; 8h possible en ajustant le débit)	2h (8h)	2h (8h)	NR
Analyse	Préparation échantillon	Solvant d'extraction : CH ₂ Cl ₂ /CS ₂ /CH ₃ OH (60/35/5) (10 mL) Ajout de l'ISTD: 2-méthylheptane/n-undecane (50/50) (5 µL) Filtration avant analyse	Désorption chimique (18h) Solvant d'extraction : CH ₂ Cl ₂ /CS ₂ /CH ₃ OH (60/35/5) (10 mL) Ajout de l'ISTD: 2-méthylheptane/n-undecane (50/50) (5 µL) Agitation brève Filtration avant analyse	Elution à l'envers du flux à travers le charbon actif Désorption chimique Solvant d'extraction : 10 mL de diéthyléther Ajout de l'ISTD: 2-méthylheptane/n-undecane (50/50) (5 µL)	NR
	Technique d'analyse	GC/FID double colonne capillaire	GC/FID double colonne capillaire	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	Injecteur Split/Splitless Division : 20:1 Température injecteur : 250°C Volume injecté : 1 µL Colonne 1 : Capillaires de silice fondue ; phase stationnaire Rtx-5 (95% méthylsiloxane, 5% phénylsiloxane) ; longueur 60 m, ID 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 µm Colonne 2 : Capillaires de silice fondue ; phase stationnaire HP INNOWAX (polyéthylène glycol) longueur 60 m, ID 0,25 mm, épaisseur du film 0,25 µm Gradient de mode : 11 min à 50 °C, avec 4 °C par minute jusqu'à 150 °C	Injecteur NR Division : NR Température injecteur : 250°C Volume injecté : 1 µL Colonne 1 : HP-5 (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) Colonne 2 : HP-Innovax PEG (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm) Mode gradient : 8 min à 50°C ; 2,5°C/min jusqu'à 120°C Phase mobile : Hélium 1,5 mL/min Température détecteur : 250°C Etalonnage interne (le méthylheptane est utilisé comme étalon interne pour la colonne non polaire et le n-undécane pour la colonne polaire)	Injecteur NR Division : NR Température injecteur : 180°C Volume injecté : 1 µL Colonne (1e injection) : DB-5 (60 m x 0,25 mm x 0,5 µm) Colonne (2e injection) : DB-WAX (60 m x 0,25 mm x 0,5 µm) Mode gradient : 8 min à 50°C ; 5°C/min jusqu'à 80°C (5 min) ; 5°C/min jusqu'à 180°C (6 min) Phase mobile : NR Température détecteur : 250°C Etalonnage interne (le méthylheptane est utilisé comme étalon interne pour la colonne non polaire et le n-undécane pour la colonne polaire)	NR

		<p>Phase mobile : Hélium 5 min de 1,2 ml/min, puis 0,6 ml par minute jusqu'à 1,8 ml/min Température détecteur : 250°C</p> <p>Etalonnage interne (le méthylheptane est utilisé comme étalon interne pour la colonne non polaire et le n-undécane pour la colonne polaire)</p>		
--	--	--	--	--

Tableau 83 : Données de validation de la méthode n°1– Cumène - protocoles DFG solvant mixtures method 1, INRS MétroPol M 267, NF ISO 16200-1, NIOSH 1501, IRSST MA-369, OSHA PV2137

	DFG solvant mixtures method 1 (2013)	INRS MétroPol M 267 (2019)	NF ISO 16200-1 (2001) NIOSH 1501 (2003)	IRSST MA-369 (2012)	OSHA PV2137
Domaine de validation	Entre 0,1 et 2x la VLEP allemande en vigueur en 2013, soit entre 5 et 100 mg.m ⁻³ .	1,6 à 65 mg.m ⁻³ pour 12 L d'air prélevé, et 170 mg.m ⁻³ pour 24 L prélevés, soit 18,8 à 4079 µg/dispositif	120 à 480 mg.m ⁻³ pour 1 L d'air prélevé	8,6 à 520 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé	0,59 à 11,75 mg/support soit 25 à 490 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 24 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Taux de récupération 101% (CV 0,9%)	Taux de récupération > 95% avec CV < 3% réalisés (n=6) à 1,6 ; 10 ; 65 et 170 mg.m ⁻³ pour des volumes d'air prélevé de 12 L ou 24 L correspondant respectivement à des quantités collectées de 18,8 ; 122 ; 780 et 4079 µg	par dopage sur le support de prélèvement 5 niveaux évalués (entre LOQ et 0,1x REL soit entre 0,066 et 25 mg.m ⁻³ pour 30 L d'air prélevé) taux "acceptable" > 75%	% moyen de l'efficacité d'extraction = 103% évaluée sur 30 échantillons distribués sur 5 à 7 niveaux de concentration (dopage de solution sur le charbon actif). Niveaux de concentration NR	moyenne de 100,3% (n=4 pour 4 niveaux de concentrations : 0,59 ; 2,94 ; 5,88 et 11,75 mg)
Capacité / Volume de claquage	NR. La méthode a été testée jusqu'à 24L à 2*VLEP-8h	3778 µg sur le dispositif (157 mg.m ⁻³ .pour 24L prélevés) - Kc = 96% (n=3)	> 45 L à 480 mg.m ⁻³ . (dopage liquide)	NR	Kc = 98,3% (n=6) à 11,75 mg soit 490 mg.m ⁻³ .pour un prélèvement de 24L Air humide (80% à 22,2°C) absence de cumène sur la section de secours
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	linéarité vérifiée jusqu'à 4000 µg de cumène sur le dispositif	0,6 à 390 µg sur le support	oui, vérifiée de 8,6 à 520 mg/m ³ pour 10 L d'air prélevé	Jusqu'à 12000 µg (courbe de calibration)
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Stockage possible sans perte au moins 14 jours	durée de conservation 1 mois à 4°C (+ou- 2°C) essais réalisés à 2 niveaux de charge (q1 102,5 µg = 8,5 mg.m ⁻³ pour 12 L prélevés ET q2 284,8 µg = 274 mg.m ⁻³ pour 12 L prélevés) ; 2 conditions de conservation : 8 jours à 21°C (T1) et 8 jours à 21°C plus 21 jours à 4°C (T2) => taux de récupération entre 100 et 104% avec CV de 10% pour T1q1 et <2% pour les autres conditions	30 jours à 5°C niveau testé : 0,05 x REL/PEL (soit 12,5 mg.m ⁻³) à 7, 14 et 30 jours Taux de récupération > 75%	NR	5,88 mg dopés sur support puis passage de 24 L d'air (80% humidité à 23°C) 8 jours de stockage perte de 3% en conditions réfrigérées (n=3) perte de 4% en conditions ambiantes (n=3) 14 jours de stockage perte de 6% en conditions réfrigérées (n=3) perte de 7% en conditions ambiantes (n=3)
Conditions environnementales	mesure pression et température lors du prélèvement	NR	NR	NR	Essais réalisés avec humidité relative de 80%
Sélectivité / Interférences	NR	NR	NR	NR	il n'existe aucun composé connu susceptible d'interférer

		DFG solvant mixtures method 1 (2013)	INRS MétroPol M 267 (2019)	NF ISO 16200-1 (2001) NIOSH 1501 (2003)	IRSST MA-369 (2012)	OSHA PV2137
						gravement avec la collecte du cumène
Spéciation		oui				
Conditions de détermination de VLEP-8h	U	U = 15,6 % déterminée selon l'EN 482 et l'EN 1076	NR - répétabilité sur 10 injections d'un point de gamme (42 µg sur le tube soit 1,75 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 24 L) 4,3% justesse à la LQ (n=10 tubes dopés à 12 µg) 1,66%	Biais (bias) = 5,6% Fidélité analytique (precision) 0,059 Incertitude élargie (accuracy) = 15,2 %	incertitude de mesure étendue pour l'ensemble du dosage et de l'échantillonnage 9,9% incertitude analytique 0,61% réplicabilité 0,28% répétabilité 0,20% justesse 98,1% obtenus sur un MRC (n=10)	NR - CV de répétabilité sur le taux de récupération entre 0,4 et 0,9%
	LD	par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 0,015 mg.m ⁻³ (pour 24-L de prélèvement)	2,51 µg sur le dispositif (soit 0,1 mg.m ⁻³ pour 24 L) Méthode de détermination NR	0,6 µg/support soit 0,02 mg.m ⁻³ pour 30 L	3 µg soit 0,3 mg.m ⁻³ pour 10 L Méthode de détermination NR	0,296 µg soit 0,01 mg.m ⁻³ pour 24 L par dopage calcul selon l'erreur type d'estimation et la pente
	LQ	0,05 mg.m ⁻³ selon la substance (pour 24 L de prélèvement) Détermination S/N = 10	12 µg sur le dispositif (soit 0,5 mg.m ⁻³ pour 24 L) Méthode de détermination : 10 tubes dopés à la LQ, justesse < 5%	39 µg soit 1,3 mg.m ⁻³ pour 30 L	12 µg soit 1,2 mg.m ⁻³ pour 10 L Méthode de détermination NR	0,988 µg soit 0,04-mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 24 L par dopage obtenu selon les paramètres de régression linéaire
Conditions de détermination de VLCT-15min	U	U = 15,6 % déterminée selon l'EN 482 et l'EN 1076	NR - répétabilité sur 10 injections d'un point de gamme (42 µg sur le tube soit 56 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 0,75 L) 4,3% justesse à la LQ (n=10 tubes dopés à 12 µg) 1,66%	Biais (bias) = 5,6% fidélité analytique (precision) 0,059 incertitude élargie (accuracy) = 15,2 12,2%	incertitude de mesure étendue pour l'ensemble du dosage et de l'échantillonnage 9,9% incertitude analytique 0,61% réplicabilité 0,28% répétabilité 0,20% justesse 98,1% obtenus sur un MRC (n=10)	NR - CV de répétabilité sur le taux de récupération entre 0,4 et 0,9%
	LD	par calcul à partir de la LQ : LD = 1/3 LQ --> 0,5 mg.m ⁻³ (pour 0,75 L de prélèvement)	2,51 µg sur le dispositif (soit 3,3 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 0,75 L) Méthode de détermination NR	0,6 µg/support soit 0,2 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 3 L	3 µg soit 1 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 3 L Méthode de détermination NR	0,296 µg soit 0,1 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 3 L par dopage mg.m ⁻³
	LQ	1,7 mg.m ⁻³ selon la substance (pour 0,75 L de prélèvement)	12 µg sur le dispositif (soit 16 mg.m ⁻³ pour 0,75 L) Méthode de détermination : 10 tubes dopés à la LQ, justesse < 5%	39 µg soit 13 mg.m ⁻³ pour 3 L (15 min à 0,2 mL/min)	12 µg soit 4 mg.m ⁻³ pour 3 L Méthode de détermination NR	0,988 µg soit 0,32 mg.m ⁻³ pour 3 L par dopage obtenu selon les paramètres de régression linéaire
Informations complémentaires		Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂

Tableau 84 : Données de validation de la méthode n°1 – Cumène – protocoles DFG solvant mélanges method 2 (1997 & 2013), IFA 7733, IRSST 159-1

	DFG solvant mélanges method 2 (2013)	IFA 7733 (2005)	DFG solvant mélanges method 2 (1997)	IRSST 159-1
Domaine de validation	1 à 485 mg.m ⁻³ (volume prélevé 40 L)	1 à 485 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 40 L	5 à 1000 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 40 L	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	R = 95% (sd =1,3%) Taux de récupération évalué entre 0,5 et 2x la VLEP (25 et 100 mg.m ⁻³) n=6 ; dynamic test gas ; humidité environ 50% Taux de récupération à la LQ par dopage direct sur le support puis passage de 40 L d'air à 20 L.h ⁻¹	R = 95% (n=6) pour un prélèvement de 40 L CV =1,3%	R = 94% (n=6) à 5, 200 et 1000 mg.m ⁻³ prélèvement de 40 L	NR
Capacité / Volume de claquage	Pas de claquage observé à des concentrations allant jusqu'à 2*la VLEP allemande, soit 500 mg.m ⁻³ pour 40 L d'air prélevé. Jusqu'à une HR de 75%. Au-delà il est nécessaire de connecter 2 tubes en série	à une concentration jusqu'à 1000 mg.m ⁻³ et une humidité jusqu'à 80%, aucune percée jusqu'à un volume d'air de 40 L	Pas de perte jusqu'à 4x la valeur limite (humidité 80%) si volume max 40 L, soit jusqu'à 1000 mg.m ⁻³ .	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	NR	les courbes d'étalonnage sont linéaires dans les plages de concentration données pour les substances testées	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Stockage possible sans perte au moins 14 jours à température ambiante Echantillons à 0,5 et 2x VLEP prélevés en air humide 75-80% Stabilité étudiée à 7 et 14 jours (n=6)	14 jours à température ambiante	NR	NR
Conditions environnementales	L'échantillonnage peut être effectué à une humidité relative allant jusqu'à 75% sans aucune limitation ; dans le cas d'une humidité relative supérieure, il faut utiliser deux tubes connectés en série.	à une concentration jusqu'à 1000 mg.m ⁻³ et une humidité jusqu'à 80%, aucune percée jusqu'à un volume d'air de 40 L	hygrométrie précisée pour certains tests	NR
Sélectivité / Interférences	NR Utilisation de 2 colonnes de polarité différentes permet d'optimiser la séparation chromatographique.	NR	interférences possibles au moment de l'analyse si substance avec même temps de rétention --> d'où les 2 injections sur 2 colonnes différentes pour limiter ce risque	NR

		DFG solvant mixtures method 2 (2013)	IFA 7733 (2005)	DFG solvant mixtures method 2 (1997)	IRSST 159-1
Spéciation		Oui			
Conditions de détermination de VLEP-8h	U	U = 17 % à 1 mg.m ⁻³ et 16% à 124 et 485 mg.m ⁻³ (pour 40 L d'air prélevé) déterminée selon l'EN 482 et l'EN 1076	NR - CV sur taux de récupération (1,3%) CV de 3,4% à 1 mg.m ⁻³ pour 40 L CV de 0,3% à 124 mg.m ⁻³ pour 40 L CV de 0,6% à 185 mg.m ⁻³ pour 40 L	NR - déviati on standard 3,2% à 5 mg.m ⁻³ pour 40 L 5,2% à 200 mg.m ⁻³ pour 40 L 1,9% à 1000 mg.m ⁻³ pour 40 L	NR incertitude analytique 5,9%
	LD	NR - par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 0,33 mg.m ⁻³ (pour 40 L)	0,02 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 40 L Mode de détermination : DIN 32645 (calibrage en 10 points)	NR - par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 0,15 mg.m ⁻³ pour 40 L de prélèvement	NR - par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 2,6 mg.m ⁻³ pour 10 L de prélèvement
	LQ	LQ = 1 mg.m ⁻³ (volume prélevé de 40 L) méthode de détermination : DIN 32645 (calibrage en 10 points)	1 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 40 L Mode de détermination : DIN 32645 (calibrage en 10 points)	LQ = 0,5 mg.m ⁻³ pour 40 L	86 µg soit 8,6 mg.m ⁻³ pour 10 L
Conditions de détermination de VLCT-15min	U	U = 17 % à 1 mg.m ⁻³ et 16% à 124 et 485 mg.m ⁻³ (pour 40 L d'air prélevé) déterminée selon l'EN 482 et l'EN 1076	NR - CV sur taux de récupération (1,3%) CV de 3,4% à 1 mg.m ⁻³ pour 40 L CV de 0,3% à 124 mg.m ⁻³ pour 40 L CV de 0,6% à 185 mg.m ⁻³ pour 40 L	NR - déviati on standard 3,2% à 5 mg.m ⁻³ pour 40 L 5,2% à 200 mg.m ⁻³ pour 40 L 1,9% à 1000 mg.m ⁻³ pour 40 L	NR incertitude analytique 5,9% pour GC/FID, 5,2% pour GC/MS
	LD	NR - par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 2,4 mg/m ³ (pour 5L de prélèvement)	0,16 mg.m ⁻³ pour 5 L Mode de détermination : DIN 32645 (calibrage en 10 points)	NR - par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 1,2 mg.m ⁻³ pour 5 L de prélèvement	NR - par calcul à partir de la LQ : LD = 0,3LQ --> 8,6 mg.m ⁻³ pour 3 L de prélèvement
	LQ	LQ = 8 mg.m ⁻³ (volume prélevé de 5 L)	8 mg.m ⁻³ pour 5 L Mode de détermination : DIN 32645 (calibrage en 10 points)	LQ = 4 mg.m ⁻³ pour 5 L	86 µg soit 29 mg.m ⁻³ pour 3 L
Informations complémentaires		Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂	/	/

Annexe 4.2 : Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID ou MS

Tableau 85 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – Cumène

	NF EN ISO 16017-1	HSE MDHS 72	HSE MDHS 104	DFG solvant mixtures method 5	DFG solvant mixtures method 6
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Gaz/vapeur				
Actif / passif	Actif				
Prélèvement	<p>tube d'adsorption en acier inoxydable (6,3 mm * 90 mm, diamètre interne de 5 mm) rempli avec 200 à 1000 mg d'adsorbant. Pour le cumène, la norme indique des tubes de 200 mg de Tenax-TA (Perkin elmer). Les tubes Tenax commercialisés ne nécessitent pas de prétraitement. En cas de fabrication des tubes, préconditionner l'adsorbant pendant 16 h à une température de 350°C. Avant chaque utilisation, les tubes doivent être chauffés au moins 10 minutes à une température égale ou légèrement supérieure à la température de désorption analytique soit 300 °C sous un flux de gaz inerte. Les valeurs des blancs sont ensuite vérifiées (acceptable si pics artefacts < 10% des aires type des analytes à étudier)</p>	<p>tube d'adsorption en acier inoxydable (6,3 mm * 90 mm, diamètre interne de 5 mm). Particules de Tenax de taille 0,180,25 mm doivent être préconditionnés à 250°C pendant 16h. Avant chaque utilisation, les tubes doivent être chauffés au moins 10 minutes à 250°C. Les valeurs des blancs sont ensuite vérifiées (acceptable si < 100 ng des aires des composés étalons)</p>		<p>tube d'adsorption en acier inoxydable (6,3 mm * 90 mm, diamètre interne de 5 mm) rempli avec 220 à 230 mg Tenax-TA (Perkin elmer). Tenax ne nécessite pas de prétraitement. Avant chaque utilisation, les tubes doivent être chauffés au moins 20 minutes dans le thermodésorbéur à 250 °C sous un flux de gaz inerte. Les valeurs des blancs sont ensuite vérifiées</p>	<p>tube d'adsorption en acier inoxydable (6,3 mm * 90 mm, diamètre interne de 5 mm) rempli avec 300 mg de Chromosorb 106 (Perkin elmer) avant chaque utilisation, les tubes doivent être chauffés au moins 20 minutes dans le thermodésorbéur à 170 °C sous un flux de gaz inerte. Les valeurs des blancs sont ensuite vérifiées</p>
Débit	NR	débit de 5 à 200 mL/min. débits inférieurs à 5mL/min ne doivent pas être utilisés. Débit stable à +-5%.	20 à 100 mL.min ⁻¹	1 à 4 mL.min ⁻¹	5 mL.min ⁻¹
Volume	le volume recommandé par la norme est entre 1 et 10 litres.	volume recommandé de 2,5 litres.	volume recommandé de 1 à 10 litres.	100 à 200 mL (indication d'un volume max de 480 L pour les tubes Tenax 200 mg)	200 mL (il faut s'assurer que le volume max de 300 mL n'est pas dépassé)
Durée	"période de temps disponible"	jusqu'à 8 heures	qqs minutes à 2 heures	30 à 120 minutes	40 min
Analyse	Désorption thermique dans un appareil de désorption thermique compatible. Le courant de gaz vecteur est entre 30 et 50 mL.min ⁻¹ .	Désorption thermique dans un appareil de désorption thermique compatible. Paramètres type :	Désorption thermique. (paramètres type : 200°C à 320°C pendant 3 à 10 min avec un débit de désorption de 20 à 50 mL.min ⁻¹)	Désorption thermique. Appareil ATD400 (Perkin elmer) 10 min à 250°C	Désorption thermique. Appareil Turomatrix 650 (Perkin elmer) 20 min à 170°C

	Paramètres type (température de désorption de 250 à 350 °C et une durée de 5 à 15 min). Pour le Tenax, une température minimale de 300°C est citée.	temp désorption : 250°C durée de désorption : 5 min			
Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID et MS
Paramètres analytiques	NR	GC FID capable de détecter 5 ng de toluène avec un rapport signal sur bruit de 5. conditions conseillées : Colonnes de silice fondue de 50m*0,22mm avec des phases stationnaires BP-1 ou BP-10 à couche épaisse	NR (1 exemple conseillé colonne en silice fondue 50m*0,25mm à film épais de 1 à 5 µm de diméthylsiloxane)	colonne en silice fondue 30 m * 0,23mm à film épais de 0,5 µm DB-Wax ou colonne en silice fondue 50 m * 0,32mm à film épais de 5 µm PVMS Température détecteur : 250°C Etalonnage externe	colonne en silice fondue 30 m * 025mm à film épais de 1,4 µm DB-624 (6% cyanopropylphenyl polysiloxane et 94% diméthylpolysiloxane) Température détecteur : 320°C programme de température : 10 min à 35C et augmentation par palier de 10°C.min ⁻¹ jusqu'à 240°C Etalonnage externe

Tableau 86 : Données de validation de la méthode n°2– Cumène

	NF EN ISO 16017-1	HSE MDHS 72	HSE MDHS 104	DFG solvant mixtures method 5	DFG solvant mixtures method 6
Domaine de validation	NR Méthode applicable pour COV individuels sur étendue de 0,5 µg.m ⁻³ à 100 mg.m ⁻³ (pas de précision pour le cumène).	méthode pour l'analyse de COV dans le domaine 0,2 à 100 mg.m ⁻³ pour 2,5 litres d'air. Données globales.	Pas de données spécifiques cumène	LQ de 2 mg.m ⁻³ - les tubes analysés ont été dopés en atmosphère contrôlée. Il semble que le volume soit 100 mL soit une quantité sur le support de 0,0002 mg. Essais de dopage réalisés à 15, 32 et 202 mg.m ⁻³ .	LQ de 0,70 mg.m ⁻³ soit une quantité de 0,00014 mg pour un volume prélevé de 200 mL Pas de limite max mentionnée pour le cumène
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	il convient de vérifier le rendement de désorption en comparant la réponse chromatographique d'un tube à adsorption étalon à celle obtenue en injectant des aliquotes des solutions de référence ou l'atmosphère directement dans le chromatographe en phase gazeuse. si le rendement est inférieur à 95% modifier les paramètres de désorption.		NR (ne pas utiliser tube pour lequel coefficient de désorption inférieur à 75%)	NR	NR
Capacité / Volume de claquage	960 L (volume max d'échantillonnage 480 L), en atmosphère sèche.			960 L (volume max d'échantillonnage 480 L)	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR				
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	si les échantillons ne sont pas analysés dans les 8 heures, ils doivent être placés dans un récipient propre, en métal ou en verre, sans revêtement, hermétiquement clos et réfrigéré. Si possible, les échantillons devraient être réfrigérés pendant le transport. Essais de fidélité et récupération après stockage. récupération de 98,9% à 5 mois et 97,2 à 11 mois (tubes chargés en cumène avec 10,9 µg et conservés à température ambiante)	si les échantillons ne sont pas analysés dans les 8 heures, ils doivent être placés dans un récipient inerte hermétiquement clos Essais de fidélité et récupération après stockage. récupération de 98,9% à 5 mois et 97,2 à 11 mois (tubes chargés en cumène avec 10,9 µg et conservés à température ambiante)	transport dans un container inerte clos. Les tubes peuvent être stockés à température ambiante avant analyse s'ils sont hermétiquement fermés. Essais de fidélité et récupération après stockage. récupération de 98,9% à 5 mois et 97,2 à 11 mois (tubes chargés en cumène avec 10,9 µg et conservés à température ambiante)	Pour le stockage, les tubes sont fermés avec swagelock ou bouchons aluminium. Conservation au moins 5 mois (conditions non indiquées)	Essai de conservation pour d'autres COV. 14 j à température ambiante. Pas de perte observée. Les tubes doivent être fermés avec bouchon PTFE.

		NF EN ISO 16017-1	HSE MDHS 72	HSE MDHS 104	DFG solvant mixtures method 5	DFG solvant mixtures method 6
Conditions environnementales		Si humidité importante, le claquage est plus précoce (facteur 2 pour polymères poreux, facteur 10 pour adsorbant carbonés). De même si fortes concentrations, volume de claquage est réduit. Il diminue d'un facteur 2 pour chaque augmentation de température de 10°C	Si humidité importante, le claquage est plus précoce (facteur 2 pour polymères poreux, facteur 10 pour adsorbants carbonés). De même si fortes concentrations, volume de claquage à diviser par deux (données générales, pas spécifiques au cumène).	NR	méthode testée pour des conditions d'humidité de 5 à 80%.	NR
Sélectivité / Interférences		avec composés ayant un temps de rétention identique ou quasiment identique à celui de l'analyte.			NR	NR
Spéciation		oui	oui	oui	Oui	Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude globale de 8,9% pour une atmosphère d'hexane à 1 mg.m ⁻³ . Aucune donnée spécifique au cumène.	Aucune donnée spécifique au cumène.	Incertitude globale de 8,9% pour une atmosphère d'hexane à 1 mg.m ⁻³ . Aucune donnée spécifique au cumène.	NR	NR pour cumène (13 à 22% selon EN486 et EN1076 pour d'autres COV)
	Limite de détection	NR	NR	NR	0,00007 mg sur le support (déduit de LQ/3)	0,00004 mg (déduit de LQ/3)
	Limite de quantification	NR	NR	NR	LQ de 2 mg.m ⁻³ - les tubes analysés ont été dopés en atmosphère contrôlée. Il semble que le volume soit 100 mL soit une quantité sur le support de 0,0002 mg.	LQ de 0,70 mg.m ⁻³ soit une quantité de 0,00014 mg pour un volume prélevé de 200 mL
Conditions de déterminatio	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR	NR	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR	NR	NR	NR
Informations complémentaires		/	/	/	/	/

Annexe 4.3 : Méthode n°3 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – désorption thermique – analyse par GC/FID ou MS

Tableau 87 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 – Cumène

		NF EN ISO 16017-2	HSE MDHS 80	HSE MDHS 104
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur		
Prélèvement	Actif / passif	Passif		
	Système de prélèvement	Chromosorb 106 Tenax TA Porapak Q tubes compatibles avec l'appareil de désorption thermique à utiliser. Ce sont généralement mais pas exclusivement des tubes en acier inoxydable de 6,3 mm de diamètre extérieur, de 5 mm de diamètre intérieur et de 90 mm de longueur. Les tubes contiennent entre 200 mg et 1000 mg d'adsorbant (NF EN ISO 16017-2)		
	Débit	Chromosorb 106 : 0,46 cm ³ .min ⁻¹ Tenax TA : 0,46 cm ³ .min ⁻¹ Porapak Q : 0,51 cm ³ .min ⁻¹		
	Volume	NR	NR	NR
	Durée	durée recommandée : 8 h	30 min à 8 h	15 min à 8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique (paramètres type : 250°C à 350°C pendant 5 à 15 min avec un débit de désorption de 30 à 50 mL/min)	Désorption thermique (paramètres type : 250°C pendant 5 min)	Désorption thermique (paramètres type : 200°C à 320°C pendant 3 à 10 min avec un débit de désorption de 20 à 50 mL/min)
	Technique d'analyse	GC/FID ou MS		
	Paramètres analytiques	NR (2 exemples : colonne en silice fondue 50m*0,22mm à film épais de 1 à 5 µm de diméthylsiloxane ou à phase stationnaire cyanopropyle, phényle et méthylsiloxane)	NR (1 exemple conseillé colonne en silice fondue 50m*0,25mm à film épais de 1 à 5 µm de diméthylsiloxane)	

Tableau 88 : Données de validation de la méthode n°3– Cumène

	NF EN ISO 16017-2	HSE MDHS 80	HSE MDHS 104
Domaine de validation	NR (données non spécifiques 0,002 à 100 mg.m ⁻³ pour Composé Organique individuel pour 8h d'exposition)	NR (1 à 1000 mg.m ⁻³ pour des durées d'exposition de 30 min à 8h)	NR (1 à 1000 mg.m ⁻³ pour des durées d'exposition de 15 min à 8h)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	NR (il convient de vérifier le rendement de désorption en comparant la réponse chromatographique d'un tube à adsorption étalon à celle obtenue en injectant des solutions étalons. nécessité d'obtenir un coefficient de désorption supérieur à 95%)	NR (nécessité d'obtenir un coefficient de désorption supérieur à 95%)	NR (ne pas utiliser de tube pour lequel coefficient de désorption inférieur à 75%)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Chromosorb 106 : niveau C valeur idéale calculée Tenax TA : niveau-C valeur idéal calculée Porapak Q : : niveau D calculé à partir du volume de claquage dynamique		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR		
Rétrodiffusion	NR		
Capacité / Volume de claquage	NR		
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR		
Essais de conservation et de stockage avant analyse	NR (fidélité et récupération de cumène sur tubes d'adsorption Tenax dopés liquide, récupération de 98,9% à 5 mois et 97,2 à 11 mois. Stockage à température ambiante)		

		NF EN ISO 16017-2	HSE MDHS 80	HSE MDHS 104
Taux de récupération après stockage				
Conditions environnementales		Pas de données spécifiques Dans les lieux à l'intérieur des bâtiments où les mouvements d'air sont peu importants, il a été démontré que l'échantillonneur fonctionnait comme prévu).	NR	NR
Sélectivité / Interférences		NR	NR	NR
Spéciation		Oui	Oui	Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR. coefficients de variation pour le Tenax lors des essais de conservation 1,3 à 2,3%.	NR	NR
	LD		NR	
	LQ		NR	
Conditions de détermination	Estimation de l'incertitude élargie		NR	
	LD		NR	
	LQ		NR	
Informations complémentaires		/	/	/

Annexe 4.4 : Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID ou MS

Tableau 89 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 – Cumène

		HSE MDHS 88 (1997)	ISO 16200-2 (2000)	IRSST 159-1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur		
Prélèvement	Actif / passif	Passif		
	Système de prélèvement	Dräger ORSA-5 dosimètre 3M 3500/20 SKC 575	<p>"charbon actif recommandé". Anasorb 727, Anasorb 747, Chromosorb 106, silicagel, Tenax, Porapak</p> <p>Échantillonneur de type A (ORSA-5) : tube de verre ouvert contenant du charbon granuleux de coquille de noix de coco avec deux bouchons poreux d'acétate de cellulose aux deux extrémités du tube (barrières de diffusion pendant l'échantillonnage) Tube de verre : DO 10 mm, DI 8 mm, L 28 mm Fiche : D 8,5 mm, L 5 mm Charbon de bois : m 400 mg, taille des particules 0,4 à 0,8 mm</p> <p>Échantillonneur de type B (3M) : corps circulaire en nylon avec une membrane en polypropylène blanc et un clip métallique pour la fixation Diamètre extérieur nominal du corps : 30 mm</p> <p>Échantillonneur de type C (SKC) : NR (Anasorb 747)</p> <p>Échantillonneur de type D (Radiello) : charbon actif</p> <p>Échantillonneur de type E (technologie d'analyse) : boîtier circulaire en plastique comprenant une plaquette de charbon de bois encastrée dans une boîte à plaquettes qui s'emboîte dans une grille d'échantillonnage contenant une multiplicité d'orifices d'échantillonnage en forme de cône Logement : D 31 mm, épaisseur 7 mm Ports d'échantillonnage :</p>	dosimètre passif 3M 3500
	Débit	Dräger ORSA-5 : 5,08 cm ³ .min ⁻¹ 3M 3500/20 : 24,5 cm ³ .min ⁻¹ SKC 575- 002 : 12,8 cm ³ .min ⁻¹	Dräger ORSA-5 : 5,08 cm ³ .min ⁻¹ 3M 3500/20 : 24,5 cm ³ .min ⁻¹ SKC 575-002 : 12,8 cm ³ .min ⁻¹ Radiello : 58 cm ³ .min ⁻¹ Assay technology : 4,87 cm ³ .min ⁻¹	24 mL.min ⁻¹
	Volume	NR	NR	NR
	Durée	NR	la norme recommande 8 heures	30 min à 34,6 h (temps de saturation à 2*VLEP de 246 mg/m ³)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption chimique (généralement CS ₂)		NR
	Technique d'analyse	GC/FID ou MS		GC/FID
	Paramètres analytiques	NR (conditions conseillées : 50m*0,22mm colonnes de silice fondue à film épais BP-1 ou P-10 phases stationnaires)		NR

Tableau 90 : Données de validation de la méthode n°4– Cumène

	HSE MDHS 88 (1997)	ISO 16200-2 (2000)	IRSST 159-1	
Domaine de validation	NR (données non spécifiques 1 à 1000 mg.m ⁻³ pour COV)	NR	valeur minimum rapportée : 86 µg soit sur 8h une LQ de 7,3 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	NR	NR	NR	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Dräger ORSA-5 : niveau d'évaluation C (théorique) 3M 3500/20 : niveau d'évaluation B (Partiel) SKC 575-001 : niveau d'évaluation B (Partiel)	Type A sampler : niveau d'évaluation C (théorique) Type B sampler : niveau d'évaluation B (Partiel) Type C sampler : niveau d'évaluation B (Partiel) Type D sampler : niveau d'évaluation A (complet) Type E sampler : niveau d'évaluation C (théorique)	précision du taux d'échantillonnage : 3,7%	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR			
Rétrodiffusion	NR			
Capacité / Volume de claquage	NR	25 mg. Conditions non indiquées		
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR			
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	NR		à conserver au frais avant analyse. Aucun essai ni durée indiqués	
Conditions environnementales	Pas de données spécifiques. Une vitesse supérieure à 0,1 m/s est suffisante. Pas d'impact à 2,5m/s. L'impact de la température est faible.	NR	influence de la température minimale si la température du site d'échantillonnage n'est pas extrême. La vitesse d'air doit être supérieur à 0,13 m/s sans limite maximale	
Sélectivité / Interférences	NR	NR (juste mention des composés ayant un temps de rétention voisin)	NR	
Spéciation	Oui	oui	Oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	précision du taux d'échantillonnage : 3,7%
	LD	NR	NR	NR (86/3 = 28 µg)
	LQ	NR	NR	valeur minimum rapportée : 86 µg soit sur 8h une LQ de 7,3 mg/m ³
Conditions de détermination de	Estimation de l'incertitude élargie	NR		
	LD	NR		
	LQ	NR		
Informations complémentaires	/	/	/	

Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure des acétates de sec, n et isobutyle dans l'air des lieux de travail

Annexe 5.1 : Méthode n°1 : prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID

Tableau 91 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Acétates de butyle – Protocoles présentant les données de validation les plus complètes

		OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
Espèces visées		nba/iba/sba	nba/iba/sba	nba/iba	COV (nba/iba/sba)	COV (iba)	COV (nba/iba)	nba/iba
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz						
Prélèvement	Actif / passif	Actif						
	Système de prélèvement	Tubes CA 100/50 coque de noix de coco (SKC lot 2000, ref 226-01)	Tubes CA 100/50 coque de noix de coco (Anasorb CSC tubes lot 2000 / 226-01)	Tube CA 100/50 (20/40 mesh)	Tube CA 100/50 (20/40 mesh)	Tube CA type B (Dräger) 300/700 mg	Tube CA type B (Dräger) 300/700 mg	Tube CA type B (Dräger) 300/700 mg
	Débit	50 mL/min	0.01 à 0.2 L/min	max 200 mL/min soit 8 mL/min pour 2 L sur 4 h ou soit 17 mL/min pour 4,08 L sur 4 h (plus approprié) Pour VLCT, un débit de 80 mL/min sur 15 min convient	200 mL/min (adaptation à 20 mL/min sur 8 h)	20 L/h (2 h) 4 L/h (8 h)	20 L/h (max 5 L/h sur 8 h)	20 L/h (5 L/h pour 8 h)
	Volume	12 L (4 h) 0,75 L (15min)	1 - 10 L	2 L préconisé mais lié au claquage de l'acétate de méthyle jusqu'à 5 L (en considérant le Vol. de claquage pour iba de 10.6 L). Un volume de 4,08 L est le plus approprié sur 4 h. 3 L max sur 15 min à	10 L (VLEP) 3 L (VLCT)	40 L (5 L max sur 15 min)	max 40 L (5 L max sur 15 min)	40 L

		OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
				200 mL/min. Un volume de 1.2 L est le plus approprié pour la VLCT.				
	Durée	240 min (4 h) 15 min	480 min (max 9.6 L @ 0.02 L/min) 15 min (max 3 L @ 0.2 L/min)	Non précisée 4 h pour la VLEP (4.08 L) 15 min pour VLCT (1.2 L)	50 min VLEP (déduit du volume et débit recommandé) 15 min VLCT	2 h (8 h)	2 h (8 h) (15 min)	2 h (8 h)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CS ₂ 1mL (30 min agitation) Ajout de n- Hexylbenzène comme standard interne	Désorption CS ₂ 1mL (30 min agitation) Ajout de 0,05% n- Hexane ou autre étalon interne	Désorption CS ₂ 1 mL 30 min agitation ajout d'étalon interne à 1µL/mL	Désorption CS ₂ 0.9 mL avec agitation 30 min + étalons internes +2-phénoxyéthanol (2%) pour favoriser l'extraction des composés polaires	Désorption 10 mL diéthyléther Ajout d'étalons internes (2-méthylheptane et n- undecane)	Désorption 10 mL mélange dichlorométhane, CS ₂ et méthanol (60/35/5), 30 min Ajout d'étalons internes (2-méthylheptane et n- undecane)	Désorption 10 mL mélange dichlorométhane, CS ₂ , méthanol (60/35/5) Ajout d'étalons internes (2-méthylheptane/n- undecane)
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/MS	GC/FID	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	HP 6890GC colonne capillaire Stabilwax (60m x 0.32mm id x 1µm) Injection 250 °C, 1µL, (split 10:1), H ₂ 1.5 mL/min Four 50°C 4 min, puis 10°C/min jusqu'à 170 °C 4 min DéTECTEUR 260 °C (H ₂ @ 30mL/min, air = 400 mL/min, makeup 20 mL/min) Etalonnage par étalon interne (n- Hexylbenzène)	Injection 1 µL 200- 225°C DéTECTEUR 250-300°C Colonne capillaire équivalent DB-Wax 30m x 0.32 mm id x 0.5 µm Gaz vecteur HéLium 4 mL/min Four 50°C 2 min, 5°C/min jusqu'à 110°C 3 min Etalonnage externe par solutions dans du CS ₂	Colonne remplie en acier inox 6.1 m x 3.17 mm (10%FFAP Chromosorb W AW DMCS 80/100) ou autre colonne Etalonnage interne Capacité à détecter 5 ng d'iba avec un S/N de 5 Injecteur 230°C, Four 100 °C, détecteur 250 °C Gaz vecteur N ₂ 30 mL/min Injection 1 à 5 µL	Injecteur mode split 40:1 à 210 °C Colonne DB1-MS (40m x 0.18mm x 0,4 µm) Four 35°C 3min, 7,5°C/min jusqu'à 115°C, 15°C/min jusqu'à 200°C 2 min Ligne de transfert 280 °C MS quad 150°C SIM/Scan 30-300 amu Etalonnage interne	Injection 1 µL 180°C Double colonne // DB-5 (60m x 0.25mm x 0.5 µm) DB-Wax (60m x 0.25mm x 0.5µm) Four 50°C 8 min, 5°C/min à 80°C 5 min, 5°C/min à 180°C 6 min Doublent les injections Etalonnage interne	Agilent 6890 avec 2 FID injecteur 1µL split 20:1 250 °C Double colonne RTX5 (60m x 0.25mm x 0.25µm) HP Innowax (60m x 0.25mm x 0.25 µm) Four 50°C 11 min, 4°C/min à 150 °C Débit colonne HéLium 1.2 mL/min 5 min, 0.6mL/min à 1.8 L/min Etalonnage interne Résultat moyenné sur les 2 colonnes si écart < 20% sinon choix d'1 seul chromatogramme	Injection 1 µL Double colonne de polarités différentes Etalonnage interne Résultat moyenné sur les 2 colonnes

Tableau 92 : Données de validation de la méthode n°1 -- Acétates de butyle – Protocoles présentant les données de validation les plus complètes

	OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
Domaine de validation	<p>En considérant uniquement les essais en atmosphères réelles et 4h de prélèvement nba : 0.8 - 17.2 mg/tube (72-1435 mg/m³) iba : 0.8 - 17.0 mg/tube (71-1416 mg/m³) sba : 1.1 - 22.9 mg/tube (96-1910 mg/m³)</p> <p>Pour VLCT nba : 0.8 - 17.2 mg/tube (1067-22933 mg/m³) iba : 0.8 - 17.0 mg/tube (1067-22667 mg/m³) sba : 1.1 - 22.9 mg/tube (1467-30533 mg/m³)</p>	<p>Pour 10 L : nba : 352 - 1475 mg/m³ (soit 3.5 - 14.8 mg/tube) iba : 306 - 1280 mg/m³ (soit 3.1 - 12.8 mg/tube) sba : 478 - 2005 mg/m³ (soit 4,8 - 20,1 mg/tube)</p>	<p>nba : 59.9 - 1048 mg/m³ (soit 120 - 2095 µg/tube @2L) iba : 59.4 - 1031 mg/m³ (soit 119 - 2061 µg/tube @2L)</p> <p>Pour 4.08 L nba : 120 - 2095 µg/tube (29.4 - 513 mg/m³) iba : 119 - 2061 µg/tube (29.1 - 505 mg/m³)</p>	<p>Domaine d'application pour 10 L (50 min) ou 10 L sur 8 h (débit adapté de 21 mL/min) nba : 7.1 - 1400 mg/m³ (0.071 - 14 mg/tube) iba : 18 - 1400 mg/m³ (0.180 - 14 mg/tube) sba : 48 - 1900 mg/m³ (0.475 - 19 mg/tube)</p>	<p>Validation (tx de récupération, fidélité) réalisée sur la gamme nba 4 - 2000 mg/m³ (soit 0,16 - 80 mg/tube) iba 4 - 2000 mg/m³ (soit 0,16 - 80 mg/tube)</p>	<p>En considérant les tests sur atmosphères réelles et l'incertitude élargie au niveau LQ: nba : 1 - 1860 mg/m³ (soit 0,04 - 74.4 mg/tube) iba : 1 - 1839 mg/m³ (soit 0,04 - 73.6 mg/tube)</p>	<p>nba : 1 - 1900 mg/m³ (soit 0.04 - 76 mg/tube) iba : 1 - 1900 mg/m³ (soit 0.04 - 76 mg/tube)</p>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	<p>Taux d'extraction (dopage liquide) : nba : 99% (LQ) et 99.3% (0,002 à 17 mg/tube) iba : 98.9% (LQ) et 99.2% (0,001 à 23 mg/tube) sba : 98.5% (LQ) et 99.2% (0,002 à 17.2 mg/tube)</p> <p>Taux de récupération (rétention sur tubes dopés et prélèvement de 9 L d'air propre à 23°C et 80% HR) nba : 99.8% (4300 µg/tube) iba : 100.3% (4250 µg/tube)</p>	<p>Efficacité de désorption nba 96% (15 - 440 µg/tube) iba 97% (14 - 440 µg/tube) sba 97% (14 - 440 µg/tube)</p>	<p>Taux de désorption (dopage liquide) nba 86.8% - 98% @ 135 - 2430 µg/tube iba 90% - 98.9% @ 134 - 2404 µg/tube</p> <p>Taux de récupération (atmosphères chargées 10% et 80% HR) @ 2 L nba : 93.1% - 100.4% @ (60 - 1047 mg/m³) iba : 94.6% - 99.9% @ (59 - 1030 mg/m³)</p>	<p>Efficacité d'extraction moyenne (dopages liquides de 30 échantillons sur 5 à 7 niveaux) nba 104% iba 104% sba 103%</p>	<p>Taux de récupération en atm. réelle, prélèvement sur 2 h avec 40 L et 40% HR et air sec (n = 8) iba 89.7% - 90.6% (@ 80.5 mg/m³ avec 2 labos différents)</p> <p>Taux de récupération en atm réelle iba 85.7% - 98% @ (95 - 1900 mg/m³) iba 96% @ (4 - 2000 mg/m³) nba 97% @ (4 - 2000 mg/m³)</p>	<p>Taux de récupération déterminés sur atm. réelles entre 0.5 et 2 OEL avec 50% HR et par dopage liquide au niveau de la LQ avec 40 L d'air propre prélevé (n = 6) Pour nba et iba : 100% (CV : 5 %)</p>	<p>Taux de récupération @ (1-1900 mg/m³) nba : 101% iba : 100%</p>

	OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
	sba : 99.9% (5730 µg/tube)						
Capacité / Volume de claquage	Volume de claquage déterminé sur atmosphères réelles à 1435 (nba), 1416 (iba) et 1910 mg/m ³ (sba) à 23 °C et 80% HR nba : 25 L (35.9 mg/tube) iba : 25.2 L (35.7 mg/tube) sba : 17.1 L (32.7 mg/tube)	Volume de claquage déterminé à 1420 mg/m ³ (nba/iba) et 1900 mg/m ³ (sba) nba 20.5 L (capacité de 29.1 mg) iba 21.5 L (capacité de 30.53 mg) sba 16.5 L (capacité de 31.35 mg)	Volume de claquage déterminé pour une atmosphère de 1330 mg/m ³ (nba) ou de 1293 mg/m ³ d'iba à 80% HR nba 25.5 L (soit capacité de 33.9 mg) iba 20 L (soit capacité de 25.8 mg) En mélange de 4 esters (1259 (nba) et 1241 mg/m ³ (iba)), le vol. de claquage est 12 L (nba) et 10.6 L (iba), soit une capacité de 15.1 mg (nba) et 13.1 mg (iba)	non renseigné	Pas de perçage pour 40 L à une concentration de 4 x TLV (soit 3800 mg/m ³) à 80% HR Non renseigné pour nba	Pas de perçage pour 40 L à une concentration de 2 x OEL (tous COV)	non précisé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Vérifiée jusqu'à 18000 µg/tube (nba/iba) Vérifiée jusqu'à 25000 µg/tube (sba)	gamme étudiée nba 15-440 µg/tube (1.5 - 44 mg/m ³ @10L) iba 14-440 µg/tube (1.4 - 44 mg/m ³ @10L) sba 14-440 µg/tube (1.4 - 44 mg/m ³ @10L)	vérifiée mais domaine de concentration non indiqué	vérifiée nba R ² = 0.996 iba R ² = 0.995 sba R ² = 0.996	gamme de calibration et linéarité vérifiée iba 4 - 550 mg/m ³	non précisé	non précisé
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Taux de récupération sur tubes ayant prélevé une atmosphère chargée (après 17 jours à 23 °C / 4°C) - triplicats nba : 96% / 97.9% (718 mg/m ³) iba : 96.7% / 98.4% (708 mg/m ³) sba : 98.3% / 98.5% (955 mg/m ³) Extraits stables 24 h (Tx)	Taux de récupération de tubes dopés à 140 µg/tube (nba, iba, sba) après 30 jours à 4°C nba 98% iba 98% sba 98%	Taux de récupération (après 7 j et 14 jours, réfrigéré ou ambiant, 5 tubes chargés en atm réelle pour chaque essai) @ 2 L nba : 94.4% - 103.6% @ 954 - 1047 mg/m ³ iba : 94.6% - 105.1% @ 941 - 1046 mg/m ³	non renseigné	Stockage 14 jours à T ambiante et à l'obscurité sans pertes	Pas de pertes significatives observées pour des tubes chargés en atm. réelle à 75%-80% HR entre 0.5 et 2 x OEL, après stockage à 7 et 14 jours à T ambiante	Stockage maximum de 14 jours à T ambiante

	OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
	de récupération %) nba 97.8%, iba 97.6%, sba 97%						
Conditions environnementales	Essais réalisés par défaut à 80 % HR Taux de récupération @ 20% HR (atmosphères générées 1435/1416/1910 mg/m ³) nba/iba/sba : 99.4%	non renseigné	Tests de récupération réalisés à 10% et 80% HR	non renseigné	tests en air sec seulement pas d'autres données	Pas de contraintes pour HR ≤ 75% Si HR > 75%, mettre 2 tubes en série	Pas d'influence de l'humidité (HR ≤ 80%) dans le domaine 1 - 1900 mg/m ³
Sélectivité / Interférences	Test de l'effet de faible concentration Taux de récupération à 23C et 80% HR nba : 99.8% (72 mg/m ³) iba : 100.1% (71 mg/m ³) sba : 99.1% (96 mg/m ³) Test d'interférences (prélèvement d'un mélange avec 1 composé cible + n- butanol, MIBK, toluène à 23°C et 80 HR) et idem avec les 4 cibles mélangées Taux de récupération avec interférences nba : 99% (718 mg/m ³) iba : 99.5% (708 mg/m ³) sba : 99.7% (955 mg/m ³) Interférences/coélutions limitées par la colonne et programmation du four	non renseigné	Autres COV avec même temps de rétention. La modulation des paramètres GC permet de s'en affranchir	COV avec même temps de rétention et spectres MS proches des cibles. Possibilité de modifier les conditions GC pour s'en affranchir	COV avec même temps de rétention, mais la méthode par double colonne ou la confirmation par GC/MS permet de s'en affranchir.	COV avec même temps de rétention, mais la méthode par double colonne de différentes polarités permet de s'en affranchir.	non précisé

		OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
Spéciation		oui (vérification possible par GC/MS)	oui	oui	oui	oui	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude de élargie	<p>Erreur liée à la courbe d'étalonnage (std error of estimate) : nba : 0,301 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) iba : 0,398 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) sba : 0,453 mg (de 2850 à 22800 µg/tube)</p> <p>Incertitude globale (overall precision) qui prend en compte le prélèvement sur atmosphères générées (molécules cibles seules pas en mélange, 23 °C et 80% HR), 5% d'erreur sur le débit, l'analyse et le stockage à T ambiante sur 17 jours : nba : ±9.86% @718 mg/m³ (8.6 mg/tube) iba : ±9.92% @708 mg/m³ (8.5 mg/tube) sba : ±9.84% @955 mg/m³ (11.5 mg/tube)</p>	<p>nba (352-1475 mg/m³) Incert. Elargie : 0.136 mg/m³ Biais : +0.3 Fidélité globale : 0.0691 mg/m³</p> <p>iba (306-1280 mg/m³) Incert. Elargie : 0.133 mg/m³ Biais : +1.8 Fidélité globale : 0.0656 mg/m³</p> <p>sba (478-2005 mg/m³) Incert. Elargie : 0.116 mg/m³ Biais : -2.4 Fidélité globale : 0.0539 mg/m³</p>	<p>CV% sur taux de récupération après stockage nba : CV = 0.93% - 2.8% @ 1000 mg/m³ iba : CV = 0.51% - 2.68% @ 1000 mg/m³</p> <p>Répétabilité sur 4 niveaux x 6 tubes x 2 conditions (10% et 80% HR) @ 2 L nba CV% = 1.35% - 4.71% @ (59.9 - 1048 mg/m³) iba CV% = 0.73% - 4.30% @ (59.4 - 1031 mg/m³)</p>	<p>Incertitude de mesure étendue combinant un CV de 5% (estimé) lié à l'échantillonnage et un CV analytique nba 10% (avec CV% analytique de 1.1%) iba 9.9% (avec CV% analytique de 0.69%) sba 10% (avec CV% analytique de 1.1%)</p>	<p>Fidélité globale calculée sur 6 tests en atm. réelle de iba et nba à 40% HR et 40 L sur 2 h iba CV% 2.6% - 5% @ 80.5 mg/m³ iba CV% 0.8% - 4.8 % @ (4 - 2000 mg/m³) nba CV% 0.5% - 4.2% @ (4 - 2000 mg/m³)</p> <p>Incertitude-type déterminée selon EN482 sur 3 niveaux générés en phase gazeuse (n = 6 / niveau) iba 2.1% à 5.3% @ (98 - 1968 mg/m³)</p>	<p>Incertitude élargie U (%) selon EN482 et EN1076 nba 12% @ 1mg/m³ (40 µg/tube) nba 11% @ 450 mg/m³ (18000 µg/tube) nba 11% @ 1860 mg/m³ (74400 µg/tube) iba 12% @ 1mg/m³ (40 µg/tube) iba 11% @ 445 mg/m³ (17800 µg/tube) iba 11% @ 1839 mg/m³ (73560 µg/tube)</p>	<p>Fidélité globale (CV%) nba : 0.5% iba : 0.5%</p> <p>Incertitude élargie selon EN482 nba : 10.6% @ 1 mg/m³ (40 µg) nba : 11.1% @ 450 mg/m³ (18000 µg) nba : 11.1% @ 1860 mg/m³ (74400 µg) iba : 10.7% @ 1 mg/m³ (40 µg) iba : 11.7% @ 445 mg/m³ (17800 µg) iba : 12% @ 1839 mg/m³ (73560 µg)</p>
	Limite de détection	<p>Par dopage et significativement différents des blancs (pic 10 fois supérieur)</p> <p>nba : 0,052 mg/m³ (0.62 µg) iba : 0,055 mg/m³ (0.66 µg) sba : 0,035 mg/m³ (0.42 µg)</p>	<p>nba 0.9 µg/tube (0.09 mg/m³ @ 10L) iba 0.9 µg/tube (0.09 mg/m³ @ 10L) sba 0.9 µg/tube (0.09 mg/m³ @ 10L)</p>	<p>LD estimé par 0.3 x LQ soit 30 µg/tube (7.4 mg/m³ @ 4.08 L) pour nba et iba</p>	<p>LD analytique nba 9 µg / iba 15 µg / sba 70 µg</p> <p>LD globale estimée à partir de 0.3 x VMR nba 21.3 µg (2.1 mg/m³) iba 54 µg (5.4 mg/m³) sba 143 µg (14.3 mg/m³)</p>	<p>LD estimée par 0.3 x LQ nba 0.39 mg/m³ (soit 16 µg/tube) iba 0.45 mg/m³ (soit 18 µg/tube)</p>	<p>LD estimée par 0.3 x LQ nba : 0.3 mg/m³ (12 µg) iba : 0.3 mg/m³ (12 µg)</p>	<p>LD estimée par 0.3 x LQ nba : 0.3 mg/m³ (12 µg) iba : 0.3 mg/m³ (12 µg)</p>

		OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
	Limite de quantification	Par dopage de tubes : quantités minimales avec une erreur inférieure à la tolérance fixée Pour VLEP sur 4 heures (12 L) nba : 0,176 mg/m ³ (2.1 µg/tube) iba : 0,185 mg/m ³ (2.2 µg/tube) sba : 0,118 mg/m ³ (1.4 µg/tube)	<i>Estimé avec 3.33 x LOD</i> nba 3 µg/tube (0.3 mg/m ³ @ 10L) iba 3 µg/tube (0.3 mg/m ³ @ 10L) sba 3 µg/tube (0.3 mg/m ³ @ 10L)	Non clairement défini, mais pourrait correspondre au niveau bas de la gamme qui dépend du niveau de bruit du détecteur, des blancs, de l'efficacité de désorption et des interférences chromatographiques. LQ fixée à 50 mg/m ³ (soit 100 µg/tube) Pour 4.08 L, cela correspond à 24.5 mg/m³ (nba et iba)	LQ analytique nba 30 µg / iba 50 µg / sba 240 µg Valeur minimale rapportée (~LQ globale qui tient compte de la linéarité, efficacité de récupération et pertinence du dosage à bas niveaux) nba 71 µg (7.1 mg/m ³) iba 180 µg (18 mg/m ³) sba 475 µg (48 mg/m ³)	nba 1.3 mg/m ³ (soit 52 µg/tube) iba 1.5 mg/m ³ (soit 60 µg/tube)	LQ déterminée à partir de la droite d'étalonnage sur 10 points dans la gamme basse (selon DIN32645) nba : 1 mg/m ³ (40 µg) iba : 1 mg/m ³ (40 µg)	LQ déterminée par mesures répétées à la concentration la plus basse (1 mg/m ³) nba : 1 mg/m ³ (40 µg) iba : 1 mg/m ³ (40 µg)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude de l'élargissement	Erreur liée à la courbe d'étalonnage (std error of estimate) : nba : 0,301 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) iba : 0,398 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) sba : 0,453 mg (de 2850 à 22800 µg/tube) Incertitude globale (overall precision) qui prend en compte le prélèvement sur atmosphères générées (molécules cibles seules pas en mélange, 23 °C et 80% HR), 5% d'erreur sur le débit, l'analyse et le stockage à T ambiante sur 17 jours : nba : ±9.86% @ 8.6 mg/tube (11588 mg/m³)	Masses sur tubes non connues, impossible de transposer les résultats à la VLCT nba (352-1475 mg/m³) Incert. Elargie : 0.136 mg/m ³ Biais : +0.3 Fidélité globale : 0.0691 mg/m ³ iba (306-1280 mg/m³) Incert. Elargie : 0.133 mg/m ³ Biais : +1.8 Fidélité globale : 0.0656 mg/m ³ sba (478-2005 mg/m³) Incert. Elargie : 0.116 mg/m ³ Biais : -2.4	CV% sur taux de récupération après stockage nba : CV = 0.93% - 2.8% @ 1667 mg/m ³ (1.2 L) iba : CV = 0.51% - 2.68% @ 1667 mg/m ³ (1.2 L) Répétabilité sur 4 niveaux x 6 tubes x 2 conditions (10% et 80% HR) nba CV% = 1.35% - 4.71% @ (99.8 - 1747 mg/m ³ pour 1.2 L) iba CV% = 0.73% - 4.30% @ (99 - 1718 mg/m ³ pour 1.2 L)	Incertitude de mesure étendue combinant un CV de 5% (estimé) lié à l'échantillonnage et un CV analytique nba 10% (avec CV% analytique de 1.1%) iba 9.9% (avec CV% analytique de 0.69%) sba 10% (avec CV% analytique de 1.1%)	Fidélité globale calculée sur 6 tests en atm. réelle de iba et nba à 40% HR et 40 L sur 2 h (C recalculés pour 15 min) iba CV% 2.6% - 5% @ 644 mg/m ³ iba CV% 0.8% - 4.8 % @ (32 - 16000 mg/m ³) nba CV% 0.5% - 4.2% @ (32 - 16000 mg/m ³) Incertitude-type déterminée selon EN482 sur 3 niveaux générés en phase gazeuse (n = 6 / niveau) iba 2.1% à 5.3% @ (784 - 15744 mg/m³)	Incertitude élargie U (%) selon EN482 et EN1076 nba 12% @ 8 mg/m ³ (40 µg/tube) nba 11% @ 3600 mg/m ³ (18000 µg/tube) nba 11% @ 14880 mg/m ³ (74400 µg/tube) iba 12% @ 8 mg/m ³ (40 µg/tube) iba 11% @ 3560 mg/m ³ (17800 µg/tube) iba 11% @ 14712 mg/m ³ (73560 µg/tube)	Fidélité globale (CV%) nba : 0.5% iba : 0.5% Incertitude élargie selon EN482 nba : 10.6% @ 8 mg/m ³ (40 µg) nba : 11.1% @ 3600 mg/m ³ (18000 µg) nba : 11.1 % @ 14880 mg/m ³ (74400 µg) iba : 10.7% @ 8 mg/m ³ (40 µg) iba : 11.7% @ 3560 mg/m ³ (17800 µg) iba : 12% @ 14712 mg/m ³ (73560 µg)

	OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
	iba : ±9.92% @ 8.5 mg/tube (11328 mg/m³) sba : ±9.84% @ 11.5 mg/tube (15280 mg/m³)	<i>Fidélité globale : 0.0539 mg/m³</i>					
Limite de détection	Par dopage et significativement différents des blancs (pic 10 fois supérieur) nba : 0.62 µg (0.8 mg/m ³ @ 0.75 L) iba : 0.66 µg (0.9 mg/m ³ @ 0.75 L) sba : 0.42 µg (0.6 mg/m ³ @ 0.75 L)	nba 0.9 µg/tube (0.3 mg/m ³ @ 3L) iba 0.9 µg/tube (0.3 mg/m ³ @ 3L) sba 0.9 µg/tube (0.3 mg/m ³ @ 3L)	LD estimé par 0.3 x LQ soit 30 µg/tube (25 mg/m ³ @ 1.2 L)	LD analytique nba 9 µg / iba 15 µg / sba 70 µg LD globale estimée à partir de 0.3 x VMR nba 21.3 µg (7.1 mg/m ³) iba 54 µg (18 mg/m ³) sba 143 µg (48 mg/m ³)	LD estimée par 0.3 x LQ nba 3.2 mg/m ³ (soit 16 µg/tube) iba 3.6 mg/m ³ (soit 18 µg/tube)	LD estimée par 0.3 x LQ nba : 2.4 mg/m ³ (12 µg) iba : 2.4 mg/m ³ (12 µg)	LD estimée par 0.3 x LQ nba : 2.4 mg/m ³ (12 µg) iba : 2.4 mg/m ³ (12 µg)
Limite de quantification	Pour VLCT sur 15 min (0.75 L) nba : 2.8 mg/m ³ (2.1 µg/tube) iba : 2.9 mg/m ³ (2.2 µg/tube) sba : 1.9 mg/m ³ (1.4 µg/tube)	<i>Estimé avec 3.33 x LOD</i> nba 3 µg/tube (1 mg/m ³ @ 3L) iba 3 µg/tube (1 mg/m ³ @ 3L) sba 3 µg/tube (1 mg/m ³ @ 3L)	Non clairement défini, mais pourrait correspondre au niveau bas de la gamme qui dépend du niveau de bruit du détecteur, des blancs, de l'efficacité de désorption et des interférences chromatographiques. LQ fixée à 50 mg/m ³ (soit 100 µg/tube) Pour 1.2 L, cela correspond à 83.3 mg/m³ (nba et iba)	LQ analytique nba 30 µg / iba 50 µg / sba 240 µg Valeur minimale rapportée (~LQ globale qui tient compte de la linéarité, efficacité de récupération et pertinence du dosage à bas niveaux) nba 71 µg (24 mg/m ³) iba 180 µg (60 mg/m ³) sba 475 µg (158 mg/m ³)	nba 10.4 mg/m ³ (soit 52 µg/tube) iba 12 mg/m ³ (soit 60 µg/tube)	LQ déterminée à partir de la droite d'étalonnage sur 10 points dans la gamme basse (selon DIN32645) nba : 8 mg/m ³ (40 µg) iba : 8 mg/m ³ (40 µg)	LQ déterminée par mesures répétées à la concentration la plus basse (1 mg/m ³) nba : 8 mg/m ³ (40 µg) iba : 8 mg/m ³ (40 µg)
Informations complémentaires	Protocole très complet ciblé sur une VLEP de 710 mg/m ³ (nba et iba) ou 950 mg/m ³ (sba)	Protocole Esters 1 (10 esters dont nba, iba et sba) peu détaillé. Le protocole ne précise pas les conditions des différents essais. Le protocole mentionne	Protocole sur 4 esters nba, iba et les acétates de méthyle et d'éthyle	Protocole focalisé sur l'analyse, les aspects échantillonnages sont peu précisés	Protocole avec des données pour iba et quelques données pour nba Protocole générique COV d'où la double colonne pour les polaires et apolaires	Protocole générique COV d'où la double colonne pour les polaires et apolaires	Protocole esters dont ma, ea, ipa, npa

	OSHA 1009 (2007)	NIOSH 1450 (2003)	INSST MTA/MA-023/A92 (1992)	IRSST-MA-369 (2012)	DFG2 (1997)	DFG2 (2013)	IFA7322 (2009)
		des données détaillées (ref. 5) introuvable					

Tableau 93 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – Acétates de butyle – Protocoles présentant des données de validation moins complètes

	IRSST 77-1 (nba) IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	INRS MétroPol -54 (2017)	DFG1 (1997)	DFG1 (2013)	NF ISO 16200-1 (2000)	HSE-MDHS-96 (2000)	
Espèces visées	nba/iba/sba	nba/iba	COV	COV (nba/iba)	COV	COV	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Gaz						
Actif / passif	Actif						
Prélèvement	Système de prélèvement	Tube CA 100/50 SKC 226-01	Tube CA 100/50	Tube CA 100/50	Tube CA 100/50	Tube CA 100/50	
	Débit	Max 200 mL/min	0.05 à 0.1 L/min	50 mL/min	50 mL/min max 200 mL/min	non précisé	
	Volume	10 L (VLEP) 3 L (VLCT)	Non renseigné	6 L	max 25 L (3 L pour VLCT @ 200 mL/min)	10 L	10 L
	Durée	non précisée	240 min (4 h) 15 min	max 2 h	8 h (15 min)	8 h	8 h
	Préparation échantillon	non précisée	Désorption CS ₂ 1 à 10 mL 30 min agitation	Désorption 2 mL CS ₂	Désorption 1.5 mL CS ₂ 5 min au bain ultrasons	Désorption 1 mL CS ₂	Désorption 1 mL CS ₂
Analyse	Technique d'analyse	GC/FID ou GC/MS	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID	
	Paramètres analytiques	non précisée	Injecteur split/splitless colonne semi-polaire Etalonnage externe	2 colonnes de polarité différentes injection 1:20 200-250°C	Agilent 7980A avec 2 FID Injection 1µL 1:5 250°C 3 colonnes de polarité différentes en parallèle (DB1 et DB-Wax) DB-Wax (30m x 0.25mm x 0.5 µm) DB1 (30m x 0.25 mm x 1 µm) Four 3°C/min jusqu'à 65°C, 6°C/min jusqu'à 120°C 3min, 10°C/min jusqu'à 220°C 8 min Gaz vecteur Hélium Etalonnage interne	Colonne type BP1 ou BP10	Colonne type BP1 ou BP10

Tableau 94 : Données de validation de la méthode n°1 – Acétates de butyle – Protocoles présentant des données de validation moins complètes

		IRSST 77-1 (nba) IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	INRS MétroPol-54 (2017)	DFG1 (1997)	DFG1 (2013)	NF ISO 16200-1 (2000)	HSE-MDHS-96 (2000)
Domaine de validation		non renseigné	Non renseigné	Aucune donnée spécifiques aux acétates	non précisé	Domaine d'application générique COV 1 - 1000 mg/m ³ (10L) 10 - 10000 mg/m ³ (1 L) rien de spécifique à nba/iba/sba	Domaine d'application générique COV 1 - 1000 mg/m ³ (10L) 10 - 10000 mg/m ³ (1 L) rien de spécifique à nba/iba/sba
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		non renseigné	Non renseigné	Aucune donnée spécifiques aux acétates	Taux d'extraction (dopage liquide) puis prélèvement d'air propre à 50-60% HR pendant 2 h nba 100% ± 1.3% iba 97% ± 1.7%	pas de données	pas de données
Capacité / Volume de claquage		non renseigné	Non renseigné	Aucune donnée spécifique aux acétates	non précisé	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseigné	Réfrigérateur 5 °C Non renseigné	à l'obscurité max 14 jours	Stockage 14 jours à T ambiante sans pertes	stockage réfrigéré recommandé	stockage réfrigéré recommandé
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		non renseigné	Non renseigné	aucune donnée	non précisé	Humidité élevée peut affecter le prélèvement sur CA	Humidité élevée peut affecter le prélèvement sur CA
Conditions environnementales		non renseigné	Non renseigné	aucune donnée	non précisé	COV avec mêmes temps de rétention, jouer sur les paramètres chromatographiques	COV avec mêmes temps de rétention, jouer sur les paramètres chromatographiques
Sélectivité / Interférences		oui	Oui	oui	oui	oui	oui
Spéciation		non renseigné	Non renseigné	Aucune donnée spécifique aux acétates	non précisé	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV% analytique en GC/FID nba : 3.8 % iba : 5.3% sba : non précisé CV% analytique en GC/MS	Non renseigné	aucune donnée	Incertitude globale élargie selon EN482 et EN1076 U (%) nba 15.7% iba 15.9%	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques

		IRSST 77-1 (nba) IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	INRS MétroPol-54 (2017)	DFG1 (1997)	DFG1 (2013)	NF ISO 16200-1 (2000)	HSE-MDHS-96 (2000)
		nba : 6.8 % iba : 5.2 % sba : 6.4%					
	Limite de détection	LD estimé par 0.3 x LQ nba : 21.3 µg (2.13 mg/m ³) iba : 54 µg (5.4 mg/m ³) sba : 143 µg (14.3 mg/m ³)	Non renseigné	aucune donnée	LD estimée par 0.3 x LQ nba 0.029 mg/m ³ (0.72 µg/tube) iba 0.008 mg/m ³ (0.2 µg/tube)	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
	Limite de quantification	Valeur minimum rapportée: nba : 71 µg (7.1 mg/m ³) iba : 180 µg (18 mg/m ³) sba : 475 µg (47.5 mg/m ³)	Non renseigné	aucune donnée	LQ correspondant à S/N = 10 nba 0.095 mg/m ³ (2,4 µg/tube) iba 0.027 mg/m ³ (0,68 µg/tube)	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	CV% analytique en GC/FID nba : 3.8 % iba : 5.3% sba : non précisé CV% analytique en GC/MS nba : 6.8 % iba : 5.2 % sba : 6.4%	Non renseigné	aucune donnée	Incertitude globale élargie selon EN482 et EN1076 U (%) nba 15.7% iba 15.9%	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
	Limite de détection	LD estimé par 0.3 x LQ nba : 21.3 µg (7.1 mg/m ³) iba : 54 µg (18 mg/m ³) sba : 143 µg (48 mg/m ³)	Non renseigné	aucune donnée	LD estimée par 0.3 x LQ et adaptée pour 15 min nba 0.24 mg/m ³ (0.72 µg/tube) iba 0.067 mg/m ³ (0.2 µg/tube)	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
	Limite de quantification	Valeur minimum rapportée: nba : 71 µg (24 mg/m ³) iba : 180 µg (60 mg/m ³) sba : 475 µg (158 mg/m ³)	Non renseigné	aucune donnée	LQ correspondant à S/N = 10 et adaptée pour 15 min (3 L) nba 0.8 mg/m ³ (2,4 µg/tube) iba 0.227 mg/m ³ (0,68 µg/tube)	pas de données spécifiques	pas de données spécifiques
	Informations complémentaires	Protocoles avec très peu de données CV analytique et LQ, un débit préconisé	Pas de données de validation ni de domaine de concentration	Aucune donnée spécifique aux acétates	Pas de domaine spécifié, données de validation manquantes	Norme renvoie vers NIOSH 1450 pas de données spécifiques nba/iba/sba	Idem que la norme ISO 16200-1 renvoie vers NIOSH 1450

Annexe 5.2 : Méthode n°2 : prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par head space GC/FID

Tableau 95 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – Acétates de butyle

		DFG4 (1997)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif
	Système de prélèvement	Tube CA 700/300 SKC 226-36
	Débit	1 L/min (tests sur iba à 100 mL/min)
	Volume	120 L (10-12 L utilisé pour iba)
	Durée	2 h (15 min)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5-10 mL par diméthylformamide, ou diméthylacétamide, ou alcool benzylique ou diméthyl phtalate L'alcool benzylique a été utilisé pour les tests sur iba L'extrait est versé dans un flacon pour espace de tête avec mise à l'équilibre sur 45 min à 90°C.
	Technique d'analyse	GC/FID ou GC/MS avec auto-échantillonneur headspace
	Paramètres analytiques	Injection de 1 mL l'espace de tête 150 °C Ligne de transfert 150 °C Colonne DB-5 50m x 0.3mm x 0.1 µm Four 50°C 2 min, 10°C/min à 200 °C 10 min Etalonnage externe

Tableau 96 : Données de validation de la méthode n°2 – Acétates de butyle

		DFG4 (1997)
Domaine de validation		iba 80.8 - 2180 mg/m ³ (soit 970 à 21800 µg/tube pour 10 L sur 2h) iba (VLCT) : 80.8 - 1817 mg/m ³ sur 15 min @ 12L (48 L/h)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération atm réelle 2 h à 0.1 L/min (12 L) à 45% HR iba 96.3% - 105% @ 80.8 mg/m ³ (970 µg/tube) iba 99.7% 101% @ (95 - 2850 mg/m ³)
Capacité / Volume de claquage		non renseigné Mais >40L pour tube 300/700 (cf. Méthode n°1)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéaire dans le domaine testé
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Taux de récupération (dopage gazeux à 80.8 mg/m ³ pour 12 L) iba 105% après 3 semaines à 4°C iba 96.3% après 1 semaine à T ambiante (non précisée)
Conditions environnementales		T < 40°C et HR < 90% requis pour le prélèvement
Sélectivité / Interférences		COV avec même temps de rétention, mais une confirmation par une autre colonne de différente polarité ou par GC/MS permet de s'en affranchir.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Prélèvements sur atm chargée à 45 % HR (6 tubes/niveau) CV% global incluant le prélèvement iba 3.1% - 3.5% @ 80.8 mg/m ³ (808 µg pour 12 L) iba 1.1% @ 109 mg/m ³ (1090 µg) iba 0.9% @ 1090 mg/m ³ (10900 µg) iba 1.8% @ 2180 mg/m ³ (21800 µg)
	Limite de détection	En estimant par 0.3 x LQ environ 0.03 mg/m ³ sans précision pour iba ou 0.36 mg/m ³ sur 10L
	Limite de quantification	environ 0.1 mg/m ³ pour 120 L sans préciser quel COV parmi les 10 testés (dont iba) soit 1.2 mg/m ³ pour 10 L

		DFG4 (1997)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Prélèvements sur atm chargée à 45 % HR (6 tubes/niveau) CV% global incluant le prélèvement iba 3.1% - 3.5% @ 80.8 mg/m ³ (970 µg pour 12 L) iba 1.1% @ 109 mg/m ³ (1090 µg) iba 0.9% @ 1090 mg/m ³ (10900 µg) iba 1.8% @ 2180 mg/m ³ (21800 µg)
	Limite de détection	En estimant par 0.3 x LQ environ 0.03 mg/m ³ sans précision pour iba <i>ou 0.36 mg/m³ sur 10L</i>
	Limite de quantification	environ 0.1 mg/m ³ pour 120 L sans préciser quel COV <i>soit 1.2 mg/m³ pour 10 L</i>
Informations complémentaires		Protocole assez imprécis Grand écart dans les débits et volumes avec un débit de 60 L/h recommandé, mais des tests réalisés à 0.1 L/min pour certains COV dont iba

Annexe 5.3 : Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou GC/MS

Tableau 97 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 – Acétates de butyle

	NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)	
Espèces visées	COV	COV (nba/iba)	COV (nba/iba)	COV (nba/iba)	COV (nba/iba)	COV (nba/iba)	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Gaz						
Actif / passif	Actif						
Prélèvement	Système de prélèvement	Tubes acier multi adsorbants type Perkin Elmer Carbopack Y / Carbopack B / Carboxen 1003	Tubes acier Perkin Elmer avec Tenax TA (60/80, 220-230 mg), XAD-4 (0.2-0.4mm, 450 mg), ou Chromosorb 106 (300 mg) tests réalisés sur Tenax TA	Tube acier type Perkin Elmer Chromosorb 106 (300 mg) autres adsorbants possibles (Tenax TA)	Tube acier type Perkin Elmer Tenax TA ou Chromosorb 106	Tube acier type Perkin Elmer Tenax TA ou Chromosorb 106	Tubes adsorbants variés généralement en acier type PE (200 à 1000 mg d'adsorbant selon densité)
	Débit	10 - 50 mL/min	1 - 4 mL/min recommandé (pompe Aircheck avec réducteur)	5 mL/min (pompe LFS-113DC, Gilian)	Débit > 5 mL/min préconisé Max 200 mL/min	20 - 100 mL/min	5 - 500 mL/min
	Volume	1 - 6 L (max)	0.1 - 0.2 L recommandé pour tous COV Volume claquage nba/iba élevé mais capacité max inconnue	0.2 L (max 0.3 L)	2.5 L recommandé	1 - 10 L 4.8 L (4 h @ 20 mL/min) 0.3 L (15 min @ 20 mL/min)	1 - 10 L recommandé pour une capacité totale maximum de 1000 µg en COV 4.8 L (4 h @ 20 mL/min) 0.3 L (15 min @ 20 mL/min)
	Durée	aucune recommandée max 10 h selon débit et volume	Max 3h30 à 1 mL/min	40 min recommandé @ 5 mL/min	Durées possibles 4h @ 10 mL/min (2.4L) 15 min @ 10 mL/min (0.15 L)	entre 10 et 200 min recommandé Jusqu'à 4 h au débit de 20 mL/min	Jusqu'à 4 h au débit de 20 mL/min
Analyses	Préparation échantillon	Désorption thermique 300 °C 10 min 50-60 mL/min	Désorption thermique 10 mL/min	Désorption thermique 10 mL/min 170°C 20 min	Désorption thermique 5 min 150°C pour nba sur	Désorption thermique 3 - 10 min 20-50 mL/min 150°C pour nba sur	Désorption thermique 5 - 15 min 30-50 mL/min 150°C pour nba sur

	NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)
		Tenax TA 250°C 10 min XAD-4 150°C 5 min		Tenax TA 130°C pour iba sur Tenax TA 195°C pour nba sur Chromosorb 190°C pour iba sur Chromosorb	Tenax TA 130°C pour iba sur Tenax TA 195°C pour nba sur Chromosorb 190°C pour iba sur Chromosorb	Tenax TA 130°C pour iba sur Tenax TA 195°C pour nba sur Chromosorb 190°C pour iba sur Chromosorb
Technique d'analyse	GC/MS	GC/FID	GC/FID/MS	GC/FID	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou GC/MS
Paramètres analytiques	Colonne DB1 (30m x 0.25mm x 1 µm) Four 35 °C 4 min, 8°C/min à 150 °C, 15°C/min à 300 °C MS 280°C scan 20-300 amu	Injection -30->300°C Imput split 41 mL/min Output split 28 mL/min Colonne DB-Wax (30m x 0.23mm x 0.5µm) ou Colonne PVMS (50m x 0.32mm x 5 µm) Gaz vecteur Hélium 125 hPa Four 50°C 10 min, 8°C/min à 120°C 1.2 min, 12°C/min à 200°C 10 min	Injection -30 -> 280°C @ 40°C/s Input split 200 mL/min Output split 20 mL/min Double détection FID/MS Colonne DB-264 (30m x 0.25mm x 1.4µm) Diviseur de débit 1:1 Four 35°C 10min, 10°C/min à 240°C 10 min MS 180 °C EI 70 eV scan 35-520 amu	Injection -30 -> 300°C Colonne BP-1 ou BP-10 (50m x 0.22 mm) Four 10°C 10 min, 5°C /min à 250°C	Injection -10 -> 250-300°C Colonne 100% PDMS (50m x 0.5-1 µm) Four 50°C 5°C /min à 250°C	Injection -30 -> 300°C Colonne BP-1 ou BP-10 (50m x 0.22 mm) Four 50°C 10 min, 5°C /min à 250°C

Tableau 98 : Données de validation de la méthode n°3 – Acétates de butyle

	NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)
Domaine de validation	Non renseigné	<p>Pour 200 mL sur Tenax TA (1.7 mL/min) nba : 18 -240 mg/m³ (3.6 - 48 µg/tube) iba : 18 - 247 mg/m³ (3.6 - 49.4 µg/tube)</p> <p>Pour 30 mL (2 mL/min - 15 min) nba : 120 -1600 mg/m³ (3.6 - 48 µg/tube) iba : 120 - 1647 mg/m³ (3.6 - 49.4 µg/tube)</p>	<p>iba : 41 - 282 mg/m³ (8.4 - 56.4 µg/tube pour 200 mL)</p> <p>Sur 15 min iba : 112 - 752 mg/m³ (pour 75 mL)</p>	<p>domaine générique COV 0.2 - 100 mg/m³ @ 2.5 L (soit 0.5 - 250 µg/tube)</p> <p>3.3 - 1667 mg/m³ @ 0.15 L (15 min) Pour un charge max de 1 mg, Cmax = 400 mg/m³ @ 2.5 L ou Cmax = 6667 mg/m³ @ 0.15 L</p>	<p>Domaine générique COV 0.1 - 100 mg/m³ @ qq min 0.1 - 10 mg/m³ @ 2-4 h</p> <p>Sur 4 h (V = 4.8 L), cela correspond à 4.8 à 48 µg/tube Sur 15 min (0.3 L), cela correspond à 0.03 à 30 µg/tube Pour un charge max de 1 mg, Cmax = 208 mg/m³ @ 4.8 L ou Cmax = 3333 mg/m³ @ 0.3 L</p>	<p>Domaine d'application COV générique 0.005 - 100 mg/m³</p> <p>Pour un charge max de 1 mg, Cmax = 208 mg/m³ @ 4.8 L ou Cmax = 3333 mg/m³ @ 0.3 L</p>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Non renseigné	<p>Taux de récupération sur atm réelle 20°C et 40% HR, prélèvement de 200 mL sur TTA iba 98.7% - 102% @ 15 µg/tube (75 mg/m³)</p> <p>Taux de récupération sur atm générée (TTA) nba : 88.9% - 98.8% @ (18 - 240 mg/m³ soit 3.6 à 48 µg) iba : 92.5% - 98.4% @ (18 - 247 mg/m³ soit 3.6 à 49.4 µg)</p>	<p>Taux de récupération sur atm générées à 40%-80% HR (n = 6) iba : 97% (CV=1.2%) @ (41-282 mg/m³)</p>	<p>générique 100% si la capacité n'est pas dépassée satisfaisants pour nba et iba (voir taux de récupération après conservation)</p>	<p>générique 100% si la capacité n'est pas dépassée satisfaisants pour nba et iba (voir taux de récupération après conservation)</p>	<p>générique 100% si la capacité n'est pas dépassée satisfaisants pour nba et iba (voir taux de récupération après conservation)</p>
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné	<p>Volume de rétention pour 200 mg de Tenax TA à 20 °C nba : 170 L (Vol. max</p>	<p>Test sur 2 tubes Chromosorb 106 en série à 23°C et 50% HR, pas de perçage observé pour</p>	<p>Volume de rétention sur Tenax TA (200 mg) nba 170 L (SSV = 85 L, 420 L/g)</p>	<p>Volume de rétention sur Tenax TA (200 mg) nba 170 L (SSV = 85 L, 420 L/g)</p>	<p>Volume de rétention sur Tenax TA (200 mg) nba 170 L (SSV = 85 L, 420 L/g)</p>

	NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)
		recommandé 85 L) iba : 265 L (vol. max recommandé 132.5 L) Volume de rétention pour 300 mg de Chromosorb 106 à 20 °C nba : 1460 L (Vol. max recommandé 730 L) iba : 880 L (vol. max recommandé 440 L) Capacité non calculable	500 mL de volume Vol. de claquage > 0.5 L	iba 265 L (SSV = 130 L, 650 L/g) Volume de rétention sur Chromosorb 106 (300 mg) nba 1460 L (SSV = 730 L, 2400 L/g) iba 880 L (SSV = 440 L, 1500 L/g) Ne pas dépasser 1 mg de charge totale sur le tube	iba 265 L (SSV = 130 L, 650 L/g) Volume de rétention sur Chromosorb 106 (300 mg) nba 1460 L (SSV = 730 L, 2400 L/g) iba 880 L (SSV = 440 L, 1500 L/g) Ne pas dépasser 1 mg de charge totale sur le tube	iba 265 L (SSV = 130 L, 650 L/g) Volume de rétention sur Chromosorb 106 (300 mg) nba 1500 L (SSV = 730 L, 2400 L/g) iba 880 L (SSV = 440 L, 1500 L/g) Ne pas dépasser 1 mg de charge totale sur le tube
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non renseigné	linéaire dans la gamme étudiée	linéaire dans la gamme étudiée	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Conservation à -10°C transport à T ambiant	Possibilité de stockage à T ambiante jusqu'à 12 jours sans pertes significatives (Tubes fermés avec Swagelock, pas de conservation avec bouchons PTFE)	Pas de pertes significatives observées après 2 semaines de stockage à T ambiante Taux de récupération iba : 99% @ 284 mg/m ³	Taux de récupération sur tubes Tenax TA nba 100.3% (CV 1.6%) @ 10.8 µg après 5 mois nba 99.9% (CV 0.6%) @ 10.8 µg après 11 mois iba 100.2% (CV 1.4%) @ 10.7 µg après 5 mois iba 99.8% (CV 0.7%) @ 10.7 µg après 11 mois	Taux de récupération sur tubes Tenax TA nba 100.3% (CV 1.6%) @ 10.8 µg après 5 mois nba 99.9% (CV 0.6%) @ 10.8 µg après 11 mois iba 100.2% (CV 1.4%) @ 10.7 µg après 5 mois iba 99.8% (CV 0.7%) @ 10.7 µg après 11 mois	Taux de récupération après stockage 2 semaines à T ambiante sur Chromosorb 106 dopés nba 104% @ 1 µg Taux de récupération sur tubes Tenax TA nba 100.3% (CV 1.6%) @ 10.8 µg après 5 mois nba 99.9% (CV 0.6%) @ 10.8 µg après 11 mois iba 100.2% (CV 1.4%) @ 10.7 µg après 5 mois iba 99.8% (CV 0.7%) @ 10.7 µg après 11 mois

		NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)
Conditions environnementales		Vérifier la prise en eau du tube par un test en parallèle. Dans ce cas purger le tube à l'hélium avant analyse.	Méthode testée à HR 5% - 80%	Tests réalisés entre 40% et 80% HR Pas d'influence de l'humidité observée	Prélèvement possible pour HR% ≤ 95% Le SSV est divisé par 2 par 10 °C d'augmentation de T > 20 °C Le SSV sur Tenax TA ou Chromosorb 106 est divisé par 2 pour 95% HR Le SSV diminue si le débit est < 5 mL/min ou > 500 mL/min	Prélèvement possible pour HR% ≤ 95% Le SSV est divisé par 2 par 10 °C d'augmentation de T > 20 °C Le SSV sur Tenax TA ou Chromosorb 106 est divisé par 2 pour 95% HR Le SSV diminue si le débit est < 5 mL/min ou > 500 mL/min	Prélèvement possible pour HR% ≤ 95% Le SSV est divisé par 2 par 10 °C d'augmentation de T > 20 °C Le SSV sur Tenax TA ou Chromosorb 106 est divisé par 2 pour 95% HR Le SSV diminue si le débit est < 5 mL/min ou > 500 mL/min
Sélectivité / Interférences		COV coélués, mais identifiables en MS	COV coélués avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS ou en utilisant une deuxième colonne Substances des bouchons peuvent interférer lors d'un stockage prolongé des tubes	COV coélués avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS	COV coélués avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS	COV coélués avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS	COV coélués avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS
Spéciation		oui	oui	oui	oui	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseigné	Fidélité globale (CV%) - TTA (200 mL) nba 1.6% - 5.9% @ (18 - 240 mg/m ³) iba 1.4% - 5.6% @ (18 - 247 mg/m ³) iba 0.78% - 2.3% @ 15 µg/tube (75 mg/m ³)	Incertitude élargie selon EN482 et EN1076 déterminée à partir de C° générées et 6 tubes/niveau iba : 13% @ (41-282 mg/m ³ ou 8.4 - 56.4 µg)	Fidélité (CV%) sur tubes TTA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (4.3 mg/m ³ pour 2.5 L) iba 2.3% @ 10.7 µg (4.3 mg/m ³ pour 2.5 L)	Fidélité (CV%) sur tubes TTA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (2.3 mg/m ³ pour 4.8 L) iba 2.3% @ 10.7 µg (2.2 mg/m ³ pour 4.8 L)	Fidélité analytique nba CV = 3.4% @ 1 µg/tube Fidélité (CV%) sur tubes TTA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (2.3 mg/m ³ pour 4.8 L) iba 2.3% @ 10.7 µg (2.2 mg/m ³ pour 4.8 L)

		NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)
	Limite de détection	LD générique COV de 100 ng soit 16,7 µg/m ³	LD estimée par 0.3 x LQ nba : 1.2 mg/m ³ (0.24 µg/tube) iba : 1.2 mg/m ³ (0.24 µg/tube)	LD estimée par 0.3 x LQ iba : 1.2 mg/m ³ (0.25 µg/tube) nba : 1.3 mg/m ³ (0.26 µg/tube)	non précisé, mais niveaux de blancs COV acceptables si < 0.1 µg On peut estimer la LD à 3 x 0.1 = 0.3 µg soit 0.12 mg/m ³	Non précisé, mais les blancs doivent être < 5% de la concentration d'intérêt. En prenant 0.1 x VLEP (24.1 mg/m ³), 5 % correspond à 1.2 mg/m ³ . On peut estimer la LD à 3 fois cette valeur, soit LD < 3.6 mg/m ³ .	Non précisé
	Limite de quantification	Non renseigné	nba : 4 mg/m ³ (0.8 µg/tube pour 200 mL) iba : 4 mg/m ³ (0.8 µg/tube pour 200 mL)	iba : 4.1 mg/m ³ (0.82 µg/tube) nba : 4.3 mg/m ³ (0.86 µg/tube)	non précisé pour nba ou iba LQ estimé à partir de 3.33 x LD LQ de 1 µg (0.4 mg/m ³)	Non précisé pour nba et iba, on peut estimer une LQ à 3.33 x LD calculée soit une LQ < 12 mg/m ³ . La LQ réelle est certainement plus faible que celle calculée à partir de la tolérance sur les blancs.	Non précisé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseigné	Fidélité globale (CV%) @30 mL prélevés nba 1.6% - 5.9% @ (120 - 1600 mg/m ³) iba 1.4% - 5.6% @ (120 - 1647 mg/m ³) iba 0.78% - 2.3% @ 15 µg/tube (500 mg/m ³)	Incertitude élargie selon EN482 et EN1076 déterminée à partir de C° générées et 6 tubes/niveau iba : 13% @ (112-752 mg/m ³ ou 8.4 - 56.4 µg)	Fidélité (CV%) sur tubes dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (72 mg/m ³ pour 150 mL) iba 2.3% @ 10.7 µg (71 mg/m ³ pour 150 mL)	Fidélité (CV%) sur tubes dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (36 mg/m ³ pour 300 mL) iba 2.3% @ 10.7 µg (35.6 mg/m ³ pour 300 mL)	Non précisé
	Limite de détection	Non renseigné	LD estimée par 0.3 x LQ nba : 8 mg/m ³ (0.24 µg/tube) iba : 8 mg/m ³ (0.24 µg/tube)	LD estimée par 0.3 x LQ iba : 3.3 mg/m ³ (0.25 µg/tube) nba : 3.4 mg/m ³ (0.26 µg/tube)	non précisé, mais niveaux de blancs COV acceptables si < 0.1 µg On peut estimer la LD à 3 x 0.1 = 0.3 µg soit 2 mg/m ³	Non précisé, mais les blancs doivent être < 5% de la concentration d'intérêt. En prenant 0.1 x VLEP (24.1 mg/m ³), 5 % correspond à 1.2 mg/m ³ . On peut estimer la LD à 3 fois cette valeur, soit 3.6 mg/m ³ .	Non précisé

		NIOSH 2549 (1996)	DFG5 (1997)	DFG6 (2013)	HSE MDHS 72 (1993)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-1 (2001)
	Limite de quantification	Non renseigné	nba : 27 mg/m ³ (0.8µg/tube pour 30 mL) iba : 27 mg/m ³ (0.8µg/tube pour 30 mL)	Pour 75 mL prélevés sur 15 min iba : 11 mg/m ³ (0.82 µg/tube) nba : 11.5 mg/m ³ (0.86 µg/tube)	non précisé pour nba ou iba LQ estimé à partir de 3.33 x LD LQ de 1 µg (6.7 mg/m ³)	Non précisé pour nba et iba, on peut estimer une LQ à 3.33 x LD calculée soit une LQ < 12 mg/m ³ . La LQ réelle est certainement plus faible que celle calculée à partir de la tolérance sur les blancs.	Non précisé
Informations complémentaires		Protocole partiellement évalué Aucune donnée sur nba, iba ou sba Aucune donnée de validation pour 1 seul COV	Protocole ciblant des très petits volumes pour obtenir des concentrations élevées car les supports ne sont pas adaptés à de fortes charges. La tenue de ces faibles débits pose question.	Protocole ciblant des très petits volumes pour obtenir des concentrations élevées car les supports ne sont pas adaptés à de fortes charges. Bonnes données de validation pour iba	Quelques données sur nba et iba, mais domaine générique aux COV et absence de LQ spécifique	Quelques données identiques au HSE MDHS 72 sur nba et iba, avec une autre plage de débits, mais domaine générique aux COV et absence de LQ spécifique	Norme reprenant ou reprise par le MDHS 104 Données similaires mais pas d'info sur les blancs, ni de recommandation de débit stricte

Annexe 5.4 : Méthode n°4 : Prélèvement passif sur badge adsorbant / désorption solvant / analyse par GC/FID ou GC/MS

Tableau 99 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 – Acétates de butyle

		OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
Espèces visées		nba/iba/sba	nba	iba/sba	COV (nba/iba)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz			
Actif / passif		Passif			
Prélèvement	Système de prélèvement	SKC575-002 (500 mg Anasorb 747) 3M 3520 OVM (2 sections adsorbantes de charbon actif)	Badge GABIE (CA 500 mg)	badge 3M 3500	Dräger ORSA-5 (CA 400 mg) 3M 3500/3520 (CA 170 mg) SKC575-001 (CA 350 mg) Radiello RAD130 (CA 530 mg) Assay Technology Chemdisk 541 (CA 150 mg) -ISO
	Débit	SKC575-002 @ 25°C 1 atm nba : 13.07 mL/min iba : 13.16 mL/min sba : 12.74 mL/min 3M 3520 @ 25 °C 1 atm nba : 31.19 mL/min iba : 30.43 mL/min sba : 28.11 mL/min	nba : 32.5 mL/min (déterminé expérimentalement pour 25°C et 1 atm)	3M 3500 iba : 31 mL/min sba : 28.6 mL/min	Débits d'échantillonnage à 25 °C, 1 atm nba Orsa-5 : 5.04 mL/min (B) 3M 3500 : 31.6 mL/min (C) SKS575-001 : 12.7 mL/min (C) Radiello RAD130 : 60 mL/min (A) AT541 : 5.12 mL/min (B) - ISO iba Orsa-5 : 4.97 mL/min (C) 3M 3500 : 31.0 mL/min (B) SKS575-001 : 12.8 mL/min (C) Radiello RAD130 : 63 mL/min (A) AT541 : 5.12 mL/min (B) -ISO sba Orsa-5 : 4.98 mL/min (C) 3M 3500 : 28.6 mL/min (B) SKS575-001 : 12.9 mL/min (C) AT541 : 5.12 mL/min (C) -ISO
	Volume		15.6 L (8 h d'expo) 0.488 L (15 min)		3.36 L (4 h d'expo SKC 575-001)

		OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
	Durée	recommandé : 240 min (4 h) VLEP et 15 min VLCT	8 h max	Non précisé Calculs sur 8 h et 15 min	30 min à 8 h (expo de 5-10 min possible)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CS ₂ 2 mL (30 min / 1 h pour SKC575-002) Ajout de n-Hexylbenzène comme standard interne	Désorption CS ₂ 5 mL (agitation 30 min) volume de désorption entre 2 et 5 mL	non précisé	Désorption CS ₂ (1.5 - 10 mL) + agitation 30 min Pour des composés polaires possibilité de rajouter d'autres solvants (CH ₂ Cl ₂ , méthanol...)
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID ou GC/MS
	Paramètres analytiques	HP 6890GC colonne capillaire Stabilwax (60m x 0.32mm id x 1µm) Injection 250 °C, 1µL, (split 10:1), H ₂ 1.5 mL/min Four 50°C 4 min, puis 10°C/min jusqu'à 170 °C 4 min DéTECTEUR 260 °C (H ₂ @ 30mL/min, air = 400 mL/min, makeup 20 mL/min) Étalonnage par étalon interne (n- Hexylbenzène)	Injection split/splitless colonne semi-polaire Étalonnage externe	non précisé	Injection 1-5 µL Colonnes type BP-1 ou BP-10 (50m x 0.22mm x 0.5-1 µm) Four 50 à 200°C à 5°C/min avec He 0.7 - 0.8 mL/min

Tableau 100 : Données de validation de la méthode n°4 – Acétates de butyle

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
Domaine de validation	<p>Sur la base des essais en atmosphères réelles pour 4 h SKC575-002</p> <p>nba : 0.2 - 4.41 mg/tube (72-1406 mg/m³) ou VLCT (1020-22494 mg/m³) iba : 0.2 - 4.42 mg/tube (71-1399 mg/m³) ou VLCT (1013-22491) sba : 0.3 - 5.88 mg/tube (96-1923 mg/m³) ou VLCT (1570-30769 mg/m³)</p> <p>3M 3520</p> <p>nba : 0.5 - 10.8 mg/tube (72-1443 mg/m³) ou VLCT (1069-23084 mg/m³) iba : 0.5 - 10.8 mg/tube (71-1479 mg/m³) ou VLCT (1095-23661 mg/m³) sba : 0.6 - 14.4 mg/tube (96-2134 mg/m³) ou VLCT (1423-34152 mg/m³)</p>	<p>En reprenant les données de comparaison de la nd2134 : 18.9 - 139.1 mg/m³ @ 7 h soit 33.1 - 243.4 mg/m³ @ 4 h soit 529 - 3895 mg/m³ @ 15 min</p>	non précisé	<p>Domaine générique COV : 1 - 1000 mg/m³ @ 8h</p> <p>Domaine dérivé des 16 tests OSHA (1998) sur 575-001 à différentes durées d'exposition (30 à 120 min) dans atm chargées entre 71 et 710 mg/m³ de nba (T : 21-23°C et HR = 7-83%) nba : 28 - 1138 µg/badge (soit 8.3 - 339 mg/m³ sur 4h à 14 mL/min)</p> <p>Sur 15 min : nba débit de 12.83 mL/min (attention à la stabilité du débit) nba : 28 - 1138 µg/badge (soit 145 - 5913 mg/m³ sur 15 min à 12.83 mL/min)</p>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	<p>Taux d'extraction (dopage liquide) SKC575-002 (secs) :</p> <p>nba : 98.9% (LQ) et 99.2% (0.002 à 4.41 mg/tube) iba : 98.6% (LQ) et 99.1% (0.002 à 4.42 mg/tube) sba : 98.5% (LQ) et 99.1% (0.001 à 5.88 mg/tube)</p> <p>3M 3520 (secs) :</p> <p>nba : 98% (LQ) et 98.9% (0.002 à 10.8 mg/tube) iba : 98.8% (LQ) et 99.2% (0.002 à 10.8 mg/tube)</p>	non précisé	non précisé	<p>nba : 90.4% (SKC575-001) sba : 96.2% (SKC575-001) nba : 107% (3M3500) iba : 102% (3M3500) sba : 98% (3M3500)</p> <p>Tests de désorption OSHA (1998) sur SKC575-001 pour nba par dopage liquide (16, 273, 2727 µg) à 24°C, 76% HR et 0.24 m/s // flux nba 102.1%</p>

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
	sba : 98.6% (LQ) et 99.1% (0.002 à 14.4 mg/tube)			
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	<p>Tests de validation du débit sur atmosphères réelles à 1449 (nba), 1430 (iba) et 1892 mg/m³ (sba) à 23 °C et 80% HR - triplicats</p> <p>Exposition comprise entre 5 min et 10 h. Un débit initial moyen est déterminé pour des expositions comprises entre 0,5 et 2 h. Une tolérance de 10% autour de ce débit est appliquée. Les valeurs de débit déterminées pour des expositions comprises entre 5 min et 10 h en dehors de cette tolérance sont écartées, pour déterminer le débit moyen effectif du préleveur.</p> <p>Débit = moyenne des débits compris entre 0,9 et 1,1 x Débit initial moyen [0,5 - 2 h]</p> <p>SKC575-002 (débits à 25°C, 1 atm) nba : 13.07 ± 0.46 mL/min (±3.61%) iba : 13.16 ± 0.54 mL/min (±4.07%) sba : 12.74 ± 0.57 mL/min (±4.38%)</p> <p>3M 3520 (débits à 25°C, 1 atm) nba : 31.19 ± 1.01 mL/min (±3.24%) iba : 30.43 ± 1.25 mL/min (±4.11%) sba : 28.11 ± 1.14 mL/min (±4.07%)</p>	<p>La ND2134 présente des comparaisons sur le terrain pour des mesures de nba entre 18.9 et 139.1 mg/m³ avec des badges GABIE, des badges 3M 3520 et des mesures actives par TCA.</p> <p>Sur 30 points de comparaisons, la pente entre résultats badges GABIE et TCA était de 0.935 (0.902-0.967) (R² = 0.987).</p> <p>La pente entre badges GABIE et 3M (référence) était de 1.183 (0.989-1.375) (R²=0.870).</p> <p>Le temps d'exposition moyen était de 420 min</p>	non précisé	<p>Essai OSHA (1998) sur SKC575-001 pour nba (expo 7.5 - 420 min @ 710 mg/m³) nba : débit = 14.0 mL/min (CV=2.2%) stable entre 30 et 240 min</p> <p><i>Test constructeur SKC575-001 en atm. Chargées entre 15 et 300 ppm de nba entre 22 et 40°C et entre 20% et 80% HR. Badges exposés entre 30 min et 8 h</i></p> <p><i>Pour nba, débit moyen de 12.3 mL/min (CV=13%)</i></p> <p><i>Incertitude élargie sur le débit (constructeur) :</i> nba 3% (RAD130) iba 5.2% (RAD130)</p>
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Tests de stabilité du débit entre 5 min et 10 h sur atmosphères réelles à 1449 (nba), 1430 (iba) et 1892 mg/m ³ (sba) à 23 °C et 80% HR. La capacité du préleveur est considérée dépassée lorsque le débit diminue. Le mode de calcul du temps à partir duquel cela survient n'est pas clairement expliqué.	non précisé pour différents temps d'exposition	non précisé	<p>Test OSHA (1998) sur SKC 575-001 : débit NBA stable de 30 à 240 min</p> <p><i>Test constructeur SKC575-001 en atm. Chargées à 15 et 300 ppm de nba à 22°C et 80% HR. Badges exposés entre 30 min et 8 h</i> nba : débit moyen de 10.8 mL/min</p>

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
	nba / iba / sba : débit stable > 6.4 h (SKC575-002 et 3M 3520) Le débit varie moins de 10 % sur 8 h par rapport au débit nominal fixé.			(CV=7.9%) @ 15 ppm (30 min - 8 h) nba : débit moyen de 13.5 mL/min (CV=10.1%) @ 15 ppm (30 min - 8 h) <i>Incertitude élargie sur le débit (constructeur) :</i> nba 3% (RAD130) iba 5.2% (RAD130)
Rétrodiffusion	Taux de récupération après exposition de 2 sets de badges à un air humide chargé (nba 1435 / iba 1416 / sba 1910 mg/m ³) pendant 1 heure puis 1 des sets à un air humide propre pendant 180 min SKC575-002 nba : 100.4% iba : 99.1% sba : 98% 3M 3520 OVM nba : 99.3% iba : 100.4% sba : 97.8%	non précisé	non précisé	Essais de rétrodiffusion sur SKC575-001 (OSHA 1988), 10 badges exposés pendant 128 min à une atm chargée en nba (710 mg/m ³), puis 5 exposés à nouveau 120 min à de l'air propre humide (21°C, 84% HR et 0.21 m/s facial). Un 2ème essai a été conduit sur 8 badges exposés 60 min en atm chargée puis 4 d'entre eux 60 min en air humide propre (22°C, 75% HR et 0.21 m/s) nba : 98.6% de récupération après 120 min d'expo à de l'air propre nba : 102.2% de récupération après 60 min d'expo à de l'air propre
Capacité / Volume de claquage	Capacité déduite du temps de stabilité du débit de 6.4 h SKC575-002 nba >7.2 mg/tube iba >7.2 mg/tube sba >9.2 mg/tube 3M 3520 nba >17.3 mg/tube iba >16.7 mg/tube sba >20.4 mg/tube	non précisé	non précisé	ORSA-5 : Max 10 mg selon substance 3M 3500 : nba/sba > 25 mg et iba = 25 mg AT541 : 14-32 mg COV / (mL/min)

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Vérifiée jusqu'à 18000 µg/tube (nba/iba) Vérifiée jusqu'à 25000 µg/tube (sba)	non précisé	non précisé	Linéarité du débit RAD130 (constructeur) pour nba/iba $10^{(3)} - 10^{(8)}$ µg/m ³ /min
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Taux de récupération moyen (après 17 jours à 23 °C / 4 °C) Tubes chargés (exposition atmosphère réelle 23°C et 80% HR) SKC575-002 - triplicats nba : 96.6% / 98% (718 mg/m ³) iba : 96.5% / 96.6% (708 mg/m ³) sba : 96.9% / 98% (955 mg/m ³) 3M 3520 - triplicats nba : 96.3% / 97% (718 mg/m ³) iba : 96.6% / 97.3% (708 mg/m ³) sba : 96.1% / 98% (955 mg/m ³) Extraits stables 24 h (Tx de récupération %) SKC575-002: nba 96.7%, iba 96.3%, sba 97.3% 3M 3520 : nba 97.7%, iba 97.2%, sba 97.1%	Conservation 5 °C	non précisé	Taux de récupération après 3 sem à T ambiante (données SKC) : nba 87 %
Conditions environnementales	Essais réalisés par défaut à 80% HR Taux de récupération atm. sèches (20% HR 23 °C,) (1435/1416 mg/m ³ nba/iba, 1910 mg/m ³ sba) 3M 3520 : nba/iba/sba ≥ 99.6% SKC575-002 : entre 99.9% et 100.6 % (nba/iba/sba) Correction du débit d'échantillonnage avec T et P	Une variation de 5 °C entraîne une modification du débit de 2.5%	non précisé	Variation du débit testé sur SKC575-001 pour nba entre 22 et 40°C et entre 20 et 80% HR (données SKC) pour 4 h d'exposition nba 12.2 mL/min (11.2 - 13.1 mL/min), CV=6.4%. Tests OSHA conduite entre 7% et 83% HR Influence faible de T : +0.2% / °C Essais OSHA sur l'effet de la vitesse d'air du badge à 23°C et 78% HR

		OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
					<p>Pour nba : chute significative du débit pour $v < 0.2$ m/s</p> <p>A priori, pas de variation du débit pour $v > 0.1$ m/s (ORSA-5, 3M, SKC575 et RAD)</p>
Sélectivité / Interférences		<p>Taux de récupération faibles concentrations (72/71 mg/m³ nba/iba et 96 mg/m³ sba à 23°C et 80 % HR) > 98.6% (nba/iba/sba) sur 3M 3520 >97.3% (nba/iba/sba) sur SKC575-002</p> <p>Test d'interférences (prélèvement d'un mélange avec 1 composé cible + n-butanol, MIBK, toluène à 23°C et 80 HR) et idem avec les 4 cibles mélangées Taux de récupération avec interférences (nba 718 / iba 708 / sba 955 mg/m³) >99.5% (nba/iba/sba) sur 3M 3520 >99.7% (nba/iba/sba) sur SKC575-002</p> <p>Interférences/coélutions limitées par la colonne et programmation du four</p>	non précisé	non précisé	COV avec les mêmes temps de rétentions. Possibilité de s'en affranchir en changeant la colonne ou les paramètres chromatographiques ou vérifier en GC/MS
Spéciation		oui (vérification possible par GC/MS)	oui	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	<p>Erreur liée à la courbe d'étalonnage (std error of estimate) :</p> <p>nba : 0,301 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) iba : 0,398 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) sba : 0,453 mg (de 2850 à 22800 µg/tube)</p>	non précisé	CV% analytique : iba : 4.2% sba : 4.2%	Essai OSHA (1998) sur SKC575-001 Plan d'expérience en faisant varier tous les facteurs (C, v, T, HR, orientation, interférents) selon un plan d'expérience entre 30 et 120 min d'exposition nba : (CV global = 9.04%) établi sur un débit moyen de 13.25 mL/min

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
	<p>Incertitude globale (overall precision) qui prend en compte le prélèvement sur atmosphères générées (molécules cibles seules pas en mélange, 23 °C et 80% HR), 6,4% d'erreur sur le débit, l'analyse et le stockage à T ambiante sur 17 jours :</p> <p>Sur SKC575-002 : nba : ±17.4% (T et P connus) à ±23.7% (T et P inconnus) @718 mg/m³ (2.2 mg) iba : ±17.4% (T et P connus) à ±23.7% (T et P inconnus) @708 mg/m³ (2.2 mg) sba : ±17.4% (T et P connus) à ±23.7% (T et P inconnus) @955 mg/m³ (2.9 mg)</p> <p>Sur 3M 3520 : nba : ±13% (T et P connus) à ±20.8% (T et P inconnus) @718 mg/m³ (5.4 mg) iba : ±13% (T et P connus) à ±20.8% (T et P inconnus) @708 mg/m³ (5.2 mg) sba : ±13.1% (T et P connus) à ±20.8% (T et P inconnus) @955 mg/m³ (6.4 mg)</p>			
Limite de détection	<p>Par dopage et significativement différents des blancs (pics 10 fois supérieurs)</p> <p>SKC575-002 : nba : 0,140 mg/m³ (0.44 µg) iba : 0,209 mg/m³ (0.66 µg) sba : 0,121 mg/m³ (0.37 µg)</p>	non précisé	LD estimée à 0.3 x LQ iba : 54 µg (3.6 mg/m ³) sba : 143 µg (10.4 mg/m ³)	<p>3M 3500 : 10 µg COV minimum (constructeur)</p> <p>LD estimée à partir de LQ constructeur SKC 575-001 sur 4 h LD nba = 0.3 x 9 = 2.7 µg soit 0.8 mg/m³</p>

		OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
		3M 3520 OVM : nba : 0,078 mg/m ³ (0.58 µg) iba : 0,063 mg/m ³ (0.46 µg) sba : 0,092 mg/m ³ (0.62 µg)			
	Limite de quantification	Par dopage de tubes : quantités minimales avec une erreur inférieure à la tolérance fixée LQ sur 4 heures (VLEP) SKC575-002 : nba : 0,482 mg/m ³ (1.5 µg/badge) iba : 0,703 mg/m ³ (2.2 µg/badge) sba : 0,395 mg/m ³ (1.2 µg/badge) 3M 3520 OVM : nba : 0,256 mg/m ³ (1.9 µg/badge) iba : 0,207 mg/m ³ (1.5 µg/badge) sba : 0,314 mg/m ³ (2.1 µg/badge)	non précisé	Valeur minimum rapportée iba : 180 µg (12.1 mg/m ³) sba : 475 µg (34.6 mg/m ³)	<i>LQ estimée constructeur pour nba sur SKC 575-001 :</i> <i>nba 9 µg/badge</i> <i>En considérant 4 h d'exposition et en prenant le débit expérimental de OSHA (1998) de 14 mL/min, cela correspond à 2.7 mg/m³ pour nba</i>
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Erreur liée à la courbe d'étalonnage (std error of estimate) : nba : 0,301 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) iba : 0,398 mg (de 2130 à 17100 µg/tube) sba : 0,453 mg (de 2850 à 22800 µg/tube) Incertitude globale (overall precision) qui prend en compte le prélèvement sur atmosphères générées (molécules cibles seules pas en mélange, 23 °C et 80% HR), 6,4% d'erreur sur le débit, l'analyse et le stockage à T ambiante sur 17 jours : Sur SKC575-002 : nba : ±17.4% (T et P connus) à	non précisé	CV% analytique : iba : 4.2% sba : 4.2%	Essai OSHA (1998) sur SKC575-001 Plan d'expérience en faisant varier tous les facteurs (C, v, T, HR, orientation, interférents) selon un plan d'expérience entre 30 et 120 min d'exposition nba : (CV global = 9.04%) établi sur un débit moyen de 13.25 mL/min

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
	<p>±23.7% (T et P inconnus) @ 2.2 mg (11488 mg/m³) iba : ±17.4% (T et P connus) à ±23.7% (T et P inconnus) @ 2.2 mg (11328 mg/m³) sba : ±17.4% (T et P connus) à ±23.7% (T et P inconnus) @ 2.9 mg (15280 mg/m³)</p> <p>Sur 3M 3520 : nba : ±13% (T et P connus) à ±20.8% (T et P inconnus) @ 5.4 mg (11488 mg/m³) iba : ±13% (T et P connus) à ±20.8% (T et P inconnus) @ 5.2 mg (11328 mg/m³) sba : ±13.1% (T et P connus) à ±20.8% (T et P inconnus) @ 6.4 mg (15280 mg/m³)</p>			
Limite de détection	<p>Par dopage et significativement différents des blancs (pics 10 fois supérieurs)</p> <p>SKC575-002 : nba : 0.44 µg (2.2 mg/m³) iba : 0.66 µg (3.3 mg/m³) sba : 0.37 µg (1.9 mg/m³)</p> <p>3M 3520 OVM : nba : 0.58 µg (1.2 mg/m³) iba : 0.46 µg (1.0 mg/m³) sba : 0.62 µg (1.5 mg/m³)</p>	non précisé	LD estimée à 0.3 x LQ iba : 54 µg (116 mg/m ³) sba : 143 µg (332 mg/m ³)	<p>3M 3500 : 10 µg COV minimum (constructeur)</p> <p>LD estimée à partir de LQ constructeur SKC 575-001 sur 4 h LD nba = 0.3 x 9 = 2.7 µg soit 14 mg/m³</p>
Limite de quantification	<p>LQ sur 15 min (VLCT) SKC575-002 : nba : 7.5 mg/m³ (soit 1.5 µg/préleveur) iba : 11 mg/m³ (soit 2.2 µg/préleveur)</p>	non précisé	Valeur minimum rapportée iba : 180 µg (387 mg/m ³) sba : 475 µg (1107 mg/m ³)	LQ estimée constructeur pour nba sur SKC 575-001 : nba 9 µg/badge pour 8 h d'exposition En considérant 15 min d'exposition et

	OSHA 1009 (2007)	Metropol-351 (2017)	IRSST 249-1 (iba) IRSST 274-1 (sba) (1990)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200 -2 (2000)
	sba : 6.3 mg/m ³ (soit 1.2 µg/préleveur) 3M 3520 OVM : nba : 4 mg/m ³ (soit 1.9 µg/préleveur) iba : 3.3 mg/m ³ (soit 1.4 µg/préleveur) sba : 5 mg/m ³ (soit 2.1 µg/préleveur)			<i>en prenant le débit expérimental de OSHA (1998) de 12.83 mL/min, cela correspond à 47 mg/m³ pour nba</i>
Informations complémentaires	Protocole très complet ciblé sur une VLEP de 710 mg/m ³ (nba et iba) ou 950 mg/m ³ (sba)	Très peu de données dans la M-151, données complémentaires de comparaison dans la nd2134. Mais il manque des données de validation.	Pratiquement aucune donnée de validation dans ces protocoles	SKC ultrapassive samplers 690-101 (Anasorb GCB1), 690-104 (Tenax TA), 690-103 (Chromosorb 106) et 690-105 (charbon) existent aussi pour nba Données complémentaires constructeurs Données complémentaires OSHA (1998) sur tests SKC 575-001 La norme ISO reprend le protocole MDHS88 en rajoutant quelques données sur le badge AT541. Ce dernier ne se trouve plus. Il est remplacé par d'autres badges 546AT et 566AT aux débits très différents.

Annexe 5.5 : Méthode n°5 : Prélèvement passif sur badge adsorbant / désorption thermique / analyse par GC/FID ou GC/MS

Tableau 101 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – Acétates de butyle

		HSE MDHS 80 (1995)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-2 (2003)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz		
Actif / passif		Passif		
Prélèvement	Système de prélèvement	Tube diffusif type PE Tenax TA autres adsorbants présentés mais sans/peu de données : Chromosorb 106, Porapak, Spherocarb et CA)	Tube diffusif axial Perkin Elmer Tenax TA	Tube diffusif axial Perkin Elmer Tenax TA ou Chromosorb 106
	Débit	Tube axial Tenax TA nba : 0.61 mL/min (2.26 ng/ppm/min) Validation type B (partielle) Autres données (Diffusive Monitor #12) sur tube TE nba 0.41 mL/min (Tenax TA, B) et 0.56 mL/min (Chromosorb 106, A) iba 0.40 mL/min (Tenax TA, D) et 0.46 mL/min (Chromosorb 106, D) sba 0.40 mL/min (Tenax TA, D) et 0.48 mL/min (Chromosorb 106, D)	Tube axial Tenax TA nba : 0.61 mL/min (2.26 ng/ppm/min) Validation type B (partielle) Autres données (Diffusive Monitor #12) sur tube TE nba 0.41 mL/min (Tenax TA, B) et 0.56 mL/min (Chromosorb 106, A) iba 0.40 mL/min (Tenax TA, D) et 0.46 mL/min (Chromosorb 106, D) sba 0.40 mL/min (Tenax TA, D) et 0.48 mL/min (Chromosorb 106, D)	Tube axial Tenax TA nba : 0.61 mL/min (2.26 ng/ppm/min) Validation type B (partielle) Autres données (Diffusive Monitor #12) sur tube TE nba 0.41 mL/min (Tenax TA, B) et 0.56 mL/min (Chromosorb 106, A) iba 0.40 mL/min (Tenax TA, D) et 0.46 mL/min (Chromosorb 106, D) sba 0.40 mL/min (Tenax TA, D) et 0.48 mL/min (Chromosorb 106, D)
	Volume	NR	NR	NR
	Durée	30 min à 8 h	15 min à 8 h	
	Préparation échantillon	Désorption thermique 5 min 250°C	Désorption thermique	Désorption thermique 5-15 min 250-325 °C 30-50 mL/min
Analyse	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	Injection -10 -> 250-300°C Colonne BP-1 ou BP-10 (50m x 0.5-1 µm) Four 50°C 5°C /min à 250°C	Injection -10 -> 250-300°C Colonne BP-1 ou BP-10 (50m x 0.5-1 µm) Four 50°C 5°C /min à 250°C	Injection -10 -> 250-300°C Colonne BP-1 ou BP-10 (50m x 0.5-1 µm) Four 50°C 5°C /min à 250°C

Tableau 102 : Données de validation de la méthode n°5 – Acétates de butyle

	HSE MDHS 80 (1995)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-2 (2003)
Domaine de validation	Domaine d'application générique COV 1 - 1000 mg/m ³	Domaine d'application générique COV 1 - 1000 mg/m ³	Domaine d'application générique COV 0.002 - 100 mg/m ³ @ 8 h
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	satisfaisants pour nba et iba (voir taux de récupération après conservation)	satisfaisants pour nba et iba (voir taux de récupération après conservation)	satisfaisants pour nba et iba (voir taux de récupération après conservation)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	non renseigné	non renseigné	non renseigné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	non renseigné	non renseigné	non renseigné
Rétrodiffusion	Pas d'effet significatif sur 16 h d'exposition (information générique COV)	non précisé	identifiée mais non précisée
Capacité / Volume de claquage	non précisé	non précisé	non précisé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	non précisé	non précisé	non précisé
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Taux de récupération sur tubes Tenax TA nba 100.3% (CV 1.6%) @ 10.8 µg après 5 mois nba 99.9% (CV 0.6%) @ 10.8 µg après 11 mois iba 100.2% (CV 1.4%) @ 10.7 µg après 5 mois iba 99.8% (CV 0.7%) @ 10.7 µg après 11 mois	Taux de récupération sur tubes Tenax TA nba 100.3% (CV 1.6%) @ 10.8 µg après 5 mois nba 99.9% (CV 0.6%) @ 10.8 µg après 11 mois iba 100.2% (CV 1.4%) @ 10.7 µg après 5 mois iba 99.8% (CV 0.7%) @ 10.7 µg après 11 mois	Taux de récupération sur Chromosorb 106 nba 104 % @ 1 µg après 2 semaines à 25°C Taux de récupération sur tubes Tenax TA nba 100.3% (CV 1.6%) @ 10.8 µg après 5 mois nba 99.9% (CV 0.6%) @ 10.8 µg après 11 mois iba 100.2% (CV 1.4%) @ 10.7 µg après 5 mois iba 99.8% (CV 0.7%) @ 10.7 µg après 11 mois
Conditions environnementales	prélèvement < 95 % HR Vitesse > 0.01 m/s Impact de la température de 2% / °C	prélèvement < 95 % HR Vitesse > 0.01 m/s	Equation pour corriger le débit en fonction de T Effet de l'humidité, de la vitesse du vent identifiés
Sélectivité / Interférences	COV coélus avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS	COV coélus avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS	COV coélus avec le même temps de rétention, mais identifiables en GC/MS L'ozone et les oxydes d'azote peuvent endommager le Tenax TA
Spéciation	oui	oui	oui

		HSE MDHS 80 (1995)	HSE MDHS 104 (2016)	NF EN ISO16017-2 (2003)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité (CV%) sur tubes Tenax TA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (74 mg/m ³ pour 4 h à 0.61 mL/min) iba 2.3% @ 10.7 µg (111 mg/m ³ pour 4 h à 0.40 mL/min)	Fidélité (CV%) sur tubes Tenax TA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (74 mg/m ³ pour 4 h à 0.61 mL/min) iba 2.3% @ 10.7 µg (111 mg/m ³ pour 4 h à 0.40 mL/min)	Fidélité analytique sur Chromosorb 106 nba CV = 3.4% @ 1 µg/tube Fidélité (CV%) sur tubes Tenax TA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (74 mg/m ³ pour 4 h à 0.61 mL/min) iba 2.3% @ 10.7 µg (111 mg/m ³ pour 4 h à 0.40 mL/min)
	Limite de détection	Niveaux de blancs acceptables pour une masse < 10 ng On peut estimer une LD à 3 x 10 = 30 ng soit 0.2 mg/m ³ sur 4 h pour nba soit 0.3 mg/m ³ sur 4 h pour iba	Niveaux de blancs acceptables pour une masse < 10 ng On peut estimer une LD à 3 x 10 = 30 ng soit 0.2 mg/m ³ sur 4 h pour nba soit 0.3 mg/m ³ sur 4 h pour iba	non renseigné
	Limite de quantification	LQ générique estimée à 3.33 x LD (100 ng) nba : 0.7 mg/m ³ @ 4 h iba : 1.0 mg/m ³ @ 4 h	LQ générique estimée à 3.33 x LD (100 ng) nba : 0.7 mg/m ³ @ 4 h iba : 1.0 mg/m ³ @ 4 h	non renseigné
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité (CV%) sur tubes dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (1180 mg/m ³ pour 4 h à 0.61 mL/min) iba 2.3% @ 10.7 µg (1783 mg/m ³ pour 4 h à 0.40 mL/min)	Fidélité (CV%) sur tubes dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (1180 mg/m ³ pour 4 h à 0.61 mL/min) iba 2.3% @ 10.7 µg (1783 mg/m ³ pour 4 h à 0.40 mL/min)	Fidélité analytique sur Chromosorb 106 nba CV = 3.4% @ 1 µg/tube Fidélité (CV%) sur tubes Tenax TA dopés nba 2.4% @ 10.8 µg (74 mg/m ³ pour 4 h à 0.61 mL/min) iba 2.3% @ 10.7 µg (111 mg/m ³ pour 4 h à 0.40 mL/min)
	Limite de détection	Niveaux de blancs acceptables pour une masse < 10 ng On peut estimer une LD à 3 x 10 = 30 ng soit 3.3 mg/m ³ sur 4 h pour nba soit 5 mg/m ³ sur 4 h pour iba	Niveaux de blancs acceptables pour une masse < 10 ng On peut estimer une LD à 3 x 10 = 30 ng soit 3.3 mg/m ³ sur 4 h pour nba soit 5 mg/m ³ sur 4 h pour iba	non renseigné
	Limite de quantification	LQ générique estimée à 3.33 x LD (100 ng) nba : 10.9 mg/m ³ @ 4 h iba : 16.7 mg/m ³ @ 4 h	LQ générique estimée à 3.33 x LD (100 ng) nba : 10.9 mg/m ³ @ 4 h iba : 16.7 mg/m ³ @ 4 h	non renseigné
Informations complémentaires		Protocole générique avec très peu de données pour nba, iba et encore moins sba	Protocole générique avec très peu de données pour nba, iba et encore moins sba	

Annexe 6 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 4-aminotoluène dans l'air des lieux de travail

Annexe 6.1 : Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre imprégné H₂SO₄ à l'aide d'un GSP 1, élution acétonitrile / ammoniacque, analyse par GC/MS

Tableau 103 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – 4-aminotoluène

		DGUV 213-583 méthode 1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol, fraction inhalable
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	GSP 1 Filtre fibres de verre 37mm imprégné H ₂ SO ₄ 0,5M
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	240 L
	Durée	4 heures
Analyse	Préparation échantillon	Acétonitrile / ammoniacque (95/5) 4 mL
	Technique d'analyse	GC/MS
	Paramètres analytiques	Colonne de séparation : capillaire en quartz, phase stationnaire VF-Wax-MS réticulée, diamètre intérieur 0,25 mm, longueur 30 m, épaisseur du film 0,5 µm Températures : Injecteur : 250 °C ; - Température de départ : 100 °C ; - Vitesse de chauffage I : 25 °C/min à 170 °C, Vitesse de chauffage II : 3 °C/min à 190 °C, Vitesse de chauffage III : 25 °C/min à 240 °C, 5 min isotherme Injection : rapport de division 1:10, Volume d'injection : 1 µL Gaz vecteur : hélium Conditions MS : Type d'ionisation : EI (70 eV), Mode de mesure : SIM/Scan, (gamme de masse : 29 - 250 amu)

Tableau 104 : Données de validation de la méthode n°1 – 4-aminotoluène

		DGUV 213-583 méthode 1
Domaine de validation		0,11 - 2,10 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé (soit 26,4 à 504 µg sur le support)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		99% 23°C - 55% HR dopage sur filtre sur la gamme 0,6 à 1,6 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		aucun claquage observé lors des essais réalisés
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		courbe de calibration
Essais de conservation et de stockage avant analyse		14 jours à température ambiante. Pas de détail sur étude et taux de récupération

		DGUV 213-583 méthode 1
Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales		essais réalisés à température ambiante et HR = 55%
Sélectivité / Interférences		NR
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Entre 21 et 23 % sur la gamme de validation
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	0,3 ng injecté soit 0,005 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé, 4mL de désorption et 1 µL d'injection (1,2 µg sur le support)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Entre 21 et 23 % sur la gamme de validation
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	0,3 ng soit 0,08 mg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé, 4mL de désorption et 1 µL d'injection
*Informations complémentaires		-

Annexe 6.2 : Méthode n°2 : Prélèvement actif sur 2 filtres imprégnés H₂SO₄ dans une CFC, élution NaOH / Toluène, dérivation anhydride heptafluorobutyrique, analyse par GC/MS ou GC/ECD

Tableau 105 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – 4-aminotoluène

		Protocole 2 DGUV 213-583 méthode 2	Protocole 3 OSHA 73
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol, fraction inhalable	Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	CFC 2 filtres fibres de verre 37mm imprégnés H ₂ SO ₄	CFC 2 filtres fibres de verre 37mm imprégnés H ₂ SO ₄
	Débit	1 L.min ⁻¹	
	Volume	120 L	100 L
	Durée	2 heures	100 min.
Analyse	Préparation échantillon	NaOH / Toluène Dérivation anhydride heptafluorobutyrique	
	Technique d'analyse	GC/MS	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Colonne de séparation : capillaire en quartz, phase stationnaire : 50 % de phényle/50 % de méthylpolysiloxane, par exemple DB-17ms, diamètre interne 0,25 mm, longueur 30 m, Épaisseur du film 0,25 µm, par exemple Agilent Injection : 0,5 µL ; sans interruption pendant 1 minute, Température de l'injecteur : 250 °C Température de départ : 55 °C pendant 2 min Vitesse de chauffage I : 10 °C/min à 250 °C Vitesse de chauffage II : 16 °C/min à 270 °C, 5 min isotherme Gaz vecteur : hélium, pression d'entrée de 130 kPa (pression constante) Ligne de transfert : 250 °C Paramètres MS : Type d'ionisation : EI (70 eV), Mode de mesure : SIM	Températures : colonne, 110 °C, injecteur, 200 °C, détecteur, 300 °C Flux de gaz : colonne, 3,7 mL / min d'hydrogène (pression de tête de 35 kPa), 80 ml / min d'azote Volume d'injection: 1,0 µL, rapport de division: 40: 1 colonne: SPB-5, film de 1,0 µm, silice fondue 15 m × 0,32 mm de diamètre interne (Supelco, Inc.)

Tableau 106 : Données de validation de la méthode n°2 – 4-aminotoluène

	DGUV 213-583 méthode 1	
Domaine de validation	1,67 à 8,33 µg.m ⁻³ pour 120 L d'air prélevé	8,8 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé. Essais reproductibilité : 7,6 à 14,8 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	87% 22°C - 55% HR dopage sur filtre sur la gamme 1,04 à 100 µg.m ⁻³ pour 120 L d'air prélevé	98,4% dopage sur filtre à un seul niveau correspondant à 8,8 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	NA

		DGUV 213-583 méthode 1	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA	NA
Rétrodiffusion		NA	NA
Capacité / Volume de claquage		aucun claquage observé lors des essais réalisés	aucun claquage observé lors des essais réalisés
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		courbe de calibration	vérifiée sur la gamme 4,4 à 17,6 mg.m ⁻³ pour 100L d'air prélevé
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		7 jours à Tambiante (filtre dans la cassette) 14 jours à Tambiante (filtre désorbé) Les toluidines sont photosensibles, il est donc recommandé de travailler avec des récipients en verre ambré et de les stocker dans l'obscurité.	15 jours à 0°C (taux récupération > 90%) ou 21°C (taux de récupération > 87,3%). la stabilité des échantillons extraits et dérivés a été vérifiée après 24h : 100,2%
Conditions environnementales		essais réalisés à température ambiante et HR = 55% Un taux d'humidité plus élevé (75 % d'humidité relative) a permis d'améliorer sensiblement les récupérations (pas plus de détail)	Essais réalisés à température ambiante, et environ 80% HR.
Sélectivité / Interférences		NR	Toute substance réagissant avec H ₂ SO ₄ est une potentielle interférence.
Spéciation		Oui	Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	24 à 30 % sur la gamme de validation	± 11,2%
	Limite de détection	NR	55,3 ng sur le filtre, soit 0,55 µg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé
	Limite de quantification	0,2 ng sur le filtre, soit 0,002 µg.m ⁻³ pour 120 L d'air prélevé.	4,4 mg.m ⁻³ 55,3 ng sur le filtre, soit 0,55 µg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	24 à 30 % sur la gamme de validation	± 11,2%
	Limite de détection	NR	55,3 ng sur le filtre, soit 3,69 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé
	Limite de quantification	0,2 ng sur le filtre, soit 0,013 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé.	55,3 ng sur le filtre, soit 3,69 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé
*Informations complémentaires		Le protocole précise que l'utilisation du système GSP a montré une détérioration significative des taux de récupération par rapport à l'utilisation de cassettes en polystyrène. Le stockage des filtres dans les capsules GSP s'est également révélé inadapté. Il mentionne également qu'à des concentrations d'amines plus élevées (supérieures à 0,1 mg/m ³), une percée ne peut être exclue.	"efficacité de collecte : 95,7% (sur 1=le 1er filtre, 0 sur le second) à 17,5 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé (génération atmosphère (barbotage), HR = 80%, Tambiante)

Annexe 7 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'alcool isoamylique dans l'air des lieux de travail

Annexe 7.1 : Méthode n°1 : prélèvement actif sur tube adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID

Tableau 107 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 – alcool isoamylique

		INRS MétroPol M-85	NIOSH 1402 MDHS 96	NIOSH 1405	NF X43-267
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Actif	Actif	Actif
	Système de prélèvement	Tube de charbon actif - Longueur : 70 mm - Diamètre : 6 mm Quantité : 100 mg (mesure) / 50 mg (garde)			Gel de silice breveté ou tube de charbon actif
	Débit	0,2 L.min ⁻¹	0,01/0,02 à 0,2 L.min ⁻¹	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	NR
	Volume	6 L	1 à 10 L	1 à 10 L	NR
	Durée	30 min (< 1 h)	NR Durée calculée : 15 à 480 min	NR Durée calculée : 15 à 480 min	NR
Analyse	Préparation échantillon	Séparation des plages de mesure (100 mg) et de garde (50 mg) Désorption chimique (ultrasons pendant 4 min), Mélange 50/50 CS ₂ / CH ₂ Cl ₂ (5 mL)	Séparation des plages de mesure (100 mg) et de garde (50 mg) Désorption chimique (30 min agitation occasionnelle) Mélange 95/5 CS ₂ /2-propanol (1 mL)		Désorption chimique Eau pour gel de silice et mélange 90/10 CS ₂ /CH ₂ Cl ₂ pour charbon actif
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID ou MS
	Paramètres analytiques	Injecteur Split/Splitless Division : 1/10 Température injecteur : 200°C Volume injecté : 1 µL Colonne PEG (60 m x 0,32 mm x 0,25 µm) Mode isotherme : 120°C Température détecteur : 240°C Etalonnage externe	Température injecteur : 200°C Volume injecté : 5 µL Colonne : glass, 3 m x 2-mm ID, 10% SP-1000 on 80/100 mesh Supelcoport ou équivalent Température colonne : 80-120 °C Gaz vecteur : N ₂ ou He, 30 mL/min Température détecteur : 250-300°C Etalonnage interne en option	Température injecteur : 220°C Volume injecté : 1 µL Colonne : capillaire, silice fondue, 30 m x 0.32-mm ID; 0.5 µm film PEG, DBwax or equivalent Programme thermique du four : 35 °C (7 min), jusqu'à 60 °C à 5 °C/min, palier 5 min, montée jusqu'à 120 °C à 10 °C /min, palier 3 min Gaz vecteur : He, 4 mL/min Température détecteur : 250-300°C Etalonnage interne en option	Colonne PEG

Tableau 108 : Données de validation de la méthode n°1 – Alcool Isoamylique

	INRS MétroPol M-85	NIOSH 1402 MDHS 96	NIOSH 1405	NF X43-267
Domaine de validation	36-720 mg/m ³ pour 6L d'air prélevé soit 216-4320 µg sur le dispositif	195 à 680 mg/m ³ pour environ 10 L d'air prélevé soit 1,8 à 7 mg par échantillon	8 à 1450 µg sur le dispositif soit 0,8 à 145 mg/m ³ pour un volume de 10 L	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Niveaux de concentration testés : 36, 360 et 720 mg/m ³ pour 6 L d'air prélevé Taux de récupération moyen : 96% Ecart type : 2,7% Technique utilisée : NR	Dopage liquide (seringue calibrée, substances pures) puis passage 10 L d'air sec Recouvrement : 107,6% Efficacité moyenne de désorption : 0,99	Dopage tubes de sorbant Anasorb CSC (lot n°2000) Efficacité moyenne de désorption : 0,92 Précision de la mesure : 0,017	NR
Capacité / Volume de claquage	NR	34 L à 200 ppm soit à 732 mg.m ⁻³ déterminé en air sec	34 L à 200 ppm soit à 732 mg.m ⁻³ déterminé en air sec	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité du détecteur vérifiée sur la plage de concentrations suivante : 36-720 mg.m ⁻³	NR Plage de concentrations étudiée : 195-680 mg.m ⁻³	NR Plages de concentrations étudiées : 195-680 mg/m ³ soit 1800-7000 µg sur le dispositif et 8-1450 µg sur le dispositif soit 0,8-145 mg.m ⁻³ pour un volume de 10 L	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Tubes à mettre au réfrigérateur (4°C) le plus tôt possible après le prélèvement Durée de conservation testée et validée à trois niveaux de concentration (36, 360 et 720 mg.m ⁻³) : 8 jours Taux de récupération moyen après 8 jours de conservation à température ambiante : 93,3% (écart type : 3,3%)	Pas d'essais de conservation et de stockage avant analyse Stockage au congélateur recommandé	Essais de conservation réalisés à 7, 14, 21 et 30 jours de stockage à 5°C, à deux niveaux de concentration (10 et 150 µg sur le dispositif) Résultats : 14 jours pour 10 µg et 30 jours pour 150 µg	NR
Conditions environnementales	NR	Une humidité élevée réduit la capacité d'échantillonnage		NR
Sélectivité / Interférences	NR	Les composés moins volatils peuvent déplacer les composés plus volatils sur le charbon		NR
Spéciation	Oui	Oui	Oui	Oui

		INRS MétroPol M-85	NIOSH 1402 MDHS 96	NIOSH 1405	NF X43-267
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude de élargie	les seules données d'incertitude sont les écart-types de répétabilité déterminés lors des essais de détermination du taux de récupération (2,7%) et des essais de conservation (3,3%)	Incertitude élargie (Accuracy) = +/- 20% Fidélité globale (Overall precision) : 0,077 Fidélité de la mesure (Measurement precision) : 0,020	Fidélité de la mesure (Measurement precision) : 0,017	NR
	Limite de détection	LD : 2,16 µg sur le dispositif soit 0,36 mg.m ⁻³ Mode de détermination : NR Volume prélevé : 6 L	0,01 mg par échantillon, soit 1 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé	1 µg par échantillon soit 0,1 mg.m ⁻³ pour 10 L	NR
	Limite de quantification	NR estimée à partir de la LD (3,3*LD) = 7,13µg sur le support, soit 1,18 mg.m ⁻³ pour 6 L d'air prélevé.	NR estimée à partir de la LD à 3,3 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé	NR estimée à partir de la LD à 0,33 mg.m ⁻³	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude de élargie	NR	NR	NR	NR
	Limite de détection	LD : 2,16 µg sur le dispositif soit 0,72 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	0,01 mg par échantillon, soit 3,3 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	1 µg par échantillon soit 0,33 mg.m ⁻³ pour 3 L	NR
	Limite de quantification	NR estimée à partir de la LD : 7,13 µg soit 2,4 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	NR estimée à partir de la LD à 11 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	NR estimée à partir de la LD à 1,1 mg.m ⁻³ pour 3 L d'air prélevé	NR
Informations complémentaires		Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂	Manipulation de CS ₂ rapporte les données de validation de la méthode NIOSH 1402 et les complète à partir d'essais réalisés avec tubes anasorb CSC. Ne sont rapportées dans cette colonne que les nouvelles données. Attention essais de validation réalisés en air sec	Manipulation de CS ₂

Annexe 7.2 : Méthode n°2 : Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID

Tableau 109 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 – alcool isoamylique

		ISO 16200-2 (2000)	MDHS 88 (1997)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz/vapeur	Gaz/vapeur
Prélèvement	Actif / passif	Passif	Passif
	Système de prélèvement	<p>Echantillonneur de type A (ORSA-5) : tube de verre ouvert contenant du charbon granuleux de coquille de noix de coco avec deux bouchons poreux d'acétate de cellulose aux deux extrémités du tube (barrières de diffusion pendant l'échantillonnage)</p> <p>Tube de verre : DO 10 mm, DI 8 mm, L 28 mm Fiche : D 8,5 mm, L 5 mm Charbon de bois : 400 mg, taille des particules 0,4 à 0,8 mm</p> <p>Échantillonneur de type B (3M) : corps circulaire en nylon avec une membrane en polypropylène blanc et un clip métallique pour la fixation Diamètre extérieur nominal du corps : 30 mm</p> <p>Échantillonneur de type C (SKC) : NR (Anasorb 747)</p> <p>Échantillonneur de type E (technologie d'analyse) : boîtier circulaire en plastique comprenant une plaquette de charbon de bois encastrée dans une boîte à plaquettes qui s'emboîte dans une grille d'échantillonnage contenant une multiplicité d'orifices d'échantillonnage en forme de cône Logement : D 31 mm, épaisseur 7 mm Ports d'échantillonnage : 1 mm x 3 mm nominal</p>	<p>Dräger ORSA-5</p> <p>3M 3500/20</p> <p>SKC 575-002 avec Anasorb 747</p>
	Débit	<p>Type A: 5,46 cm³/min Type B: 32,3 cm³/min Type C: 13,9 cm³/min Type E: 5,78 cm³/min</p>	<p>Dräger ORSA-5 : 5,46 cm³/min 3M 3500/20 : 32,3 cm³/min SKC 575-002 : 13,9 cm³/min</p>
	Volume	NR	NR
	Durée	8h pouvant être abaissée à 30min	Durée minimale : 5 à 10 min, mais 30 min habituellement la plus courte durée mise en œuvre dans les études de validation
Analyse	Préparation échantillon	Désorption chimique	Désorption chimique
	Technique d'analyse	GC/FID ou MS	GC/FID ou MS
	Paramètres analytiques	NR	NR

Tableau 110 : Données de validation de la méthode n°2 – Alcool Isoamylique

		ISO 16200-2 (2000)	MDHS 88 (1997)
Domaine de validation		1-1000 mg m ⁻³ de COV pour durées d'exposition de 8h. Pas de données spécifiques à l'alcool isoamylique.	1-1000 mg m ⁻³ de COV pour durées d'exposition comprises entre 30 min et 8h. Pas de données spécifiques à l'alcool isoamylique.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NR	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Type A sampler : niveau d'évaluation C (théorique) Type B sampler : niveau d'évaluation B (Partiel) Type C sampler : niveau d'évaluation C (théorique) Type E sampler : niveau d'évaluation B (Partiel)	Dräger ORSA-5 : niveau d'évaluation C (théorique) 3M 3500/20 : niveau d'évaluation B (Partiel) SKC 575-001 : niveau d'évaluation C (théorique)
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NR	NR
Rétrodiffusion		NR	NR
Capacité / Volume de claquage		NR	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		NR	NR
Conditions environnementales		NR	NR
Sélectivité / Interférences		NR	NR
Spéciation		NR	NR
Conditions de détermination	NR	NR	
	Limite de détection	NR	NR
Conditions de détermination	Limite de quantification	NR	NR
	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR
Conditions de détermination	Limite de quantification	NR	NR
	Informations complémentaires	/	/

Annexe 8 : Consultation publique

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 02/03/2021 au 02/04/2021.

Les personnes ou organismes suivants ont fait parvenir leurs commentaires lors de la phase de consultation :

- PMC Isochem

Notes



anses

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél : 01 42 76 40 40
www.anses.fr — @Anses_fr