

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure de cinq substances listées par la directive européenne (UE) 2019/130

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Novembre 2020 - Édition scientifique

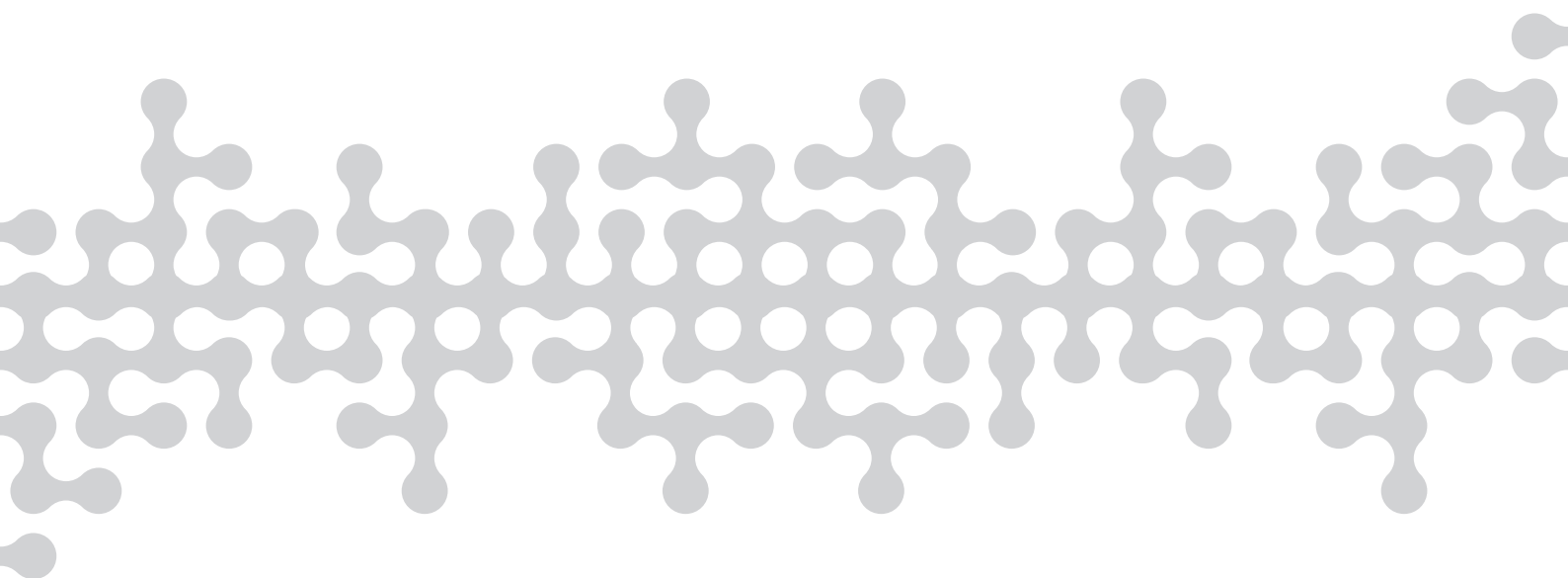


Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure
de cinq substances listées par la directive
européenne (UE) 2019/130

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Novembre 2020 - Édition scientifique



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 19 novembre 2020

AVIS

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

relatif à l'évaluation des méthodes de mesure de 5 substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 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 valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens

(le SCOEL¹ ou le RAC²), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par le SCOEL ou le RAC, 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) 2019/130 du Parlement et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE, établit notamment une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 6 nouveaux agents cancérogènes ou mutagènes.

Parmi ces 6 agents, le trichloroéthylène a fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP (Anses, 2017a). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesure de ce composé n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

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 suivantes :

- 4,4'-méthylènedianiline (VLEP-8h de 0,08 mg.m⁻³)
- épichlorhydrine (VLEP-8h de 1,9 mg.m⁻³)
- dibromure d'éthylène (VLEP-8h de 0,1 ppm soit 0,8 mg.m⁻³)
- dichlorure d'éthylène (VLEP-8h de 2 ppm soit 8,2 mg.m⁻³)
- émissions d'échappement de moteurs diesel (VLEP-8h de 0,05 mg.m⁻³ mesurée en carbone élémentaire)

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

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

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR, mandature 2017-2020). L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail « Métrologie » (mandature 2017-2020). Les travaux ont été présentés au CES VSR tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 17/10/2019 et le 22/10/2020.

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport d'expertise collective intitulé « Evaluation des méthodes de mesure de 5 substances listées par la directive européenne (UE) 2019/130 » (octobre 2020).

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)

Ce rapport d'expertise global a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance par le GT « Métrologie ». Chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure a été soumis au CES VSR qui l'a commenté et validé. Le détail de l'adoption de chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure est présenté dans le tableau ci-après :

Tableau 1 : Dates d'adoption des rapports individuels par le GT métrologie et par le CES VSR

Substance		Date d'adoption	
Nom	N° CAS	Par le GT	Par le CES VSR
4,4'-Méthylènedianiline	101-77-9	16/04/2020	14/05/2020
Épichlorhydrine	106-89-8	16/05/2019	17/10/2019
Dibromure d'éthylène	106-93-4	17/09/2019	17/10/2019
Dichlorure d'éthylène	107-06-2	16/04/2020	14/05/2020
Émissions d'échappement de moteurs diesel	-	16/04/2020	14/05/2020

Le rapport d'expertise global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VSR le 14 mai 2020. Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 27 juillet 2020 au 30 septembre 2020. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 6 du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 22 octobre 2020.

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

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

Description de la méthode scientifique

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

Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2017b et 2020). La méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure

ayant fait l'objet d'une mise à jour en 2020³, deux substances ont été évaluées en suivant les critères méthodologiques établis en 2017 (Anses, 2017b), à savoir l'épichlorhydrine et le dibromure d'éthylène, et 3 substances selon la méthodologie révisée, à savoir la 4,4'-méthylènedianiline, le dichlorure d'éthylène et les émissions d'échappement de moteurs diesel.

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2017b et 2020).

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

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

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 5 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/130 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que :

- l'épichlorhydrine et le dichlorure d'éthylène disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B ;
- la 4,4'-méthylènedianiline, le dibromure d'éthylène et les émissions d'échappement de moteurs diesel disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 2.

Le tableau synthétique ci-après présente les méthodes de mesures recommandées par le CES VSR pour chacune des 5 substances.

³ La méthodologie a essentiellement été complétée par des critères d'évaluation pour les substances sous forme d'aérosol ou de substance en phase mixte.

Concernant la 4,4'-méthylènedianiline, le CES VSR souligne également l'existence de la méthode de mesure décrite par le protocole OSHA ORG 57 consistant à effectuer un prélèvement actif sur un filtre imprégné d'acide sulfurique, une extraction eau puis une dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique suivie d'une analyse par GC/ECD. Cette méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable mais la méthode d'analyse est très sensible et a été validée sur un domaine de concentration très bas (0,001 à 0,2 fois la VLEP-8h). Le CES VSR recommande donc également de valider une méthode de prélèvement qui permettrait de prélever la fraction inhalable et serait compatible avec la technique analytique détaillée dans le protocole OSHA ORG-57 et qui serait plus adaptée aux niveaux d'exposition professionnelle rapportés dans la littérature (Weiss *et al.* 2011).

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
Épichlorhydrine	106-89-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou ECD	Tube charbon actif (100/50 mg) Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	1B	L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2	
			Tube charbon actif (500 mg) Désorption Acétone Analyse par GC/ECD			NIOSH 1010 (1994) DFG1 (1982)
Dichlorure d'éthylène	107-06-2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID ou ECD	Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : Disulfure de carbone Analyse : GC/FID	1B	Il est nécessaire d'appliquer un débit de 0,05 L.min ⁻¹ pour couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.	
			Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : o-Xylène Analyse : GC/ECD			HSE-MDHS 96 (2000) HSE-MDHS 104 (2016) NIOSH 1003 (2003) INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) NF ISO 16200-1 (2001)
			Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : Non précisé Analyse : GC/FID			OSHA Org -03 (1979) IRSST 173-1 (1995)
			Support : Tube charbon actif (400/200mg) Solvant : Disulfure de carbone Analyse : GC/FID			INRS-MétoPol M-395 (2004) IFA 6976 (1991)

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS				
Dibromure d'éthylène	106-93-4	Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50) – Désorption solvant (CS ₂) – Analyse GC/FID		2	La méthode est classée en catégorie 2 car l'incertitude élargie de la méthode n'a pas été déterminée et les seules données d'incertitude disponibles sont des écart-types de répétabilité. L'influence des conditions environnementales et des interférents n'est pas mentionnée. Il est nécessaire d'abaisser le débit pour pouvoir effectuer un prélèvement de 30 L d'air sur 8 heures. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS ₂) est classé reprotoxique 2
4,4'-Méthylènedianiline	101-77-9	Actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique Extraction solvant (eau) Analyse HPLC/UV	Dispositif de prélèvement de la fraction inhalable : GSP	DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC (1994)	<p><u>Prélèvement</u> : Le dispositif de prélèvement est indicatif de la fraction inhalable et donc classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à cette fraction conventionnelle.</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 2, en raison de données de validation partielles. Il est nécessaire de mettre en œuvre les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC et d'effectuer 3 prélèvements successifs de 2h30 à l'aide d'un préleveur de la fraction inhalable GSP au débit de 3,5 L.min⁻¹, puis une extraction à l'eau et une analyse par HPLC/UV</p>

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS				
Émissions d'échappement de moteurs diesel	-	Prélèvement de la fraction alvéolaire par un dispositif de type cyclone sur filtre en fibres de quartz Dosage de la fraction carbone élémentaire (EC) par analyse thermo optique par transmittance-détection FID	NIOSH 5040 (2016). NF EN 16909 (2017)	2	<p><u>Prélèvement</u> : Les performances des cyclones pour les particules ultrafines et l'affranchissement des interférences potentielles d'autres particules carbonées de taille plus importante ont conduit à considérer ces dispositifs comme adaptés au prélèvement des particules diesel. Les cyclones Higgins-Dewell (HD), qui se distinguent par des géométries et débits différents, sont à privilégier avec l'utilisation de filtres de diamètre 25 mm pour les ambiances paraissant peu polluées. Dans le cas d'ambiances soupçonnées comme fortement polluées, les cyclones Dorr-Oliver avec un filtre de diamètre 37 mm sont à privilégier. La méthode de prélèvement est donc classée en catégorie 1A dans le cadre de la présente expertise.</p> <p><u>Analyse</u> : Les données de validation sont partielles notamment en l'absence de matériau de référence primaire traçable pour l'analyse du carbone élémentaire et du carbone organique. Aucune distinction analytique absolue entre le carbone élémentaire et le carbone organique n'est possible. De ce fait une partie des données de validation sont issues de mesures de carbone total, extrapolant ces valeurs à la mesure du carbone élémentaire, différencié au sein du carbone total. C'est pourquoi la méthode d'analyse est classée en catégorie 2.</p>

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

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

Dr Roger Genet

MOTS-CLÉS

Directive (UE) 2019/130, 4,4'- diaminodiphénylméthane, 4,4'- méthylènedianiline, MDA, 1-chloro-2,3-époxypropane, épichlorhydrine, 1,-2-dichloroéthane, dichlorure d'éthylène, dichloroéthylène, 1,2-dibromoéthane, dibromure d'éthylène, émissions d'échappement de moteurs diesel, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise.

Directive (UE) 2019/130, 4,4'- methylenedianiline, MDA, 1-chloro-2,3-epoxypropane, epichlorohydrin, 1,2-dichloroethane, ethylene dichloride, 1,2-dibromoethane, ethylene dibromide, exhaust emissions from diesel engines, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplace, occupational environment, expert assessment.

BIBLIOGRAPHIE

Anses (2017a) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Le trichloroéthylène - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective – Mai 2017.

Anses (2017b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Rapport d'expertise collective – Juillet 2017.

Anses (2020) - 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.

DFG 1 (1982) - 1-Chloro-2,3-epoxypropane (Epichlorohydrin) method 1- Air Monitoring Methods, Vol.2, 9 p. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am10689e0002>, consulté le 25/09/2018).

DGUV ZH 1-120.39^E. Methods for the determination of 4,4'-diaminodiphenylmethane (4,4'-methylenedianiline) issue November 1994. Published in in the series *Analyses of Hazardous Substances in Air*, Vol. 4 (1999) In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and). doi:[10.1002/3527600418.am10177e0004](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10177e0004), consulté le 25/09/2018.

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 portant modification de la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

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 25/09/2018)

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 25/09/2018)

IFA 6976 (1991) - IFA-Arbeitsmappe - Kennzahl: 6976 - 1,2-Dichlorethan - Lieferung: 07/1991-
2 pages

INRS-MétoPol M-395 (2004) - 1,2 Dichloroéthane - 3 pages.
(http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_395-1/FicheMetropol-METROPOL_395.pdf, accédé le 25/09/2018) + données de validation 1,2- dichloroéthane -
2 pages (http://www.inrs.fr/dms/metropol/DonneesValidationMetropol/Validation_295-1/MetroPol-Donnees-Validations-Validation_295.pdf, consulté le 25/09/2018)

INRS MétoPol M-403/V01 (2016) : dibromoéthane
(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_403, consulté le 25/09/2018)

INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) Determinación de hidrocarburos clorados III (1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano) en aire - Método de adsorción encarbón activo / cromatografía de gases. 12 pages.
https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_043_A99.pdf/136cdaee-8a64-463a-b606-00686e22b274, consulté le 25/09/2018)

IRSST (1995) - IRSST. "Analyse du dichloroéthane-1,2". Méthode 173-1. Méthodes analytiques. Montréal: IRSST, 1995.
(<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/58>, consulté le 25/09/2018).

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.

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.

NIOSH 1003 (2003) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Hydrocarbons Halogenated : Method 1003, Issue 3, dated 15 March 2003
(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>, consulté le 25/09/2018)

NIOSH 1010 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Epichlorhydrin: Method 1010, Issue 2, dated 15 August 1994
(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1010.pdf>, consulté le 25/09/2018).

NIOSH 5040 (2016). NIOSH manual of analytical methods. 5th edition, Diesel Particulate Matter (as Elemental Carbon) Method 5040, Issue 2 dated 10 March 2016.
<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/5040.pdf>, consulté le 05/10/2020)

OSHA Org -03 (1979) OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene Dichloride– Organic method #03 April 1979. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org003/org003.html>, consulté le 25/09/2018)

OSHA Org-57 : (January 1986, updated July 1989) OSHA Sampling and analytical methods – 4,4'-Methylenedianiline (MDA).
(<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org057/org057.html>, consulté le 25/09/2018).

Weiss, T., H. Schuster, J. Muller, K. H. Schaller, H. Drexler, J. Angerer, and H. U. Kafferlein. 2011. "Dermal uptake and excretion of 4,4'-methylenedianiline during rotor blade production in helicopter industry--an intervention study." *Ann Occup Hyg* 55 (8):886-92. doi: 10.1093/annhyg/mer051 .

CITATION SUGGÉRÉE

Anses. (2020). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Evaluation des méthodes de mesure de 5 substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019. Avis de l'Anses (saisine 2019-SA-0125). Maisons-Alfort : Anses, 12 p.

Evaluation des méthodes de mesure de 5 substances de la directive (UE) 2019/130

**Mission permanente VLEP
Saisine n°2019-SA-0125 – Directive (UE) 2019/130**

RAPPORT d'expertise collective

**Comité d'experts spécialisé « Valeurs sanitaires de références »
Groupe de travail « Métrologie »**

Octobre 2020

Mots clés

4,4'- diaminodiphénylméthane, 4,4'- méhylènedianiline, MDA, 1-chloro-2,3-époxypropane, épichlorhydrine, 1,2-dichloroéthane, dichlorure d'éthylène, dichloroéthylène, 1,2-dibromoéthane, dibromure d'éthylène, émissions d'échappement de moteurs diesel, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

4,4'- diaminodiphenylmethan, 4,4'- methylenedianiline, MDA, 1-chloro-2,3-epoxypropane, epichlorhydrin, 1,2-dichloroethane, ethylene dichloride, 1,2-dibromoethane, ethylene dbromide, exhaust emissions from diesel engines, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplace, occupational environment, 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

Président

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

Membres

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

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

Mme Nadine LOCOGE – Professeur à l'Ecole des Mines de Douai – Compétences : qualité de l'air intérieur, chimie, métrologie des COV.

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 méthode de mesure, chimie inorganique.

Mme Jessica QUERON – Ingénieur d'études et de recherche (institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris)) – Compétences : qualité de l'air intérieur et de l'air des lieux de travail, métrologie des COV.

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.

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.

M. Michel SLOIM – Retraité (anciennement Ingénieur chimiste au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP)) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, métrologie, chimie analytique.

Mme Sophie SOBANSKA – Chargée de recherche (Centre national de la recherche scientifique (CNRS)) – Compétences : Qualité de l'air, biochimie, particules, métaux.

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

M. Raymond VINCENT – retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (INRS)) - Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques professionnels.

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

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

- CES VSR – 22 octobre 2020

Président

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

Vice-président

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

Membres

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

Contribution scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

Secrétariat administratif

Mme Elodie AMORIM – assistante - Anses

Patricia RAHYR – assistante - Anses

Mme Sophie SADDOKI – assistante - Anses



SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions	11
Sigles et abréviations	18
Liste des tableaux.....	21
Liste des figures	23
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise.....	24
1.1 Contexte.....	24
1.2 Objet de la saisine.....	25
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	26
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	28
2 4,4'-Méthylènedianiline (MDA)	29
2.1 Informations générales.....	29
2.1.1 Identification de la substance	29
2.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	30
2.2 Réglementation	30
2.3 Utilisations et situations d'exposition	31
2.3.1 Production / distribution / importation	31
2.3.2 Usages / secteurs d'activité	31
2.3.3 Situations d'exposition professionnelle.....	32
2.3.4 Données de concentration dans l'air des lieux de travail	32
2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	32
2.4.1 VLEP françaises	32
2.4.2 VLEP établies dans la directive 2019/130	32
2.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	33
2.5.1 Recensement des méthodes de mesure.....	33
2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h.....	34
2.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique et contenu(s) dans un dispositif de prélèvement de type CFC ou GSP. L'analyse est réalisée, après extraction avec une solution spécifique, par HPLC avec détection UV	36
2.5.2.2 Méthode 2 : prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette ouverte– extraction KOH – analyse par HPLC avec détection UV et électrochimie.....	40
2.5.2.3 Méthode 3 : prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette fermée – extraction eau – dérivation HFAA – analyse par GC/ECD	41
2.5.2.4 Méthode 4 : prélèvement actif sur filtre imprégné dans GSP, élution, analyse par spectrophotométrie visible	42
2.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	42
2.6 Conclusions et recommandations	43
2.7 Bibliographie	44
3 Épichlorhydrine.....	46
3.1 Informations générales.....	46

3.1.1	Identification de la substance	46
3.1.2	Propriétés physico-chimiques	47
3.2	Réglementation	47
3.3	Utilisations et situations d'exposition	48
3.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle	49
3.4.1	VLEP françaises	49
3.4.2	VLEP établies dans la directive 2019/130	49
3.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	49
3.5.1	Recensement des méthodes de mesure	49
3.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h	50
3.5.2.1	Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID, MS ou autre	52
3.5.2.2	Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID, MS ou autre	56
3.5.2.3	Méthode n°3 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption solvant – Analyse GC/FID, MS ou autre	57
3.5.2.4	Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – Désorption thermique – Analyse GC/FID, MS ou autre	58
3.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	58
3.6	Conclusions et recommandation du groupe de travail	58
3.7	Bibliographie	60
4	Dichlorure d'éthylène (1,2-dichloroéthane)	62
4.1	Informations générales	62
4.1.1	Identification de la substance	62
4.1.2	Propriétés physico-chimiques	62
4.2	Réglementation	63
4.3	Utilisations et situations d'exposition	63
4.3.1	Production / distribution / importation	63
4.3.2	Usages / secteurs d'activité	63
4.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle	64
4.4.1	VLEP françaises	64
4.4.2	VLEP établies dans la directive 2019/130	64
4.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	64
4.5.1	Recensement des méthodes de mesure	64
4.5.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h	67
4.5.2.1	Méthode n°1a : Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif, Désorption en milieu solvant et Analyse par GC/FID	68
4.5.2.2	Méthode n°1b : Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif, Désorption en milieu solvant et Analyse par Head-Space/ GC/FID	74
4.5.2.3	Méthode n°2 : Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID	75
4.5.2.4	Méthode n°3 : Prélèvement passif par diffusion sur badge charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID	77
4.5.2.5	Méthode n°4 : Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID	78
4.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	79
4.6	Conclusions et recommandations	81
4.7	Bibliographie	82

5	Dibromure d'éthylène (1,2-dibromoéthane)	85
5.1	Informations générales	85
5.1.1	Identification de la substance	85
5.1.2	Propriétés physico-chimiques	85
5.2	Réglementation	86
5.3	Utilisations et situations d'exposition	86
5.3.1	Production / distribution / importation	86
5.3.2	Usages / secteurs d'activité	87
5.4	Valeurs limites d'exposition professionnelle	87
5.4.1	VLEP françaises	87
5.4.2	VLEP établies dans la directive 2019/130	87
5.5	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	87
5.5.1	Recensement des méthodes de mesure	87
5.5.2	Evaluation détaillée de la méthode de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h	89
5.5.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	95
5.6	Conclusions et recommandations	95
5.7	Bibliographie	96
6	Émissions d'échappement de moteurs diesel	98
6.1	Informations générales	98
6.2	Utilisations et situations d'exposition	99
6.3	Valeurs limites d'exposition professionnelle	100
6.3.1	VLEP françaises	100
6.3.2	VLEP établies dans la directive 2019/130	100
6.4	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	100
6.4.1	Recensement des méthodes de mesure	100
6.4.1.1	Remarques préalables sur l'évaluation des dispositifs de prélèvement	103
6.4.1.2	Remarques préalables sur les méthodes d'analyse des fractions OC et EC	103
6.4.2	Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h	104
6.4.2.1	Méthode 1 : Prélèvement de la fraction alvéolaire sur filtre en fibres de verre ou fibres de quartz – Traitement thermique - Analyse par coulométrie	106
6.4.2.2	Méthode 2 : Prélèvement d'une fraction sélective sur filtre en fibres de quartz et analyse thermo-optique	108
6.4.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	115
6.5	Conclusions et recommandation	115
6.6	Bibliographie	117
7	Conclusions et recommandations du CES	119
ANNEXES	123	
Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la 4,4'-méthylènedianiline (MDA) dans l'air des lieux de travail	124	
Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail	132	

Annexe 3 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du dichlorure d'éthylène dans l'air des lieux de travail.....	142
Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du dibromure d'éthylène dans l'air des lieux de travail.....	148
Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel dans l'air des lieux de travail.....	152
Annexe 6 : Consultation publique	160
Annexe 7 : Suivi des actualisations du rapport	161

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 cinq substances listées en annexe de la directive (UE) 2019/130

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisé « Valeurs sanitaires de référence (CES VSR ») et 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 valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

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

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par le SCOEL ou le RAC, 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) 2019/130 du Parlement et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE, établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 6 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes.

Parmi ces 6 agents, le trichloroéthylène a fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

de VLEP (Anses, 2017a). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesure de ce composé n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

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 suivantes :

- 4,4'-méthylènedianiline (VLEP-8h de 0,08 mg.m⁻³)
- épichlorhydrine (VLEP-8h de 1,9 mg.m⁻³)
- dibromure d'éthylène (VLEP-8h de 0,1 ppm soit 0,8 mg.m⁻³)
- dichlorure d'éthylène (VLEP-8h de 2 ppm soit 8,2 mg.m⁻³)
- émissions d'échappement de moteurs diesel (VLEP-8h de 0,05 mg.m⁻³ mesurée en carbone élémentaire)

Organisation de l'expertise

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR) l'instruction de cette saisine. L'Agence a également mandaté le groupe de travail « Métrologie » pour cette instruction.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES VSR tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques.

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

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

Description de la méthode

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

Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2017b et 2020). La méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure ayant fait l'objet d'une mise à jour en 2020³, 2 substances ont été évaluées en suivant les critères méthodologiques établis en 2017 (Anses, 2017b), à savoir l'épichlorhydrine et le dibromure d'éthylène, et 3 substances selon la méthodologie révisée, à savoir la 4,4'-méthylènedianiline, le dichlorure d'éthylène et les émissions d'échappement de moteurs diesel.

³ La méthodologie a essentiellement été complétée par des critères d'évaluation pour les substances sous forme d'aérosol ou de substance en phase mixte.

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2017b et 2020).

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

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

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

Tableau 1 : Dates de validation des rapports individuels par le GT métrologie et par le CES VSR

Substance		Date d'adoption	
Nom	N° CAS	Par le GT	Par le CES VSR
4,4'-Méthylènedianiline	101-77-9	16/04/2020	14/05/2020
Épichlorhydrine	106-89-8	16/05/2019	17/10/2019
Dibromure d'éthylène	106-93-4	17/09/2019	17/10/2019
Dichlorure d'éthylène	107-06-2	16/04/2020	14/05/2020
Émissions d'échappement de moteurs diesel	-	16/04/2020	14/05/2020

Le rapport global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VSR le 14/05/2020.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 27/07/2020 au 30/09/2020. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 6. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 22/10/2020.

Conclusions et recommandations de l'expertise collective

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 5 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/130 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que :

- l'épichlorhydrine et le dichlorure d'éthylène disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B ;
- la 4,4'-méthylènedianiline, le dibromure d'éthylène et les émissions d'échappement de moteurs diesel disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 2.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES VSR pour chacune des 5 substances.

Concernant la 4,4'-méthylènedianiline, le CES VSR souligne également l'existence de la méthode de mesure décrite par le protocole OSHA ORG 57 consistant à effectuer un prélèvement actif sur un filtre imprégné d'acide sulfurique, une extraction eau puis une dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique suivie d'une analyse par GC/ECD. Cette méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable mais la méthode d'analyse est très sensible et a été validée sur un domaine de concentration très bas : 0,001 à 0,2 fois la VLEP-8h. Le CES VSR recommande donc également de valider une méthode de prélèvement qui permettrait de prélever la fraction inhalable et serait compatible avec la technique analytique détaillée dans le protocole OSHA ORG-57 et qui serait plus adaptée aux niveaux d'exposition professionnelle rapportés dans la littérature (Weiss *et al.* 2011).

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
Épichlorhydrine	106-89-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou ECD	Tube charbon actif (100/50 mg) Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	NIOSH 1010 (1994)	1B	L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2
			Tube charbon actif (500 mg) Désorption Acétone Analyse par GC/ECD	DFG1 (1982)		
Dichlorure d'éthylène	107-06-2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID ou ECD	Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : Disulfure de carbone Analyse : GC/FID	HSE-MDHS 96 (2000) HSE-MDHS 104 (2016) NIOSH 1003 (2003) INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) NF ISO 16200-1 (2001)	1B	Il est nécessaire d'appliquer un débit de 0,05 L.min ⁻¹ pour couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.
			Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : o-Xylène Analyse : GC/ECD	OSHA Org -03 (1979)		
			Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : Non précisé Analyse : GC/FID	IRSST 173-1 (1995)		
			Support : Tube charbon actif (400/200mg) Solvant : Disulfure de carbone Analyse : GC/FID	INRS-MétoPol M-395 (2004) IFA 6976 (1991)		

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS					
Dibromure d'éthylène	106-93-4	Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50) – Désorption solvant (CS ₂) – Analyse GC/FID		INRS MétroPol M-403 (2014)	2	La méthode est classée en catégorie 2 car l'incertitude élargie de la méthode n'a pas été déterminée et les seules données d'incertitude disponibles sont des écart-types de répétabilité. L'influence des conditions environnementales et des interférents n'est pas mentionnée. Il est nécessaire d'abaisser le débit pour pouvoir effectuer un prélèvement de 30 L d'air sur 8 heures. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS ₂) est classé reprotoxique 2
4,4'-Méthylènedianiline	101-77-9	Actif sur filtre(s) imprégné(s) acide sulfurique Extraction solvant (eau) Analyse HPLC/UV	Dispositif de prélèvement de la fraction inhalable : GSP	DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC (1994)	2	<u>Prélèvement</u> : Le dispositif de prélèvement est indicatif de la fraction inhalable et donc classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à cette fraction conventionnelle. <u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 2, en raison de données de validation partielles. Il est nécessaire de mettre en œuvre les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC et d'effectuer 3 prélèvements successifs de 2h30 à l'aide d'un préleveur de la fraction inhalable GSP au débit de 3,5 L.min ⁻¹ , puis une extraction à l'eau et une analyse par HPLC/UV

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS				
Émissions d'échappement de moteurs diesel	-	Prélèvement de la fraction alvéolaire par un dispositif de type cyclone sur filtre en fibres de quartz Dosage de la fraction carbone élémentaire (EC) par analyse thermo optique par transmittance-détection FID	NIOSH 5040 (2016). NF EN 16909 (2017)	2	<p><u>Prélèvement</u> : Les performances des cyclones pour les particules ultrafines et l'affranchissement des interférences potentielles d'autres particules carbonées de taille plus importante ont conduit à considérer ces dispositifs comme adaptés au prélèvement des particules diesel.</p> <p>Les cyclones Higgins-Dewell (HD), qui se distinguent par des géométries et débits différents, sont à privilégier avec l'utilisation de filtres de diamètre 25 mm pour les ambiances paraissant peu polluées. Dans le cas d'ambiances soupçonnées comme fortement polluées, les cyclones Dorr-Oliver avec un filtre de diamètre 37 mm sont à privilégier. La méthode de prélèvement est donc classée en catégorie 1A dans le cadre de la présente expertise.</p> <p><u>Analyse</u> : Les données de validation sont partielles notamment en l'absence de matériau de référence primaire traçable pour l'analyse du carbone élémentaire et du carbone organique. Aucune distinction analytique absolue entre le carbone élémentaire et le carbone organique n'est possible. De ce fait une partie des données de validation sont issues de mesures de carbone total, extrapolant ces valeurs à la mesure du carbone élémentaire, différencié au sein du carbone total. C'est pourquoi la méthode d'analyse est classée en catégorie 2.</p>

Bibliographie :

Anses (2017a) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Le trichloroéthylène - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective – Mai 2017.

Anses (2017b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Rapport d'expertise collective – Juillet 2017.

Anses (2020) - 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.

DFG 1 (1982) - 1-Chloro-2,3-epoxypropane (Epichlorohydrin) method 1- Air Monitoring Methods, Vol.2, 9 p. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am10689e0002>, consulté le 25/09/2018).

DGUV ZH 1-120.39^E. Methods for the determination of 4,4'-diaminodiphenylmethane (4,4'-methylenedianiline) issue November 1994. Published in in the series *Analyses of Hazardous Substances in Air*, Vol. 4 (1999) In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and). doi:[10.1002/3527600418.am10177e0004](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10177e0004), consulté le 25/09/2018.

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 portant modification de la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

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 25/09/2018)

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 25/09/2018)

IFA 6976 (1991) - IFA-Arbeitsmappe - Kennzahl: 6976 - 1,2-Dichlorethan - Lieferung: 07/1991- 2 pages

INRS-MétroPol M-395 (2004) - 1,2 Dichloroéthane – 3 pages. (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_395-1/FicheMetropol-METROPOL_395.pdf, accédé le 25/09/2018) + données de validation 1,2- dichloroéthane – 2 pages (http://www.inrs.fr/dms/metropol/DonneesValidationMetropol/Validation_295-1/MetroPol-Donnees-Validations-Validation_295.pdf, consulté le 25/09/2018)

INRS MétroPol M-403/V01 (2016) : dibromoéthane (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_403, consulté le 25/09/2018)

INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) Determinación de hidrocarburos clorados III (1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano) en aire - Método de adsorción encarbón activo / cromatografía de gases. 12 pages. https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_043_A99.pdf/136cdaee-8a64-463a-b606-00686e22b274, consulté le 25/09/2018)

IRSST (1995) - IRSST. "Analyse du dichloroéthane-1,2". Méthode 173-1. Méthodes analytiques. Montréal: IRSST, 1995. (<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/58>, consulté le 25/09/2018).

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.

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.

NIOSH 1003 (2003) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Hydrocarbons Halogenated : Method 1003, Issue 3, dated 15 March 2003

(<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>, consulté le 25/09/2018)

NIOSH 1010 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Epichlorhydrin: Method 1010, Issue 2, dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1010.pdf> , consulté le 25/09/2018).

NIOSH 5040 (2016). NIOSH manual of analytical methods. 5th edition, Diesel Particulate Matter (as Elemental Carbon) Method 5040, Issue 2 dated 10 March 2016. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/5040.pdf>, consulté le 05/10/2020)

OSHA Org -03 (1979) OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene Dichloride– Organic method #03 April 1979. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org003/org003.html>, consulté le 25/09/2018)

OSHA Org-57 : (January 1986, updated July 1989) OSHA Sampling and analytical methods – 4,4'-Methylenedianiline (MDA). (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org057/org057.html>, consulté le 25/09/2018).

Weiss, T., H. Schuster, J. Muller, K. H. Schaller, H. Drexler, J. Angerer, and H. U. Kafferlein. 2011. "Dermal uptake and excretion of 4,4'-methylenedianiline during rotor blade production in helicopter industry--an intervention study." *Ann Occup Hyg* 55 (8):886-92. doi: 10.1093/annhyg/mer051.

Sigles et abréviations

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

BGI : Berufsgenossenschaften Informationen

CAS : Chemical Abstracts Service

CES : Comité d'Experts Spécialisé

CFC : Closed Face Cassette (cassette fermée 37mm)

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

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail

COV : Composé organique volatil

CS₂ : Disulfure de carbone

DGUV : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung

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

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

FT : Fiche toxicologique

GC : Chromatographie phase gazeuse (Gas Chromatography)

GSP : Gesamtstaub-Probenahmesystem

GT : Groupe de Travail

HCSP : Haut conseil de la santé publique

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

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

HSE : Health and safety executive

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

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 : Methods for the Determination of Hazardous Substances

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

NMAM : NIOSH manual of analytical methods

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

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

SCOEL : Scientific committee of occupational exposure limits

SSV : safe sampling volume (volume de prélèvement de sécurité)

UE : Union Européenne

UV : Ultraviolet

VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur

VLCT : valeur limite court terme.

VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle

VSR : Valeurs sanitaires de référence.

Liste des tableaux

Tableau 1 : Dates de validation des rapports individuels par le GT métrologie et par le CES VSR _____	13
Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR _____	15
Tableau 3 : Identification de la MDA _____	29
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la MDA _____	30
Tableau 5 : Classification de la MDA _____	31
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de la MDA dans l'air des lieux de travail ____	33
Tableau 7 : Classement des méthodes de mesure de la MDA dans l'air des lieux de travail _____	34
Tableau 8 : Méthode recommandée pour la mesure à la MDA dans l'air des lieux de travail _____	44
Tableau 9 : Identification de l'épichlorhydrine _____	46
Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques de l'épichlorhydrine _____	47
Tableau 11 : Classification de l'épichlorhydrine _____	48
Tableau 12 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	49
Tableau 13 : Principe détaillé de la méthode de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail	50
Tableau 14 : Classement des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail ____	51
Tableau 15 : Méthode recommandée pour la mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail ____	59
Tableau 16 : Identification du 1,2-dichloroéthane _____	62
Tableau 17 : Propriétés physico-chimiques du 1,2-dichloroéthane _____	62
Tableau 18 : Classification du 1,2-dichloroéthane _____	63
Tableau 19 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur _____	65

Tableau 20 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail _____	66
Tableau 21 : Classement de la méthode de mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail ____	67
Tableau 22 : Principales caractéristiques des méthodes applicables à l'air intérieur _____	80
Tableau 23 : Identification du 1,2 dibromoéthane _____	85
Tableau 24 : Propriétés physico-chimiques du 1,2 dibromoéthane _____	85
Tableau 25 : Classification du 1,2 dibromoéthane _____	86
Tableau 26 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	88
Tableau 27 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail _____	88
Tableau 28 : Classement de la méthode de mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail ____	89
Tableau 29 : Méthode recommandée pour la mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail_	96
Tableau 30 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de fractions de carbone (OC, EC ou TC) dans l'air des lieux de travail et l'air ambiant _____	101
Tableau 31 : : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure de la fraction EC des émissions d'échappement de moteurs diesel dans l'air des lieux de travail _____	102
Tableau 32 : Classement des méthodes de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel pour la mesure de la fraction EC du carbone dans l'air des lieux de travail _____	105
Tableau 33 : Méthode recommandée pour la mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel dans l'air des lieux de travail _____	117
Tableau 34 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR _____	120
Tableau 35 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - MDA _____	124
Tableau 36: Données de validation de la méthode 1 - MDA _____	125
Tableau 37 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - MDA _____	126
Tableau 38: Données de validation de la méthode 2 - MDA _____	127
Tableau 39 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - MDA _____	128
Tableau 40: Données de validation de la méthode 2 - MDA _____	129
Tableau 41 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 - MDA _____	130
Tableau 42: Données de validation de la méthode 4 - MDA _____	131
Tableau 43 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - épichlorhydrine _____	132
Tableau 44 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 2 - épichlorhydrine _____	136
Tableau 45 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 3 - épichlorhydrine _____	138
Tableau 46 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 4 - épichlorhydrine _____	140
Tableau 47 : Paramètres descriptifs de la méthode 1a - dichlorure d'éthylène _____	142
Tableau 48 : Données de validation de la méthode 1a - dichlorure d'éthylène _____	144
Tableau 49 : Paramètres descriptifs de la méthode 1b - dichlorure d'éthylène _____	147
Tableau 50: Données de validation de la méthode 1b - dichlorure d'éthylène _____	147
Tableau 51 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – dibromure d'éthylène _____	148

Tableau 52: Données de validation de la méthode 1 - dibromure d'éthylène _____	149
Tableau 53 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - émissions d'échappements de moteurs diesel ____	152
Tableau 54 : Données de validation de la méthode 1 - émissions d'échappements de moteurs diesel ____	153
Tableau 55 : Description détaillée du traitement thermique des échantillons - émissions d'échappements de moteurs diesel _____	154
Tableau 56 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - émissions d'échappements de moteurs diesel ____	156
Tableau 57 : Données de validation de la méthode 2 - émissions d'échappements de moteurs diesel ____	156
Tableau 58 : Programme thermique des différents protocoles NIOSH 5040 et 930, IMPROVE A et EUSAAR 2 - émissions d'échappements de moteurs diesel _____	157
Tableau 59 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - émissions d'échappements de moteurs diesel ____	158
Tableau 60 : Données de validation de la méthode 3 - émissions d'échappements de moteurs diesel ____	158

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2020) _____	26
Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de la MDA comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8 h _____	35
Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h _____	52
Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure 1a et 1b du 1,2-dichloroéthane comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne (UE) 2019/130 _____	68
Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure du 1,2 dibromoéthane comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée dans la Directive européenne 2019/130 ____	90
Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel recommandée comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée dans la Directive européenne 2019/130 _____	106
Figure 7 : Thermogrammes décrivant la formation successive des fractions, OC, CC, PC et EC (NIOSH 5040) _____	111

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

1.1 Contexte

L'Agence nationale de sécurité sanitaire : alimentation-environnement-travail (Anses) élabore et recommande plusieurs types de valeurs de référence dans l'air fondées sur des critères exclusivement sanitaires, permettant de caractériser le lien entre une exposition aérienne à une substance chimique et l'occurrence d'un effet néfaste observé. Ces valeurs 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 cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)). Ces dispositions sont complétées par l'arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles (publié au journal officiel du 17 décembre 2009).

Pour faire face à l'enjeu sanitaire que représente la qualité de l'air intérieur et apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion de ce risque, l'Anses s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) en France. Les VGAI proposées par l'Anses constituent le socle initial du 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 enfants⁴. Les mesures de polluants seront en particulier mises en regard des valeurs-guides pour l'air intérieur et de valeurs déclenchant des investigations complémentaires.

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

1.2 Objet de la saisine

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

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le SCOEL⁵ ou le RAC⁶), 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 le SCOEL ou le RAC, 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) 2019/130 du Parlement et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 6 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes.

Parmi ces 6 agents, le trichloroéthylène a fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP (Anses, 2017a). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesure de ce composé n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

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 suivantes :

- 4,4'-méthylènedianiline (VLEP-8h de 0,08 mg.m⁻³)

⁴ Comme prévu par le décret 2011-1728 du 2 décembre 2011 et le décret n° 2015-1000 du 17 août 2015

⁵ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

⁶ RAC : Committee for Risk Assessment

- épichlorhydrine (VLEP-8h de 1,9 mg.m⁻³)
- dibromure d'éthylène (VLEP-8h de 0,1 ppm soit 0,8 mg.m⁻³)
- dichlorure d'éthylène (VLEP-8h de 2 ppm soit 8,2 mg.m⁻³)
- émissions d'échappement de moteurs diesel (VLEP-8h de 0,05 mg.m⁻³ mesurée en carbone élémentaire).

1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisé (CES) « valeurs sanitaires de référence » (CES VSR) l'instruction de cette saisine. L'Agence a également mandaté le groupe de travail « Métrologie » pour cette instruction.

Les travaux d'expertise du groupe de travail ont été soumis régulièrement au CES VSR tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques.

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

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, 2017b et 2020) selon le principe général rappelé sur la figure suivante.

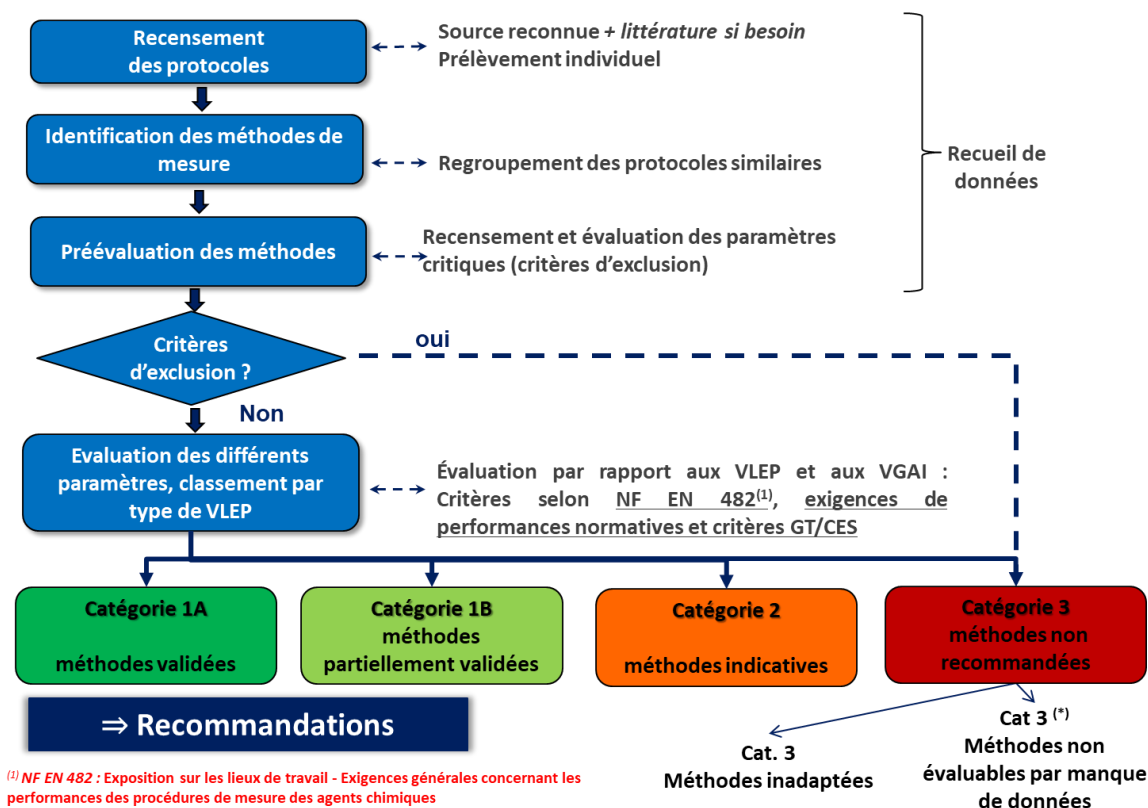


Figure 1 : Principe général (Anses, 2020)

La méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure ayant fait l'objet d'une mise à jour en 2020⁷, 2 substances ont été évaluées en suivant les critères méthodologiques établis en 2017 (Anses, 2017b), à savoir l'épichlorhydrine et le dibromure d'éthylène, et 3 substances selon la méthodologie révisée, à savoir la 4,4'-méthylènedianiline, le dichlorure d'éthylène et les émissions d'échappement de moteurs diesel.

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, 2017b et 2020).

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

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

Périmètre des travaux :

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

⁷ La méthodologie a essentiellement été complétée par des critères d'évaluation pour les substances sous forme d'aérosol ou de substance en phase mixte.

1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.

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

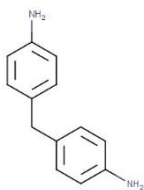
Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

2 4,4'-Méthylènedianiline (MDA)

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

Tableau 3 : Identification de la MDA

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	4,4'- Diaminodiphénylméthane	ECHA
Synonymes :	4,4'-Méthylènedianiline, MDA, 4-[(4-aminophenyl)methyl]aniline	-
N° CAS :	101-77-9	-
N° CE (EINECS ou ELINCS)	202-974-4	-
Formule brute :	C ₁₃ H ₁₄ N ₂	-
Formule semi-développée :	NH ₂ -C ₆ H ₄ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -NH ₂	-
Formule développée		-
Famille chimique	Amine aromatique	-
Echa : https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.705 , consulté le 16/12/2019		

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la MDA




Propriétés physico-chimiques		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Solide, cristaux ou flocons incolores à jaune pâle, s'assombrissant au contact de l'air, d'odeur légèrement aminée	HSDB INRS, 2017
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹) :	198,26	HSDB,
Point d'ébullition (°C) :	398°C	HSDB INRS, 2017
Point de fusion (°C) :	92,5°C	HSDB
Densité vapeur (air=1)	6,8	INRS, 2017
Densité relative (eau=1) :	1,07	HSDB
Tension de vapeur (Pa) :	2,87 x 10 ⁻⁸ à 20 °C	INRS, 2017
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Dans l'eau : 1 Dans le benzène : 90	HSDB
Coefficient de partage n-octanol/eau (Log ₁₀ K _{ow})	1,59	HSDB
Principales impuretés	2,4-diaminodiphenylméthane jusqu'à 3%	HSDB
HSDB : https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/2541#section=Chemical-Physical-Properties , accédé le 2 avril 2020		

2.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance peut provoquer le cancer, présente une toxicité spécifique sur certains organes cibles (exposition unique ou répétée) ; elle peut être à l'origine de malformations génétiques, provoquer une réaction allergique cutanée et est toxique pour les organismes aquatiques.

Tableau 5 : Classification de la MDA

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Cancérogène Cat 1B	H350 - Peut provoquer le cancer	Danger	  
	Mutagène Cat 2	H341 - Susceptible d'induire des anomalies génétiques		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles. Exposition unique. Cat 1	H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles. Exposition répétée. Cat 2	H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		
	Sensibilisation cutanée Cat 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
Dangers chroniques pour le milieu aquatique Cat 2	H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme			

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.705> consulté le 16/12/2019)

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

Le 4,4'-diaminodiphénylméthane est inscrit sur la liste des substances soumises à autorisation (annexe XIV) et fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an.

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.705>, consulté le 16/12/2019)

2.3 Utilisations et situations d'exposition

2.3.1 Production / distribution / importation

Le 4,4'-diaminodiphénylméthane est obtenu par une réaction de substitution électrophile de l'aniline et son alkylation par le formaldéhyde (Méthanal) qui conduit au précurseur du 4,4'-méthylènediisocyanate (4,4'-MDI), point de départ de la préparation de polyuréthanes.

2.3.2 Usages / secteurs d'activité

Le 4,4'-diaminodiphénylméthane est essentiellement utilisé comme :

- intermédiaire dans la fabrication du diisocyanate de diphénylméthane (MDI) et de ses polymères ;
- durcisseur et agent de vulcanisation pour résines époxydiques et pour élastomères uréthanes...

Il peut également dans une moindre mesure être utilisé comme :

- intermédiaire dans la fabrication de polymères haute performance ;
- matière première pour la fabrication de colorants ;
- inhibiteur de corrosion (INRS, 2017).

2.3.3 Situations d'exposition professionnelle

L'exposition professionnelle à la MDA est principalement liée à la mise en œuvre de résines époxydiques que ce soit pour la fabrication d'éléments composites dans l'industrie aéronautique (pales d'hélicoptère par exemple) ou lors de l'application de revêtements : peintures, mastics...

2.3.4 Données de concentration dans l'air des lieux de travail

La base Biotox de l'INRS indique que, dans une étude menée chez des travailleurs de l'industrie aéronautique, la moyenne des niveaux d'exposition à la MDA n'excédait pas $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Dans une étude menée en Allemagne, lors de la fabrication de pales d'hélicoptère, la mesure des concentrations en MDA a toujours fourni des niveaux de concentration dans l'air égaux ou inférieurs à la limite de quantification de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Néanmoins, la MDA a été détectée dans 89% de tous les échantillons d'urine post-quart de travail et la concentration médiane était de $4,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Les concentrations de MDA dans l'urine étaient 20 fois plus élevées que prévu d'après les données de la surveillance atmosphérique uniquement (Weiss *et al.* 2011).

2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

2.4.1 VLEP françaises

Aucune VLEP n'est actuellement établie concernant la MDA.

2.4.2 VLEP établies dans la directive 2019/130

La directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante :

- VLEP-8h = $0,08 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$
- VLCT-15min = non établie.

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

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 4,4'-diaminodiphénylméthane dans l'air des lieux de travail recensés. 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 du 4,4'-diaminodiphénylméthane dans l'air intérieur ou dans l'air ambiant n'a été recensée.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de la MDA dans l'air des lieux de travail

Méthode						Références
N°	Description	support	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	
1	Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) ac. sulfurique Extraction éluant Analyse par HPLC/UV	2 filtres en fibres de quartz imprégné acide sulfurique	cassette 37 mm fermée (CFC)	Éluant (acétonitrile/acide sulfurique/eau)	HPLC/UV	INRS MétroPol M-112
		Filtre en fibres de verre imprégné acide sulfurique	GSP	Extraction eau Filtration (seringue PTFE)		DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC
		IOM ou équivalent selon MDHS 14	NaOH 0,14M dans méthanol (40/60)	HSE MDHS 75/2		
2	Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) ac. sulfurique Extraction éluant Analyse HPLC/UV et électrochimie	Filtre en fibres de verre imprégné acide sulfurique	cassette 37 mm ouverte	0.1 N KOH dans méthanol	HPLC/UV et électrochimie	NIOSH 5029
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné ac. sulfurique Extraction eau Analyse par GC/ECD	2 filtres en fibres de verre imprégné acide sulfurique	CFC	eau	GC/ECD	OSHA ORG-57
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné ac. sulfurique Extraction Dérivation Analyse par spectrophotométrie	Filtre en fibres de verre imprégné acide sulfurique	GSP	Extraction: acide chlorhydrique + nitrite de sodium + acide amidosulfurique Dérivation : solution agent de couplage (solution aqueuse de dichlorhydrate de N-(naphtyl-1)éthylènediamine) + HCl + éthanol	Spectrophotométrie	DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-PHOT

Lors du recensement des méthodes de mesures, le protocole DGUV Information 213-539-01 : Phot (DGUV ZH 1/120.39 E- silicagel1 Phot et 2-PHOT) décrivant une méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif au travers d'un tube de gel de silice imprégné d'acide

sulfurique, une désorption solvant puis une analyse par spectrophométrie a été retiré par la DGUV (DGUV, 2015). De ce fait, les données de ce protocole n'ont pas été évaluées et ne sont pas présentées dans la suite du rapport.

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

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

Tableau 7 : Classement des méthodes de mesure de la MDA dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h		
			prélèvement	analyse	Méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) ac. sulfurique CFC, GSP ou IOM Analyse HPLC/UV	INRS MétroPol M-112	3	2	3
		DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC	2		2
		HSE MDHS 75/2	2	3(*)	3(*)
2	Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) ac. sulfurique- OFC Analyse par HPLC/UV et électrochimie	NIOSH 5029	3	3(*)	3
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné ac. sulfurique CFC Analyse par GC/ECD	OSHA ORG 57	3	3	3
4	Prélèvement actif sur filtre GSP imprégné ac. sulfurique Spectrophotométrie visible	DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-PHOT	2	3	3

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 0,008- 0,16 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire)

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

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.

Le graphique ci-dessous présente les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h fixée par l'Union Européenne.

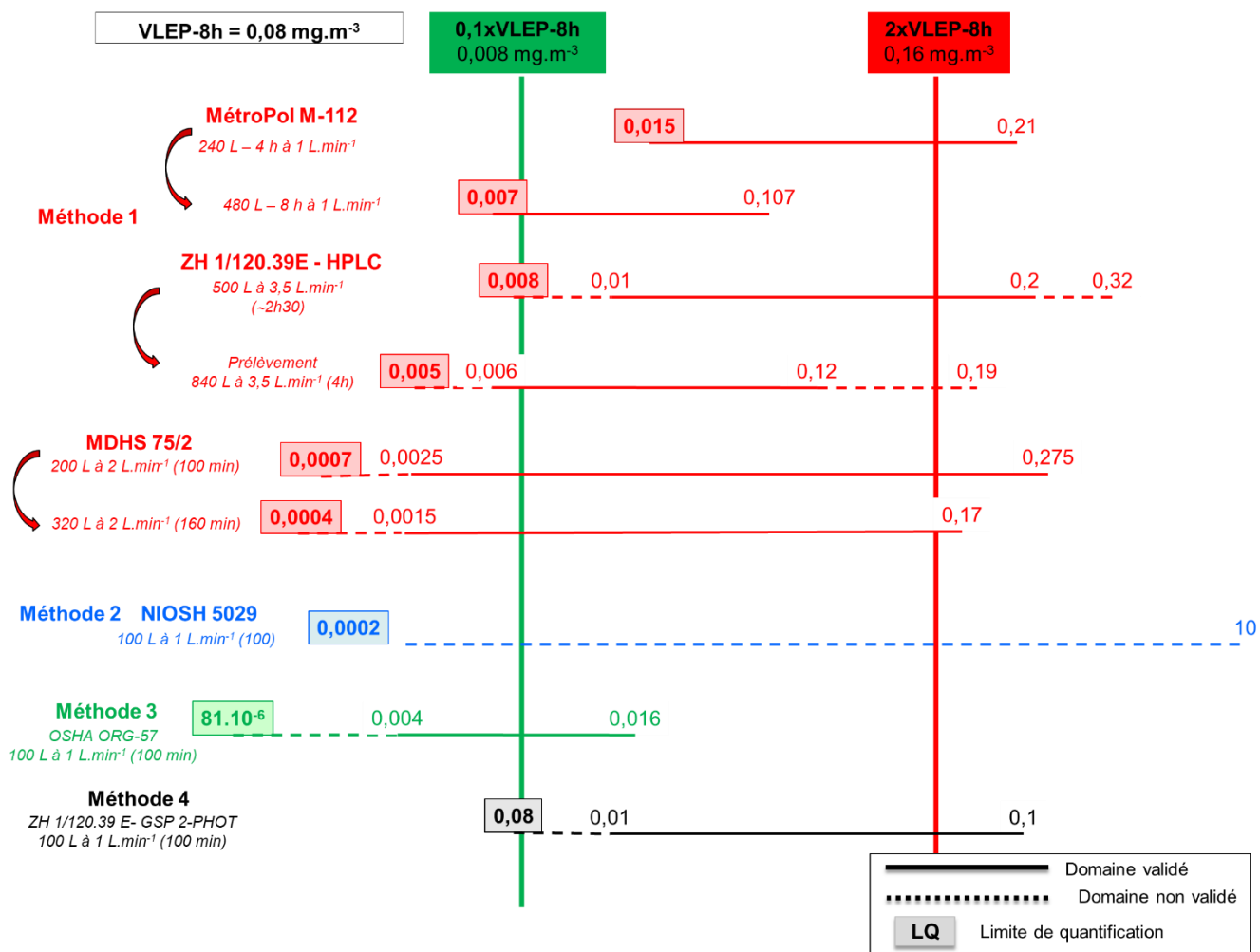


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes de mesure de la MDA comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8 h

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) (Anses, 2020b) 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 est préconisé dans les méthodes 1 et 4 et l'IOM dans la méthode 1 (Cf. Tableau 6 et Tableau 7). La cassette fermée 37 mm (CFC) préconisée dans la méthode 1 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. La cassette ouverte 37 mm n'est pas un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable.

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.

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(s) imprégné(s) d'acide sulfurique et contenu(s) dans un dispositif de prélèvement de type CFC ou GSP. L'analyse est réalisée, après extraction avec une solution spécifique, par HPLC avec détection UV

Cette méthode est décrite dans 3 protocoles : INRS Métropol M112 (INRS), DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC et HSE MDHS 75/2.

L'aérosol de MDA est piégé sur des filtres imprégnés d'acide sulfurique afin de le stabiliser sous forme de sulfate :

- dans le cas du protocole M-112, deux filtres en microfibres de quartz (haute pureté) sont imprégnés avec 500 µL de solution d'acide sulfurique 1,5M puis séchés à l'étuve à 50°C pendant 3 heures. Les deux filtres sont disposés, en amont d'un tampon en cellulose, dans une cassette fermée (CFC) de diamètre 37mm ;
- dans le protocole ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC, un filtre en fibres de verre, préparé par immersion dans une solution d'acide sulfurique 0,5 mol/L et suivi d'un séchage à 40°C, est disposé dans un système conique de prélèvement d'aérosols (GSP) ;
- dans le protocole HSE MDHS 75/2, un filtre en fibres de verre est imprégné de 0,20 mL d'acide sulfurique 0,135M puis séché à température ambiante ou dans un four à 100 °C pendant la nuit. Le filtre imprégné est disposé dans un IOM ou dispositif de prélèvement de la fraction inhalable équivalent.

Le prélèvement est effectué à un débit de 1 L.min⁻¹ (M-112), de 3,5 L.min⁻¹ (ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC) ou 2 L.min⁻¹ (MDHS 75/2).

Après prélèvement, les filtres sont désorbés soit avec 10 mL d'acétonitrile additionné d'une goutte d'acide sulfurique (M-112), 4 mL d'eau distillée et un passage aux ultras sons (ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC) ou 2 mL de NaOH dans le méthanol (MDHS 75/2).

L'analyse est effectuée par HPLC avec une colonne en phase inverse C18 couplée à un détecteur UV avec une longueur d'onde de 210 nm (M112) ou de 240 nm (ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC).

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

Dans le cadre du protocole INRS MétroPol M112, le prélèvement est effectué à l'aide d'une cassette fermée. Ce dispositif n'est pas recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable (Anses, 2020b) et est alors classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.

Dans le cadre du protocole ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC et du protocole MDHS 75/2, le prélèvement est effectué respectivement à l'aide d'un GSP et d'un IOM, dispositifs considérés comme indicatifs de la fraction inhalable (Anses, 2020b). Ces dispositifs de prélèvement sont donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable.

2.5.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Domaine de validation :

- M-112 : Le domaine de validation couvre 0,015 à 0,21 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé, soit 0,19 à 2,6 fois la VLEP-8h du MDA ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : Le domaine de validation couvre 0,01 à 0,2 mg.m⁻³ pour 500 L d'air prélevé, soit de 0,125 à 2,5 fois la VLEP-8h du MDA ;
- MDHS 75/2 : la méthode est applicable sur la gamme 50 à 5500 µg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé, ce qui permet de couvrir 2,5 à 275 µg.m⁻³ pour 200 L d'air prélevé (volume maximal recommandé). Ce domaine d'applicabilité est donné de manière générale pour les amines aromatiques dont la MDA. Aucun essai spécifique à la MDA n'est rapporté.

Capacité / volume de claquage :

- M-112 : Le protocole ne mentionne pas de capacité de piégeage ou de volume de claquage. La quantité de MDA sur les filtres correspondant à la valeur haute du domaine de validation est de 51,2 µg, soit une concentration atmosphérique de 0,213 mg.m⁻³ (2,7*VLEP-8h) pour un prélèvement de 4 h à 1 L.min⁻¹;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : Le protocole ne mentionne pas de capacité de piégeage ou de volume de claquage. La valeur haute du domaine de validation correspond à 0,2 mg.m⁻³ pour 500 L d'air prélevé (2,5*VLEP-8h), soit une capacité de 100 µg de MDA sur le support. La limite haute de la gamme de calibration du protocole correspond à 0,32 mg.m⁻³ pour 500 L d'air prélevé ;
- MDHS 75/2 : Le protocole ne mentionne pas de capacité de piégeage ni de volume de claquage. La limite haute du domaine d'application correspond à 55 µg de MDA sur le filtre.

Limite de détection :

- M-112 : La limite de détection analytique est de 0,5 µg/filtre, soit 0,002 mg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevé soit 0,025*VLEP-8h ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : La limite de détection n'est pas précisée dans le protocole. Elle peut être estimée à partir de la limite de quantification, soit 0,002 mg.m⁻³ pour 500 L d'air prélevé (0,008/3,3), soit 0,025*VLEP-8h, ce qui correspond à 1,27 µg sur le support ;
- MDHS 75/2 : La limite de détection est de 0,004 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé, soit 0,05*VLEP-8h ce qui correspond à 0,04 µg de MDA sur le filtre.

Limite de quantification :

- M-112 : La limite de quantification analytique est de 3,5 µg sur le filtre, soit 0,015 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 240 L d'air (0,18*VLEP-8h) ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : La limite de quantification est de 0,008 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 525 L d'air, soit 4,2 µg sur le support (0,1*VLEP-8h) ;
- MDHS 75/2 : La limite de quantification estimée à partir de la limite de détection est de 0,13 µg de MDA sur le filtre. Pour un prélèvement de 200 L d'air, cela correspond à 0,00066 mg.m⁻³ (< 0,1*VLEP-8h).

Domaine de mesure accessible :

Les domaines de mesure des différents protocoles sont fournis pour des durées de prélèvement inférieures à 8 heures (4 h pour le protocole M112, environ 2,5h (142 min) pour le protocole ZH

1/120.39 E- GSP 2-HPLC, et 100 min pour le protocole MDHS 75/2). Dans ces conditions, le protocole M112 ne permet pas d'atteindre $0,1 \times \text{VLEP-8h}$ ($\text{LQ} = 0,015 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 240 L d'air) et les protocoles ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC et MDHS 75/2 permettent de couvrir le domaine $0,1$ à $2 \times \text{VLEP-8h}$.

Les filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique sont hydrophiles et, en fonction de l'humidité dans l'atmosphère, vont se charger d'eau. En prélevant des volumes plus importants que ceux indiqués, il y aura un risque de saturation du filtre en eau si l'atmosphère est humide avec entraînement de l'acide et des sels dissous sur les parois du dispositif de prélèvement après le filtre, voire dans la pompe. Dans ce contexte, le calcul d'un domaine de mesure accessible en fonction de la capacité de piégeage et en augmentant le volume d'air prélevé n'est pas opportun. Il n'est donc pas possible de prolonger la durée de prélèvement préconisée par ces protocoles sans validation préalable.

ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : le protocole mentionne que la méthode a été vérifiée jusqu'à un volume d'air de 525 L, ce qui correspond à 2h30 de prélèvement. En considérant ce volume d'air prélevé, la limite haute du domaine de validation ($100 \mu\text{g}$) et la limite de quantification ($4,2 \mu\text{g}$), le domaine de mesure accessible est le suivant : $0,008 \text{ mg.m}^{-3}$ à $0,19 \text{ mg.m}^{-3}$ et couvre $0,1$ à $2 \times \text{VLEP-8h}$.

Efficacité d'extraction :

- M-112 : non précisée ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : non précisée ;
- MDHS 75/2 : non renseignée.

Taux de récupération :

- M-112, taux de récupération en 3 points pour un prélèvement de 240 L :
 - $3,5 \mu\text{g}$: $0,015 \text{ mg.m}^{-3}$
 - $26,7 \mu\text{g}$: $0,11 \text{ mg.m}^{-3}$
 - $51,2 \mu\text{g}$: $0,21 \text{ mg.m}^{-3}$
 - les Kt varient de 95 à 99 % avec un coefficient de variation de 1,5 à 2,2%
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC, taux de récupération en 3 points pour un prélèvement d'air ambiant de 500 L (balayage) :
 - $0,01 \text{ mg.m}^{-3}$
 - $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$
 - $0,2 \text{ mg.m}^{-3}$
 - le Kt moyen observé sur une série de 6 filtres par niveau de concentration est supérieur à 87 %.
- MDHS 75/2 : non renseigné.

Linéarité du détecteur :

- M-112, la linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à $75 \mu\text{g}$ de MDA piégée sur le filtre, ce qui correspond à une concentration de $0,3 \text{ mg.m}^{-3}$ pour un prélèvement de 240 L ;

- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC, la linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à 160 µg de MDA piégée sur le filtre, ce qui correspond à une concentration de 0,32 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 500 L ;
- MDHS 75/2, la procédure de calibration et de détermination de droite d'étalonnage est décrite.

Conditions environnementales :

- M-112 : non renseignées ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : non renseignées. Le protocole mentionne que la méthode permet de mesurer conjointement avec la MDA, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane, l'o-toluidine et l'aniline ;
- MDHS 75/2 : les diisocyanates de méthylène diphenyle (MDI, n° CAS 101-68-8) s'hydrolysent en MDA sur les filtres imprégnés, ce qui peut conduire à une interférence positive. Des mesures parallèles des isocyanates seront nécessaires pour déterminer l'ampleur de l'interférence.

Conservation des échantillons :

- M-112, étude menée sur 8 jours à 22°C ou à 4°C et trois niveaux de concentration, les valeurs de Kc variaient de 97 à 100%, coefficients de variation de 3,6% maxi (à 22°C) et de 3,2% à 4°C ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC, étude menée sur 21 jours à température ambiante et trois niveaux de concentration, le taux de récupération moyen est supérieur à 80% ;
- MDHS 75/2, les filtres sont stables 1 semaine si conservés dans des récipients scellés. La température de conservation n'est pas renseignée. Les essais ne sont pas décrits, les coefficients de récupération ne sont pas précisés.

Spécificité de la méthode :

- M-112, la séparation chromatographique est censée assurer une détection spécifique du MDA. Aucune source d'interférence mentionnée.
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC, la séparation chromatographique est censée assurer une détection spécifique du MDA. Interférence signalée du MDI qui va se transformer en MDA et d'autres isocyanates (consommation du réactif) lors du prélèvement.
- MDHS 75/2 : la séparation chromatographique est censée assurer une détection spécifique du MDA. Aucune source d'interférence mentionnée.

Incertitudes :

- M-112 : l'incertitude élargie n'est pas mentionnée. Les coefficients de variation sur le domaine de validation varient de 1,5 à 2,2% ;
- ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC : l'incertitude élargie n'est pas mentionnée. L'écart type relatif sur la gamme de mesure varie de 0,9% à 4,9% (spiking à 3 niveaux et pompage de 500 L d'air ambiant) ;
- MDHS 75/2 : l'incertitude globale est inférieure à 25% (aucun détail n'est mentionné sur la détermination).

La méthode d'analyse présente, au travers des protocoles DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-

HPLC, MDHS 75/2 et INRS M112, des données de validation partielles.

Dans les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC, –à savoir un prélèvement de 500 L d'air–, il est possible de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h. Toutefois, les seules données d'incertitudes disponibles correspondent à des coefficients de variation.

Les conditions du protocole INRS MétroPol M112 ne permettent pas de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h et les incertitudes élargies ne sont pas mentionnées.

Le protocole HSE MDHS 75/2 permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h sous réserve d'effectuer un prélèvement de 200 L d'air. Toutefois aucune donnée spécifique à la MDA, hormis une limite de détection n'est mentionnée.

Aucun des protocoles ne mentionne des données relatives à l'efficacité de rétention, ni à l'efficacité d'extraction; seuls les protocoles INRS MétroPol M112 et DGUV mentionnent un taux de récupération après stockage.

En conséquence, la méthode d'analyse est classée en catégorie 2 sous réserve de mettre en œuvre les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC.

2.5.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu que :

- dans les conditions du protocole INRS MétroPol M112 (prélèvement en cassette fermée, extraction acétonitrile et analyse par HPLC), le dispositif de prélèvement est classé en catégorie 3;
- dans les conditions du protocole ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC (prélèvement à l'aide d'un GSP, extraction eau et analyse par HPLC/UV) et du protocole MDHS 75/2 (prélèvement à l'aide d'un IOM, extraction NaOH/méthanol et analyse par HPLC/UV), le dispositif de prélèvement est classé en catégorie 2 ;
- la méthode d'analyse est classée en catégorie 2, sous réserve de mettre en œuvre les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC ;

la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique, une extraction avec une solution spécifique puis une analyse par HPLC avec détection UV est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, sous réserve de mettre en œuvre les conditions du protocole ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC et d'effectuer 3 prélèvements successifs de 2h30.

2.5.2.2 Méthode 2 : prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette ouverte– extraction KOH – analyse par HPLC avec détection UV et électrochimie

Cette méthode est décrite dans le protocole NIOSH 5029. Elle consiste à réaliser un prélèvement sur filtre imprégné d'acide sulfurique contenu dans une cassette ouverte de diamètre 37 mm. L'analyse est ensuite effectuée par HPLC avec un couplage à deux détecteurs en série : détecteurs UV et électrochimique. La plage de mesure est comprise 0,0002 et 10 mg.m⁻³ pour un échantillon d'air de 100 L (soit une durée de prélèvement de 100 minutes à 1 L.min⁻¹).

2.5.2.2.1 Evaluation de la méthode de prélèvement

Le dispositif de prélèvement utilisé, à savoir une cassette ouverte de 37mm, ne permet pas de caractériser la fraction d'aérosol prélevée en référence 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.

2.5.2.2.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

La méthode est spécifique à la MDA et l'utilisation de détecteurs UV et électrochimiques en série donne une plus grande fiabilité à l'analyse et permet une large plage de mesure.

Le protocole présente des données relatives aux limites de détection ainsi qu'à des taux de récupération.

Toutefois, aucune donnée d'incertitude de mesure n'est disponible. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3.

2.5.2.2.3 *Classement de la méthode de mesure*

La méthode de prélèvement ne permettant pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol et les données d'incertitudes n'étant pas disponibles, la méthode de mesure est classée en catégorie 3.

2.5.2.3 Méthode 3 : prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette fermée – extraction eau – dérivation HFAA – analyse par GC/ECD

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA-ORG 57. Elle consiste à réaliser un prélèvement sur deux filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique et contenus dans une cassette fermée de diamètre 37 mm. Après prélèvement, les filtres sont transférés dans de l'eau déionisée. Le sulfate de MDA est dérivé avec une solution d'acide heptafluorobutyrique anhydre. L'analyse est ensuite effectuée par GC avec couplage à un détecteur à capture d'électrons.

La plage de mesure est comprise entre 0,000081 et 0,0162 mg.m⁻³ pour un échantillon d'air de 100 L (soit une durée de prélèvement de 100 minutes à 1 L.min⁻¹).

2.5.2.3.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement*

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 (Anses, 2020b). Ce dispositif de prélèvement est alors 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*

La méthode d'analyse est parfaitement détaillée et a fait l'objet d'études de validation : conservation; linéarité ; spécificité...

Cependant, l'ensemble des données de validation ont été obtenues sur la gamme de 0,008 à 16,2 µg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé, soit de 0,0001 à 0,2 fois la VLEP-8h. Aucune information complémentaire permettant d'estimer la capacité maximale du support imprégné ou d'étendre le domaine de mesure accessible n'est disponible.

De ce fait, la méthode d'analyse est classée en catégorie 3.

La méthode d'analyse est parfaitement détaillée et les données essentielles de validation sont présentées dans le protocole OSHA ORG-57.

Cette méthode est très sensible et a été validée sur un domaine de concentration très bas : 0,001 à 0,2 fois la VLEP-8h et pour des prélèvements d'une durée de 100 min. Aucune information complémentaire permettant d'estimer la capacité maximale du support imprégné ou d'étendre le domaine de mesure n'est disponible.

Conformément à la méthodologie, cette méthode d'analyse est classée en catégorie 3.

A noter que cette méthode d'analyse est parfaitement adaptée pour mesurer les niveaux très faibles de concentration pouvant être rencontrés dans l'air des lieux de travail (cf. § 2.3.4).

2.5.2.3.3 Classement de la méthode de mesure

La méthode de prélèvement ne permettant pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol et la méthode d'analyse étant validée sur une gamme de concentration très faible ne couvrant pas le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, la méthode de mesure est classée en catégorie 3.

2.5.2.4 Méthode 4 : prélèvement actif sur filtre imprégné dans GSP, élution, analyse par spectrophotométrie visible

Cette méthode est décrite dans le protocole ZH 1/120.39E. Elle consiste à réaliser un prélèvement sur un filtre en fibres de verre également imprégné d'acide sulfurique contenu dans un support de type GSP à un débit de 3,5 L.min⁻¹ pendant 2,5 h.

Le 4,4'-diaminodiphénylméthane adsorbé est élué et, après diazotation et couplage avec dichlorhydrate de N- (1-naphtyle) éthylenediamine, il est converti en un colorant azo bleu-violet. La détermination analytique est effectuée par photométrie en cuvette de 1 cm de trajet optique et une longueur d'onde de 590 nm.

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

La méthode de prélèvement mettant en œuvre un préleveur GSP est indicative de la fraction inhalable (Anses, 2020b) et est donc classée en catégorie 2.

2.5.2.4.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

La méthode d'analyse n'est pas spécifique de la MDA car les phénols, amines et isocyanates aromatiques vont répondre de la même manière et interférer. De ce fait, la méthode d'analyse est classée en catégorie 3.

2.5.2.4.3 *Classement de la méthode de mesure*

La méthode de prélèvement permettant de prélever une fraction indicative de la fraction inhalable de l'aérosol, sous réserve de mettre en œuvre un préleveur GSP, et la méthode d'analyse n'étant pas spécifique de la MDA, la méthode de mesure est classée en catégorie 3.

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

Aucune méthode de mesure du 4,4'-diaminodiphénylméthane dans l'air intérieur ou dans l'air ambiant n'a été recensée.

2.6 Conclusions et recommandations

Quatre méthodes ont été recensées pour mesurer l'exposition à la MDA :

- méthode 1 : prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC, d'un GSP ou d'un IOM - Analyse HPLC/UV (protocoles INRS M112, DGUV ZH 130.29 E- GSP 2HPLC, HSE MDHS 75/2) ;
- méthode 2 : prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique à l'aide d'une cassette ouverte - Analyse par HPLC/UV et électrochimie (protocole NIOSH 5029) ;
- méthode 3 : prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'une CFC - Analyse par GC/ECD (protocole OSHA ORg-57)
- méthode 4 : prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'un GSP – Analyse par spectrophotométrie visible (protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP2-PHOT)

D'une manière générale, ces méthodes consistent à réaliser un prélèvement sur filtre imprégné d'acide sulfurique, contenu dans un support de type CFC, cassette ouverte, GSP ou IOM, afin de stabiliser la MDA sous forme de sulfate (méthodes 1 à 4). L'extraction doit être réalisée immédiatement après le prélèvement et avant transport de l'échantillon.

La technique d'analyse privilégiée est l'HPLC avec détection UV du sulfate de MDA sans dérivation (méthodes 1 et 2). La méthode 2 propose également une détection en série avec un détecteur électrochimique afin d'améliorer la limite de quantification.

La méthode 3 consiste à réaliser préalablement une dérivation avec l'acide heptafluorobutyrique anhydre (HFAA) suivie d'une quantification par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électrons (CG/ECD). Il est à noter que cette méthode permet de mesurer des niveaux d'exposition très faibles (81 ng.m^{-3}) mais elle n'a pas été validée pour des expositions de 2 fois la VLEP-8h ($0,16 \text{ mg.m}^{-3}$).

Pour la méthode 4, la quantification est effectuée par colorimétrie après dérivation afin de former un complexe diazoïque. Cette méthode n'est pas spécifique et prend en compte de manière globale le MDA mais également les amines aliphatiques primaires, les isocyanates aromatiques et les phénols, composés qui peuvent être aussi présents lors de la mise en œuvre de MDA.

L'évaluation des méthodes aux fins de mesurer l'exposition au MDA a été menée en considérant pour les différents protocoles recensés :

- la capacité du dispositif de prélèvement à capter la fraction inhalable de l'aérosol (Anses, 2020a) ;
- les performances de la technique d'analyse (domaine d'application) ;
- les données de validation disponibles en comparaison aux exigences de la norme NF EN 482.

Cette analyse a conduit à classer en catégorie 3 (méthodes non recommandées), les méthodes 2 et 3 principalement en raison de leur incapacité à prélever un aérosol représentatif de la fraction inhalable.

La méthode 4 est également classée en catégorie 3, compte tenu du manque de spécificité de la méthode colorimétrique en raison des interférences.

En conclusion, le CES recommande la méthode 1, classée en catégorie 2 (méthode indicative, Tableau 9), pour effectuer les contrôles d'exposition à la MDA, sous réserve de mettre en œuvre les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC et d'effectuer 3 prélèvements

successifs de 2h30 à l'aide d'un préleveur de la fraction inhalable GSP au débit de 3,5 L.min⁻¹, puis une extraction à l'eau, et une analyse par HPLC/UV ;

Le CES recommande également de développer une méthode de prélèvement qui permettrait de prélever la fraction inhalable, sachant que la détermination de concentrations très faibles ne semble pas poser problème au regard des performances de la technique d'analyse détaillée dans le protocole OSHA ORG-57 et qui serait plus adaptée aux niveaux d'exposition professionnelle rapportés dans la littérature (Weiss et al. 2011).

Tableau 8 : Méthode recommandée pour la mesure à la MDA dans l'air des lieux de travail

Méthode				Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h		
N°	Principe	Dispositif de prélèvement	Extraction		prélèvement	analyse	Evaluation globale
1	Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) ac. sulfurique Extraction solvant Analyse HPLC/UV	GSP	Eau	DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC	2	2	2

2.7 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.

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 – Rapport d'expertise collective – Mars 2020 – rapport soumis à consultation publique

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

INRS (2017) – Fiche toxicologique n°218 : 4,4'-diaminodiphénylméthane (http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_218-1/FicheTox_218.pdf, accédé le 16/12/2019)

Weiss, T., H. Schuster, J. Muller, K. H. Schaller, H. Drexler, J. Angerer, and H. U. Kafferlein. 2011. "Dermal uptake and excretion of 4,4'-methylenedianiline during rotor blade production in helicopter industry--an intervention study." *Ann Occup Hyg* 55 (8):886-92. doi: 10.1093/annhyg/mer051.

Protocoles de mesure : (Date du recensement : septembre 2018, mis à jour mars 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.

HSE MDHS 75/2 (2014), 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, 7 p (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs75-2.pdf>, accédé le 27/03/2020).

INRS MétroPol M-112 (2016) - 4,4-méthylènedianiline. (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_112, accédé le 25/09/2018).

NIOSH 5029 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 4,4'-Methylenedianiline. Method 5029, issue 2, dated 15 August 1994. (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5029.pdf>, accédé le 25/09/2018).

OSHA Org-57 : (January 1986, updated July 1989) OSHA Sampling and analytical methods – 4,4'-Methylenedianiline (MDA). (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org057/org057.html>, accédé le 25/09/2018).

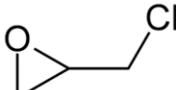
DGUV ZH 1-120.39^E. Methods for the determination of 4,4'-diaminodiphenylmethane (4,4'-methylenedianiline) issue November 1994. Published in in the series *Analyses of Hazardous Substances in Air*, Vol. 4 (1999) In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and). doi:[10.1002/3527600418.am10177e0004](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10177e0004), accédé le 25/09/2018.

3 Épichlorhydrine

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 9 : Identification de l'épichlorhydrine

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	1-Chloro-2,3-époxypropane	Fiche toxicologique INRS n°187 2009
Synonymes	Epichlorhydrine, Epichlorohydrin, Chlorométhyloxirane	
N° CAS	106-89-8	
N°CE (EINECS ou ELINCS)	203-439-8	
Formule brute	C ₃ H ₅ ClO	
Formule développée		
Famille chimique	époxyde	

Fiche toxicologique INRS FT187 : http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_187, consulté le 10/02/2019).

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques de l'épichlorhydrine


Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore, d'odeur qui rappelle celle du trichlorométhane et de l'oxyde de diéthyle	HSDB INRS
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	92,53	
Point d'ébullition (°C)	115-117	
Point de fusion (°C)	-57	
Densité vapeur (air=1)	3,19	
Densité relative (eau=1)	1,2 à 25°C	
Tension de vapeur	17 kPa à 20°C.	
Solubilité (g.L ⁻¹)	6,59.10 ⁴ mg.L ⁻¹ à 25°C dans l'eau Miscible dans la plupart des solvants organiques	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 3,85 mg.m ⁻³	
HSDB : http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+39 , consulté le 10/02/19) INRS : Fiche toxicologique INRS n°187 2009 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_187 , consulté le 10/02/2019)		

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 toxique par ingestion, par contact cutané et par inhalation, elle provoque de sévères brûlures de la peau et de graves irritations oculaires, peut causer une réaction allergique de la peau, peut causer le cancer et est classé comme liquide et vapeurs inflammables.

Tableau 11 : Classification de l'épichlorhydrine

CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Liquides inflammables, catégorie 3 Cancérogénicité, catégorie 1B Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3 Corrosion/irritation cutanée Catégorie 1B Sensibilisation cutanée catégorie 1	H226 – liquide et vapeurs inflammables H350 – Peut provoquer le cancer H331 – Toxique par inhalation H311 – Toxique par contact cutané H301 – Toxique en cas d'ingestion H314 – Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H317 – Peut causer des réactions cutanées allergiques	Danger	

(Source Echa <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/107704>, consulté le 10/02/2019)

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

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre 100 000 et 1 000 000 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances/-/disreg/substance/100.003.128>, consulté le 10/02/2019).

3.3 Utilisations et situations d'exposition

L'épichlorhydrine est une matière première principalement utilisée dans la fabrication de résines époxydiques ou phénoxydiques. Ce composé est également utilisé dans la fabrication de résines échangeuses d'ions ; de polyétherpolyols pour mousses de polyuréthane ignifuges ; d'alkylglycéréthersulfonates pour détergents ; d'élastomères ; de résines spéciales pour le traitement du papier et du glycérol et de ses dérivés.

(Source Fiche toxicologique INRS n°187 2009 (: http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_187, consulté le 10/02/2019) et HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+39>, consulté le 10/02/2019).

3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

3.4.1 VLEP françaises

L'épichlorhydrine dispose actuellement d'une VLCT-15 min indicative de 10 mg.m⁻³ (circulaire du ministère du travail du 19 juillet 1982).

3.4.2 VLEP établies dans la directive 2019/130

La directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante :

- VLEP-8h = 1,9 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie.

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

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 épichlorhydrine recensés dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur/air ambiant.

Tableau 12 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	NIOSH 1010 (1994) IRSST 223-2 (1995) BGI 505.8 (1983) ISO 16200-1 (2001) HSE MDHS 96 (2000) HSE MDHS 104 (2016) INSHT MTA/MA-032/A98 (1998) IFA 6585 (1994) DFG 1 (1982)	/
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	HSE MDHS 72 (1993) HSE MDHS 104 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2001)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
3	Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	HSE MDHS 88 (1997) NF ISO 16200-2 (2001)	/
4	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	HSE MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016) NF EN ISO 16017-2 (2003)	NF EN ISO 16017-2 (2003)

Parmi les méthodes recensées pour la mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail, les protocoles NF EN ISO 16017-1 et NF EN ISO 16017-2 s'appliquent également à l'air intérieur.

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 3.5.2.

Le Tableau 13 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure. 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 principales caractéristiques des méthodes de mesures dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 3.5.3.

Tableau 13 : Principe détaillé de la méthode de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Méthode			Référence
		Support	Désorption	Analyse	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	Tube de charbon actif (100/50 mg)	CS ₂	GC/FID, MS ou autre	NIOSH 1010 IRSST 223-2 BGI 505.8 ISO 16200-1 HSE MDHS 96 HSE MDHS 104 INSHT MTA/MA-032/A98
		Tube de Charbon actif (300/700 mg)			
		Tube de charbon actif (500 mg)	Acétone	GC/ECD	DFG 1
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	Tenax TA (200mg) Chromosorb 106 (300 mg)	Thermique	GC/FID, MS ou autre	HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-1
3	Prélèvement passif sur tube ou badge adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	Dräger ORSA-5 3M 3500/20 SKC 575-001 Assay technology	CS ₂	GC/FID, MS ou autre	HSE MDHS 88 NF ISO 16200-2
4	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	Tenax TA Chromosorb 106	Thermique	GC/FID, MS ou autre	HSE MDHS 80 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-2

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

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard de la VLEP établie dans la directive 2019/130.

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h proposée, les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : **0,19 – 3,8 mg.m⁻³** pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

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

Tableau 14 : Classement des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube Désorption solvant Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	Tube charbon actif (100/50 mg) Désorption CS ₂ GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	NIOSH 1010 BGI 505.8 IRSST 223-2 ISO 16200-1 HSE MDHS 96 HSE MDHS 104 INSHT MTA/MA-032/A98
		Tube charbon actif (300/700 mg) Désorption CS ₂ GC/FID	IFA 6585
		Tube charbon actif (0,5 g) Désorption acétone GCECD	DFG 1
2	Prélèvement actif sur tube Désorption thermique Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	Tube Tenax TA ou Chromosorb 106 Désorption Thermique GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	HSE MDHS 72 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-1
3	Prélèvement passif sur tube Désorption solvant Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	Support Dräger ORSA-5 ou 3M 3500/20 ouSKC 575-001 Désorption solvant GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	HSE MDHS 88 NF ISO 16200-2
4	Prélèvement passif sur tube Désorption thermique Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	Tube Tenax TA ou Chromosorb 106 Désorption Thermique GC/FID, MS ou autre détecteur sélectif	HSE MDHS 80 HSE MDHS 104 NF EN ISO 16017-2

(*) : méthode non évaluable en l'absence de données de validation

Le graphique ci-dessous présente le domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2019/130.

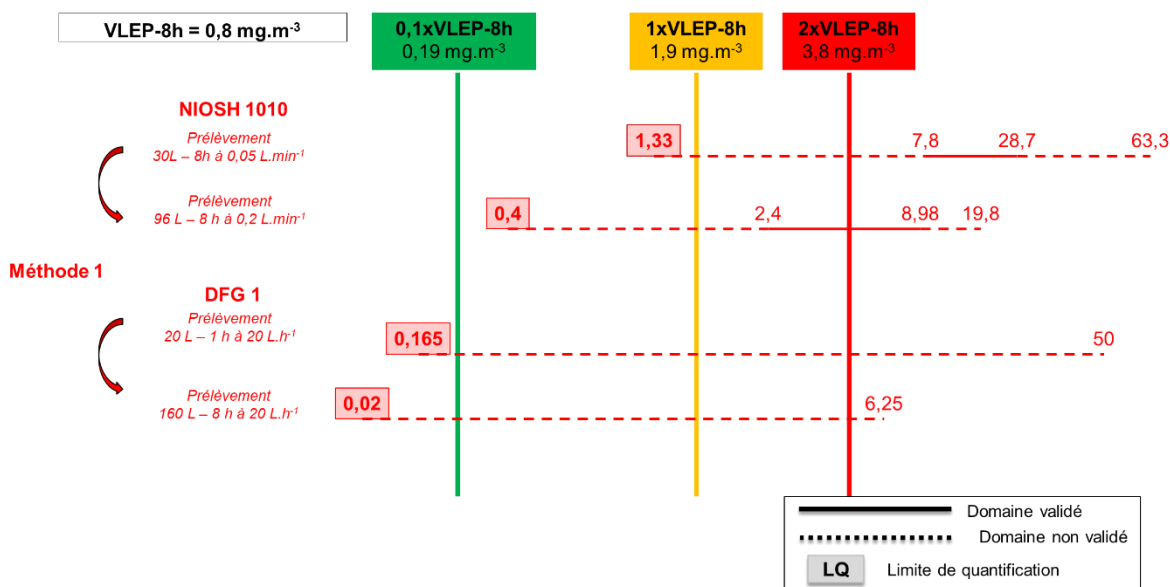


Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

3.5.2.1 Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID, MS ou autre

La méthode 1 est basée sur un prélèvement actif sur un tube de charbon actif suivi d'une désorption chimique puis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID), un spectromètre de masse ou tout autre détecteur sélectif.

Cette méthode est décrite au travers de 9 protocoles.

La norme ISO 16200-1 (2001), les protocoles HSE MDHS 96 (2000), HSE MDHS 104 (2016) et INSHT MTA/MA-032/A98 sont communs aux composés organiques volatils et ne présentent que peu ou pas d'information relative à l'épichlorhydrine. Le protocole HSE MDHS 96 ainsi que la norme ISO 16200-1 renvoient au protocole NIOSH 1010 (1994) qui est présenté dans la suite de ce rapport.

Le protocole IFA 6585 présente très peu de données de validation. Il préconise comme support de prélèvement un tube de charbon actif de grande capacité (300/700 mg de type Dräger B) avec une désorption avec du CS₂ puis une analyse par GC-FID. Ce protocole recommande un prélèvement de 8 heures à 4 L/heure (ou 2 heures à 20 L/heure) et permet d'obtenir une limite de quantification de 0,5 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 40 L. Les seules informations fournies sont un coefficient de variation mesuré pour un prélèvement de 40L à 0,6 et 59 mg.m⁻³, une efficacité de désorption (*überführungsrate*) de 67 ±5% et une durée de conservation des échantillons de 14 jours.

L'évaluation de la méthode détaillée ci-dessous repose sur l'analyse des données issues des protocoles NIOSH 1010, BGI 505.8, IRSST 223-2 et DFG 1. Trois de ces protocoles (NIOSH 1010, BGI 505.8, IRSST 223-2) consistent à réaliser un prélèvement sur un tube de charbon actif 100/50 mg suivi d'une désorption avec du CS₂ puis une analyse par GC-FID alors que le dernier protocole (DFG 1) se base sur un prélèvement réalisé sur un tube de charbon actif de 0,5 g suivi d'une désorption à l'acétone puis d'une analyse par GC-ECD.

Les conditions de prélèvement sont les suivantes :

- le protocole NIOSH 1010 propose une plage de débit de prélèvement comprise entre 0,01 et 0,2 L.min⁻¹ pour un volume compris entre 2 et 30 litres ;
- le protocole BGI 505.8 ne recommande pas de débit ou durée de prélèvement mais les données de validation ont été obtenues pour un volume de prélèvement de 10 L. Un prélèvement d'air sur 8 heures nécessiterait un débit de 0,02 L.min⁻¹ ;
- le protocole IRSST 223-2 recommande un débit maximum de 0,2 L.h⁻¹ pour un volume de prélèvement de 20L soit un prélèvement à 0,04 L.min⁻¹ sur 8 heures ;
- le protocole DFG 1 indique que le débit utilisé doit être compris entre 20 et 25 L.min⁻¹ et un volume de 20L. Soit un prélèvement à réaliser sur 1 heure.

Les deux protocoles NIOSH 1010 et BGI 505.8 précisent que la désorption chimique est réalisée avec 1 mL de CS₂ avec une agitation de 30 minutes alors que le protocole DFG 1 précise que la désorption est réalisée avec 10 mL d'acétone.

Domaine de validation :

Seul le protocole NIOSH 1010 indique un domaine de validation. Celui-ci couvre **11,7 à 43,1 mg.m⁻³** pour un prélèvement d'environ 20 L d'une atmosphère générée d'épichlorhydrine soit 6,1 à 22,7*VLEP-8h. Ce domaine de validation équivaut à une quantité sur tube de **234 à 862 µg** d'épichlorhydrine soit pour un prélèvement de 30L (volume maximal) **7,8 à 28,7 mg.m⁻³** qui correspond à un domaine allant de **4,1 à 15,1 fois la VLEP-8h**.

Limite de détection :

NIOSH 1010 : le protocole indique une limite de détection estimée de 1,0 µg par échantillon, soit **0,033 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 30 L.

Le protocole IRSST 223-2 ne mentionne pas de limite de détection.

BGI 505.8 : la limite de détection est de **0,4 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 10L ce qui équivaut à une quantité d'épichlorhydrine sur le tube de **4 µg**.

DFG 1 : la limite de détection indiquée est de **0,05 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 20 L, soit 1 µg d'épichlorhydrine sur le tube.

Limite de quantification :

Le protocole NIOSH 1010 précise que la méthode est utilisable sur la gamme 0,04 à 1,2 mg d'épichlorhydrine par échantillon. La limite de quantification de la méthode est donc de **40 µg** d'épichlorhydrine par échantillon soit **1,33 mg.m⁻³** pour 30 L d'air prélevé.

BGI 505.8 : la limite de quantification estimée à partir de la limite de détection⁸ est de **1,32 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 10L, ce qui équivaut à une quantité d'épichlorhydrine sur le tube de **12 µg**.

⁸ LQ = 3,3*LD

IRSST 232-2 : le protocole indique une valeur minimum de **9 µg**. La limite de quantification de la méthode serait donc de **0,45 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 20 L.

DFG 1 : la limite de quantification calculée à partir de la limite de détection⁴ est de **0,165 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 20 L, ce qui équivaut à une quantité d'épichlorhydrine sur le tube de **3,3 µg**.

Capacité / volume de claquage :

Le protocole NIOSH 1010 indique qu'il n'a pas été observé de claquage de la 1^{ère} section du tube après un prélèvement de 44,4 L d'une atmosphère générée d'épichlorhydrine à une concentration de 43,1 mg.m⁻³ à un débit de 0,185 L.min⁻¹ (conditions d'humidité relative non précisées). Cela correspond à une capacité de **1,9 mg** d'épichlorhydrine sur le support de charbon actif (section de 100 mg).

Le protocole indique également qu'un test réalisé en prélevant sur un tube lot 105 PCB 20/40 à une humidité relative de 80% 49L à 49 µg.L⁻¹ d'épichlorhydrine n'a pas entraîné de claquage, ce qui équivaut à une capacité de **2,4 mg** d'épichlorhydrine.

Les protocoles BGI 505.8 et IRSST 232-2 ne mentionnent pas de capacité du support ni volume de claquage.

Le protocole DFG 1 indique qu'il n'y a pas de claquage pour une quantité d'**1 mg** d'épichlorhydrine sur le tube (soit 50 mg.m⁻³ pour un volume de 20 L, essais réalisés avec 2 tubes en série).

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification et de la capacité du support, le domaine de mesure accessible du protocole NIOSH 1010 est de 0,04 à 1,9 mg d'épichlorhydrine par tube soit **1,33 à 63,3 mg.m⁻³** pour le volume maximal recommandé (30 L), ce qui permet de couvrir 0,7 à 33 fois la VLEP-8h.

Compte tenu de la valeur élevée de la capacité du tube en épichlorhydrine (absence de claquage pour 1,9 mg d'épichlorhydrine sur le tube), il devrait être possible de réaliser un prélèvement de 8h au débit maximal recommandé de 0,2 L.min⁻¹, soit 96 L, sans risque de claquage du support. Dans ces conditions, le domaine de mesure accessible correspond à **0,4 – 19,8 mg.m⁻³**, soit 0,2 à 10 fois la VLEP-8h.

De la même façon, le protocole DFG 1 avec une limite de quantification de 3,3 µg et une capacité du support de 1 mg, permet de couvrir **0,165 à 50 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé (1h de prélèvement)**, soit 0,08 à 26 fois la VLEP-8h. La capacité du support étant élevée, il est possible d'envisager un prélèvement de 8h au débit recommandé (soit 160 L d'air), ce qui permet de couvrir 0,02 à 6,25 mg.m⁻³, soit 0,01 à 3,2*VLEP-8h.

Efficacité de désorption :

Seul le protocole NIOSH 1010 donne des informations sur l'efficacité de désorption pour les tubes en charbon actif 100/50 mg.

Celui-ci indique une efficacité de désorption moyenne de **90,5%** sur le domaine de validation. Il indique également qu'une évaluation réalisée avec des tubes lot 105 PCB 20/40 a mis en évidence l'utilisation d'une correction appliquée aux mesures d'épichlorhydrine réalisées à 8,1 et 11,6 µg/tube tenant compte de l'efficacité de désorption de **82%**. Ces derniers tests sont réalisés à des

valeurs largement inférieures à celles du domaine de validation et correspondent, pour un volume de 96 L, à des concentrations en épichlorhydrine de 0,084 et 0,121 mg.m⁻³ soit inférieures à 0,1 fois la VLEP-8h.

L'efficacité de désorption sur le tube de 0,5 g de charbon actif (Protocole DFG1) est de 95,7%, déterminée par dopage liquide et passage d'un flux d'air.

Influence des conditions environnementales :

Le protocole NIOSH 1010 a réalisé la plupart de ses évaluations expérimentales à une humidité relative de 80 % : la détermination du volume de claquage, l'efficacité de désorption et les essais de conservation.

Le protocole DFG 1 précise que, pour des prélèvements réalisés à une température supérieure à 30 °C ou une humidité supérieure à 80%, il est nécessaire de prélever sur deux tubes en série (car ne contiennent qu'une seule section de charbon actif).

Conservation des échantillons :

Le protocole NIOSH 1010 indique que les prélèvements sont stables pendant 6 jours à température ambiante et que ceux réalisés sur tube de charbon actif lot 105, PCB 20/40 sont stables au moins 2 semaines.

Le protocole DGF 1 précise qu'après prélèvement les tubes peuvent être conservés au moins deux semaines à l'obscurité dans un endroit frais et sec.

Spécificité de la méthode - Interférents :

Le protocole NIOSH 1010 indique qu'il n'y a pas d'interférent identifié et le protocole BGI 505.8 précise qu'il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre l'épichlorhydrine et les autres composés présents dans l'air échantillonné.

Le protocole DFG 1 quant à lui précise que, dans les conditions chromatographiques préconisées, le 1,3 dichloropropène, le 1,3 dichloropropane et le 1,3 dichloroéthane sont des interférents. Il liste également une série de composés pour lesquels il y a interférence à partir d'une concentration précisée.

Incertitudes :

Le protocole NIOSH 1010 fournit une fidélité analytique (*precision*) de 3,1 % pour une gamme de 0,04 à 1,2 mg d'épichlorhydrine sur support. Il indique également une justesse (*bias*) de 4,2 %, une fidélité globale (*overall precision*) de 5,7 % et **une incertitude globale (*accuracy*) de ± 14,3 % pour une gamme de concentration comprise entre 12 et 43 mg.m⁻³** et un volume de prélèvement de **20 L**.

Le protocole BGI 505.8 a déterminé un écart relatif de 10% à partir des tubes dopés avec une solution d'épichlorhydrine pour l'étalonnage.

Le protocole IRSST 223-3 renseigne uniquement une incertitude analytique de 2%.

Le protocole DFG 1 présente une déviation standard de 2,7% pour l'analyse de tubes dopés avec 100,3 µg ce qui correspond à une concentration de 5 mg.m⁻³ pour 20 L d'air prélevé ou 0,63 mg.m⁻³ pour 160 L d'air prélevé. La variation moyenne calculée est de 6,9%.

La méthode présente, essentiellement au travers des protocoles NIOSH 1010 et DFG 1, des éléments détaillés de validation.

Concernant le protocole NIOSH 1010, les essais de validation ont été réalisés dans une gamme de concentration beaucoup plus élevée que la VLEP-8h. Les tests de claquage ayant mis en évidence une capacité équivalente à 1,9 mg d'épichlorhydrine, le volume prélevé peut être augmenté à 96 L en respectant le débit maximal préconisé pendant 8 heures. Le domaine de mesure accessible permet ainsi de couvrir 0,2 à 10 fois la VLEP-8h. Les essais relatifs à l'efficacité de désorption effectués pour des quantités en épichlorhydrine plus faibles que celles du domaine accessible tendent à confirmer que cette méthode permettra d'atteindre 0,1 fois la VLEP-8h.

Concernant le protocole DFG 1, les conditions préconisées permettent de couvrir le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h mais pour une heure de prélèvement. Compte tenu de la capacité élevée du support de prélèvement, il est possible d'envisager un prélèvement de 8h au débit recommandé, ce qui permet de couvrir 0,01 à 3,2*VLEP-8h.

Des données d'incertitudes sont disponibles mais elles ne sont toutefois pas calculées conformément à la norme NF EN 482.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

3.5.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID, MS ou autre

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption thermique, puis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (FID) (HSE/MDHS 104 et HSE/MDHS 72), un spectromètre de masse ou tout autre détecteur adapté (HSE/MDHS 104).

Cette méthode est décrite au travers de deux protocoles génériques pour la mesure des composés organiques volatils (COVs) dans l'air :

- le protocole HSE/MDHS 72 (1993) propose pour l'analyse de l'épichlorhydrine l'utilisation de deux types de tubes : Tenax TA (200mg) et Chromosorb 106 (300 mg) avec un volume maximal prélevé recommandé de respectivement 13 L et 49 L pour des prélèvements à 20°C ;
- les seules autres données spécifiques à l'épichlorhydrine indiquées dans ce protocole sont les températures de désorption (130°C pour les tubes Tenax TA et 180°C pour les tubes Chromosorb 106) ainsi que le taux de récupération de 107,5 % déterminé après 4 semaines de stockages une fidélité analytique de 5,5 % à 25 °C pour des tubes Tenax TA dopés à 20 µg ;
- le protocole HSE/MDHS 104 (2016) dans sa méthode 1 reprend les éléments spécifiques à l'épichlorhydrine présents dans le protocole HSE/MDHS 72 sans apporter d'informations complémentaires ;

- la norme NF EN ISO 16017-1 (2001) décrit la même méthode mais ne mentionne pas l'épichlorhydrine.

De nombreux critères de validation essentiels ne sont pas présentés dans ces protocoles ou le sont uniquement sous forme d'informations génériques aux COVs : le domaine de validation, les limites de détection et de quantification, l'influence des conditions environnementales, les interférences et les incertitudes de mesures.

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

3.5.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption solvant – Analyse GC/FID, MS ou autre

La méthode est basée sur un prélèvement passif sur un support adsorbant (tube/badge) suivi d'une désorption par solvant (typiquement du CS₂) et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID), un spectromètre de masse ou tout autre détecteur sélectif.

Cette méthode est décrite au travers du protocole HSE/MDHS 88 et de la norme ISO 16200-2 qui sont génériques à l'analyse des COVs dans l'air.

Plusieurs préleveurs sont proposés pour la mesure de l'épichlorhydrine par les deux protocoles :

- tube ORSA-5 (charbon actif) avec un débit de diffusion théorique de 6,18 mL.min⁻¹;
- badge 3M 3500/20 avec un débit de diffusion théorique de 29,6 mL.min⁻¹;
- badge SKC-575-001 (charbon actif) ou badge SKC-575-002 (Anasorb 747) avec un débit de diffusion théorique de 19,9 mL.min⁻¹;
- la norme ISO 16200-2 mentionne également un support Array Technology avec un débit de diffusion théorique de 8,19 mL.min⁻¹.

Les débits de diffusion sont des débits théoriques, calculés par les fabricants.

Aucune autre information spécifique à l'épichlorhydrine n'est présente dans les protocoles.

Aucune information complémentaire concernant la validation des supports passifs n'est publiée par les fabricants.

L'absence de nombreux critères essentiels à la validation de la méthode et spécifiques à l'épichlorhydrine ne sont pas renseignés dans les protocoles, tels que : le domaine de validation spécifique, la stabilité du débit d'échantillonnage, l'évaluation de la rétrodiffusion, les limites de détection et de quantification, l'efficacité de désorption, l'influence des conditions environnementales, les conditions de stockage et la détermination des incertitudes. Les seules informations présentes dans le protocole sont les débits de diffusion théoriques pour quatre types de supports.

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

3.5.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – Désorption thermique – Analyse GC/FID, MS ou autre

La méthode 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 (FID) (NF EN ISO 16017-2 / HSE MDHS 80 / HSE MDHS 104), un spectromètre de masse 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 composés organiques volatils (COVs) qui reprennent les mêmes informations spécifiques à l'épichlorhydrine : la norme NF EN ISO 16017-2 (2003), le protocole HSE MDHS 80 (1995) et la méthode 2 du protocole HSE MDHS 104 (2016).

Ces trois protocoles proposent un débit de diffusion de l'épichlorhydrine sur un préleveur diffusif de type axial rempli de chromosorb 106. Ce débit, calculé à partir de l'isotherme d'adsorption (catégorie E) est de 0,65 mL.min⁻¹ ou 2,45 ng.ppm⁻¹.min⁻¹.

Les seules autres données spécifiques à l'épichlorhydrine disponibles sont le taux de récupération de 107,5 % déterminés après 7 semaines de stockage et une fidélité analytique de 5,5 % pour des tubes Tenax TA dopés à 20 µg mais sans qu'il y ait d'information sur le débit de prélèvement de ce type d'adsorbant.

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.

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

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

Deux méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air intérieur ont été recensées, correspondant aux méthodes 2 et 4 déjà évaluées. Elles correspondent au prélèvement par pompage (NF EN ISO 16017-1) ou par diffusion (NF EN ISO 16017-2) de l'air, suivi d'une désorption thermique des échantillons et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou un spectromètre de masse (GC/MS). Ces protocoles ne présentent pas de données complémentaires concernant la mesure de l'épichlorhydrine dans l'air intérieur.

3.6 **Conclusions et recommandations**

Quatre méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées/

- méthode 1 : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID, ECD, MS ou autre détecteur adapté ;

- méthode 2 : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté ;
- méthode 3 : prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté ;
- méthode 4 : prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté.

La méthode 1 est classée en catégorie 1B. Cette méthode est décrite par 9 protocoles dont seulement deux fournissent des données de validation complètes : les protocoles NIOSH 1010 (prélèvement de 8 heures sur tube charbon actif 100/50 mg, désorption CS₂ et analyse GC-FID) et DGF 1 (prélèvement d'une heure sur tube charbon actif 500 mg, désorption acétone et analyse GC-ECD). Les conditions décrites par le protocole DFG 1 permettent de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h mais avec un prélèvement d'une heure. Compte tenu de la capacité élevée du support, il est possible d'envisager un prélèvement de 8h au débit recommandé, ce qui permet de couvrir 0,01 à 3,2*VLEP-8h.

Concernant le protocole NIOSH 1010, un prélèvement de 8 heures au débit de 0,2 L.min⁻¹ correspondant au débit maximal recommandé permet de couvrir le domaine 0,2 à 2 fois la VLEP-8h. Ce protocole fournit des données de validation complètes satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482.

Dans ces deux protocoles les essais de validation ont été réalisés dans une gamme de concentration beaucoup plus élevée que la VLEP-8h. Cependant il est à noter que le protocole NIOSH 1010 avec l'utilisation d'un tube charbon actif (100/50 mg) comme support de prélèvement permet de couvrir une gamme plus proche de celle recherchée et que les essais relatifs à l'efficacité de désorption effectués pour des quantités en épichlorhydrine plus faibles que celles du domaine accessible tendent à confirmer que cette méthode permettra d'atteindre 0,1 fois la VLEP-8h.

La méthode 1 est donc recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

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

Les méthodes 2, 3 et 4 sont classées en catégorie 3 du fait que les protocoles les mettant en œuvre sont génériques à la mesure des COV dans l'air et que la plupart des critères essentiels de validation sont absents.

Ces méthodes n'ayant pas pu être évaluées, elles ne sont pas recommandées pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Tableau 15 : Méthode recommandée pour la mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou ECD	Tube charbon actif (100/50 mg) Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	NIOSH 1010	1B
	Tube charbon actif (500 mg) Désorption Acétone Analyse par GC/ECD	DFG1	

3.7 Bibliographie

Anses (2016) – Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective- Seconde édition - mise à jour en 2016. Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France

Anses (2017) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Rapport d'expertise collective – Juillet 2017.

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2018, mis à jour septembre 2019)

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.

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 : Échantillonnage par diffusion, mars 2003, 39 p.

BGI 505.8 (1983), (bisher ZH 1/120.8) Verfahren zur Bestimmung von 1-Chlor-2,3- epoxypropan (Epichlorhydrin, ECH), Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Dezember 1983.

DFG 1 (1982) - 1-Chloro-2,3-epoxypropane (Epichlorohydrin) method 1- Air Monitoring Methods, Vol.2, 9 p. (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am10689e0002>, accédé le 25/09/2018).

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>, accédé le 25/09/2018).

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>, accédé le 25/09/2018).

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>, accédé le 25/09/2018).

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>, accédé le 25/09/2018)

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>, accédé le 25/09/2018) .

IFA 6585,BIA-Arbeitsmappe 12. Lfg. IV/94 1 Chlor-2.3-epoxyropan, 2p.

INSHT MTA/MA-032/A98 (1998) - Determinación de vapores orgánicos en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases. MTA/MA-032/A98, 1998 - 17p (https://www.insst.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_032_A98.pdf, accédé le 25/09/2018).

IRSST (1995) - Analyse de l'épichlorhydrine dans l'air". Méthode 223-2. Méthodes analytiques. Montréal (<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/50/redirected/1>, accédé le 25/09/2018).

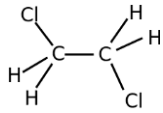
NIOSH 1010 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Epichlorhydrin: Method 1010, Issue 2, dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1010.pdf>, accédé le 25/09/2018).

4 Dichlorure d'éthylène (1,2-dichloroéthane)

4.1 Informations générales

4.1.1 Identification de la substance

Tableau 16 : Identification du 1,2-dichloroéthane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	1,2-dichloroéthane	ECHA.EUROPA.EU, INERIS, INRS FT 54, GESTIS Substance Database, IARC Monographs Vol. 71.
Synonymes :	Dichloroéthane, dichloroéthylène Dichlorure d'éthane Ethylene dichloride Dichlorure d'éthylène	
N° CAS :	107-06-2	
N° CE (EINECS ou ELINCS) :	203-458-1	
Formule brute :	C ₂ H ₄ Cl ₂	
Formule semi-développée :		
Famille chimique :	Hydrocarbures aliphatiques halogénés	

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 17 : Propriétés physico-chimiques du 1,2-dichloroéthane

Identification de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	ECHA.EUROPA.EU, INERIS, INRS FT 54, GESTIS Substance Database, IARC Monographs Vol. 71.
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	98,96	
Point d'ébullition (°C)	83,5 - 84 sous 1013 hPa	
Point de fusion (°C)	-35,5	
Densité vapeur (air=1)	3,42 à la même T °C et pression	
Densité relative (eau=1) :	1,247 à 20 °C	
Tension de vapeur (hPa)	81,3 à 86,9 à 20°C ; 139 à 30 °C ; 319 à 50 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹)	9	
Facteurs de conversion	1 ppm =4,11 mg.m ⁻³ à 20 °C et 1013 hPa	
Principales impuretés	-	

4.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un liquide extrêmement inflammable et peut provoquer le cancer.

Tableau 18 : Classification du 1,2-dichloroéthane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
00	Liquide inflammable catégorie 2	H225 : Liquide et vapeur très inflammables	Danger	
	Toxicité aiguë (par voie orale) catégorie 3	H302 : Toxique en cas d'ingestion		
	Corrosion/Irritation cutanée catégorie 2	H315 : Provoque une irritation cutanée		
	Lésions oculaires graves/Irritation oculaire catégorie 2	H319 : Provoque une sévère irritation des yeux		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles Exposition unique catégorie 3	H335 : Peut irriter les voies respiratoires		
	Cancérogène de catégorie 1B	H350 : Peut provoquer le cancer		

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/98649>, consultée le 07/10/2019).

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

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 1 000 000 et 10 000 000 tonnes par an (source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.145>, consultée le 07/10/2019).

4.3 Utilisations et situations d'exposition

4.3.1 Production / distribution / importation

Le 1,2-dichloroéthane peut-être produit par chloration directe de l'éthylène en présence de chlorure de fer ou à partir de chlorure d'éthylène en présence de chlorure de cuivre.

4.3.2 Usages / secteurs d'activité

Le 1,2-dichloroéthane est surtout utilisé comme intermédiaire dans la synthèse du chlorure de vinyle monomère pour la production de PVC.

Il est également employé dans la fabrication d'autres composés organiques chlorés, trichloroéthane, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène ...

Le 1,2-dichloroéthane a connu d'autres applications plus marginales en tant que solvant pour graisses, cires, caoutchouc et résines ; agent de traitement par fumigation de céréales ; antidétonant dans l'essence sans plomb ; intermédiaire de synthèse dans la fabrication, entre autres de dérivés éthyléniques, de l'éthylène diamine et de l'éthylène glycol. Ces utilisations ont, pour la plupart, été délaissées.

Le 1,2-dichloroéthane a été détecté à de basses concentrations dans l'air ambiant et urbain, les nappes phréatiques et les eaux de boissons (IARC, 1999).

4.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

4.4.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 13 mai 1987 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes pour le 1,2-dichloroéthane :

- VLEP-8h = 40 mg.m⁻³
- VLCT15min = non établie

4.4.2 VLEP établies dans la directive 2019/130

La directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 portant modification de la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail établit la VLEP contraignante suivante :

- VLEP-8h = 8,2 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

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 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur recensés.

Tableau 19 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur

Méthodes		Références protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1a	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID (ou ECD OSHA Org-03), ou GC MS (EPA TO1)	HSE-MDHS 96 (2000) HSE-MDHS 104 (2016) NIOSH 1003 (2003) INRS-MétoPol M-395 (2004) OSHA Org -03 (1979) INSHT MTA/MA-032/A98 (1998) INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) IFA 6976 (1991) IRSST 173-1 (1995) NF ISO 16200-1 (2001)	EPA TO1 (1984) EPA TO2 (1984) EPA TO17 (1999)
1b	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par head-space et GC/FID	DGUV ZH 1/120.48E & BGI 505.48 (1991)	/
2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	HSE-MDHS 72 (1993) HSE-MDHS 104 (2016)	/
		NF EN ISO 16017-1 (2000)	
3	Prélèvement passif par diffusion sur badge charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID.	HSE-MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)	/
4	Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	HSE-MDHS 80 (1995) HSE MDHS 104 (2016)	/
		NF EN ISO 16017-2 (2003)	
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse par GC/MS	/	EPA TO14A (1999) EPA TO15 (1999)
6	Prélèvement par préconcentration cryoégnique – analyse par GC/ FID ou ECD	/	EPA TO3 (1984)

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du 1,2- dichloroéthane dans l'air des lieux de travail, trois d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur (méthodes 1, 2 et 4). Deux autres méthodes pour la mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air ambiant ont également été recensées (méthodes 5 et 6).

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 4.5.2. Les caractéristiques des méthodes de mesure du 1,2- dichloroéthane dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 4.5.3.

Le protocole INSHT MTA/MA-032/A98 est générique pour le prélèvement et le dosage des composés organiques dans l'air des lieux de travail. Ce protocole donne des données de validation pour plus d'une trentaine de composés autres que le 1,2-dichloroéthane, de ce fait ce protocole n'est pas repris dans la suite de ce rapport par manque d'informations spécifiques à la substance étudiée.

Tableau 20 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail

Méthodes					
N°	Référence protocoles	Prélèvement	Support	Désorption	Analyse
1a	HSE-MDHS 96 HSE-MDHS 104 NIOSH 1003 INSHT MTA/MA-043/A99 ISO 16200-1*	Actif par pompage	Tube charbon actif (100/50mg)	Disulfure de carbone	GC/FID (ou ECD pour OSHA Org-03)
	OSHA Org -03			o-Xylène	
	IRSST 173-1			Non précisé	
	INRS-MétoPol M-395		Tube charbon actif (400/200mg)	Disulfure de carbone	
	IFA 6976		Tube charbon actif (300/700mg)		
1b	DGUV ZH 1/120.48E & BGI 505.48		Tube charbon actif (100/50mg)	Diméthylacétamide / eau (3/1)	
2	HSE-MDHS 72 HSE-MDHS 104 NF EN ISO 16017-1		Tube résine polymères poreux : Tenax® TA ou Chromorb® 106	Thermique	
3	HSE-MDHS 88	Passif par diffusion	Badges Charbon actif : Dräger ORSA-5, 3M 3500/20, SKC 575-001	Disulfure de carbone	
4	HSE-MDHS 80 NF EN ISO 16017-1 NF EN ISO 16017-2		Tube résine polymères poreux : Chromosorb® 102	Thermique	

* : L'ISO 16200-1 renvoie aux protocoles NIOSH 1003 et MDSH-28. Les données du protocole MDHS 28 n'étant plus accessibles, dans la suite de ce rapport seules les données du protocole NIOSH 1003 seront reprises et le protocole ISO 16200-1 sera confondu avec le NIOSH 1003.

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

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

Tableau 21 : Classement de la méthode de mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie
			pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1a	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID (ou ECD OSHA Org-03)	HSE-MDHS 96 (2000) HSE-MDHS 104 (2016) NIOSH 1003 (2003) INRS-MétoPol M-395 (2004) OSHA Org -03 (1979) INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) IFA 6976 (1991) IRSST 173-1 (1995) ISO 16200-1 (2001)	1B
1b	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par head-space et GC/FID	DGUV ZH 1/120.48E & BGI 505.48 (1991)	2
2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	HSE-MDHS 72 (1993) HSE-MDHS 104 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2000)	3
3	Prélèvement passif par diffusion sur badge charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID.	HSE-MDHS 88 (1996)	3
4	Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	HSE-MDHS 80 (1995) NF EN ISO 16017-1 (2000) NF EN ISO 16017-2 (2003)	3

Le détail de la méthode de mesure 1, en termes de support de prélèvement, de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation, est donné dans l'Annexe 3.

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

- 0,1 à 2 VLEP-8h soit 0,82 à 16,4 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

Le graphique ci-dessous présente les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h proposée par la directive 2019/130. Les méthodes 3 et 4 sont génériques et donnent un domaine estimé entre 1 et 1000 mg.m⁻³ pour un ensemble de composés organiques volatils sans être spécifique au 1,2-dichloroéthane et ne sont, de ce fait, pas représentées sur le graphique.

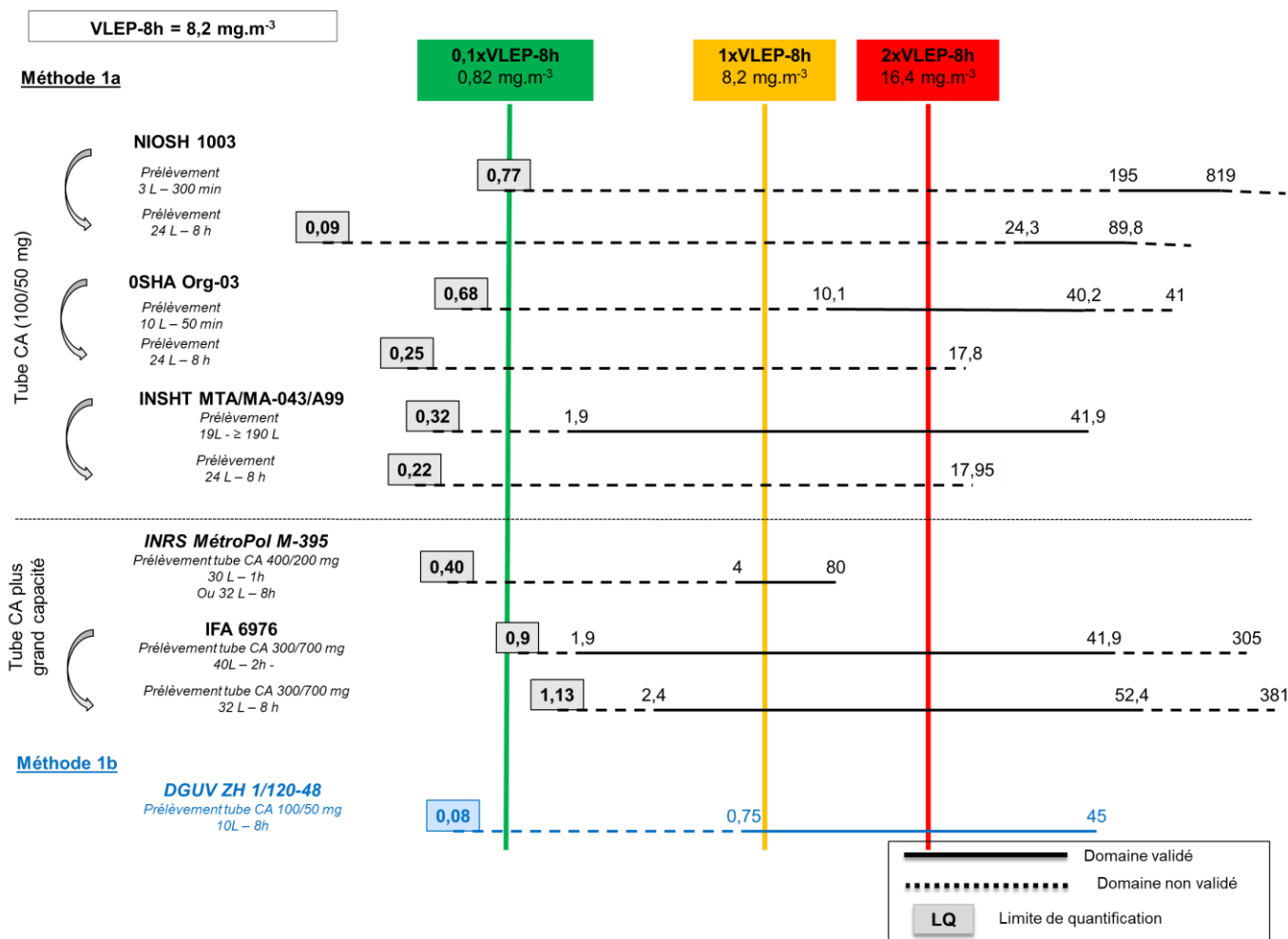


Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure 1a et 1b du 1,2-dichloroéthane comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne (UE) 2019/130

4.5.2.1 Méthode n°1a : Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif, Désorption en milieu solvant et Analyse par GC/FID

Cette méthode est décrite dans 10 protocoles : HSE-MDHS 96 et 104, NIOSH 1003, INRS-MétroPol M-395, OSHA Org-03, MTA/MA-043/A99, IFA 6976 et IRSST 173-1.

Principe :

Les protocoles recensés reposent sur un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, tube à deux pages, une zone de mesure de 100 mg suivie d'une zone de contrôle de 50 mg, masses

communes à l'ensemble des protocoles hormis les protocoles INRS M-395 et IFA 6976 qui utilisent des masses plus importantes, respectivement 400/200 mg et 300/700 mg.

Après prélèvement, le support dans la zone de mesure est désorbé par extraction au solvant et analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme (FID) ou un détecteur à capture d'électrons (ECD). Plusieurs protocoles diffèrent par le solvant de désorption utilisé. Le disulfure de carbone pour les protocoles MDHS, NIOSH, INRS, INSHT et ISO. L'ortho-xylène est utilisé dans le protocole de l'OSHA pour une meilleure compatibilité avec le détecteur ECD. L'IRSST ne précise pas la nature du solvant employé dans son protocole.

Les débits, volumes et durées de prélèvement diffèrent aussi selon les protocoles, le tableau 7 regroupe les différentes valeurs.

Tableau 7 : Débits, volumes et durées recommandés pour les protocoles de la méthode 1a pour le 1,2-dichloroéthane

Protocoles	Débit (L.min ⁻¹)	Volume recommandé (L)	Durée recommandée (min)
NIOSH 1003	0,01 à 0,20	3 (minimum 1, maximum 50)	15 à 300 (max 480)
HSE MDHS 104	0,05 à 0,20	10	50 à 200
OSHA Org-03	0,20	10	50
INRS MétroPol M-395	0,50	30	60
INSHT MTA/MA 043/A99	≤ 0,1	4 si en mélange avec 1,1- dichloroéthane et 1,2- dichloropropane	≥ 40
		19 si 1,2-dichloroéthane seul	≥ 190
IFA 6976	0,067	32	480
	0,333	40	120
IRSST 173-1	≤ 0,20	20	480

Ces protocoles utilisent la même séparation analytique, la chromatographie gazeuse avec injection liquide. La colonne analytique est capillaire ou semi-capillaire avec une phase commerciale propylène glycol, diméthylsiloxane ou autres capables de séparer le 1,2-dichloroéthane des autres composés piégés. La détection par FID est utilisée pour l'ensemble des protocoles hormis l'OSHA qui utilise un détecteur ECD.

Domaine de validation :

- NIOSH 1003 : le domaine de validation couvre **195 à 819 mg.m⁻³** pour 3 L prélevés sur 300 min, soit **23,7 à 99,6 VLEP-8h**. Le protocole mentionne également un domaine de travail couvrant **66 à 5425 mg.m⁻³** pour 50 L d'air prélevé (volume d'air maximum recommandé) soit **8 à 660 * VLEP-8h** ;
- OSHA Org-03 : le domaine étudié dans le cadre de l'efficacité de désorption couvre le domaine de **10,06 à 40,2 mg.m⁻³**, domaine s'étendant de **1,25 à 5,0 VLEP-8h** pour un prélèvement de 10 L sur 50 minutes dans les conditions préconisées ;
- INRS MétroPol M-395 : le domaine de validation couvre **4 à 80 mg.m⁻³** pour un volume d'air de 30 L prélevé sur une heure, soit **0,49 à 9,75 fois la VLEP-8h** ;
- INSHT MTA/MA-043/A99 : le domaine étudié à l'aide d'une génération sur banc couvre le domaine de **1,9 à 41,9 mg.m⁻³**, domaine correspondant à **0,23 à 5,1 VLEP-8h** pour un prélèvement de 19 L d'air ;
- IFA 6976 : **18 à 305 mg.m⁻³** pour 40 L prélevés sur 2 heures, soit **2,2 à 37,2 fois la VLEP-8h**.

Capacité / volume de claquage :

- tubes charbon actif 100/50 mg :
 - NIOSH 1003 : la capacité est supérieure ou égale à 2,46 mg de 1,2-dichloroéthane piégés dans la plage de mesure du tube (limite haute du domaine de validation : 819 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 3 L) ;
 - INSHT MTA/MA-043/A99 : le volume de claquage déterminé dans une atmosphère humide à 91 % HR et une concentration en 1,2-dichloroéthane de 40,82 mg.m⁻³ à un débit de 0,2 L.min⁻¹ est de 19 L, ce qui correspond à une capacité de 0,78 mg de 1,2-dichloroéthane.

Ce volume de claquage a également été déterminé en atmosphère humide (HR > 86%) et en présence de 1,1-dichloroéthane (concentration de 816 à 822 mg.m⁻³) et 1,2-dichloropropane (concentration de 699 à 708 mg.m⁻³), pour une concentration en 1,2-dichloroéthane d'environ 42 mg.m⁻³ et à différents débits de prélèvement (0,05 L.min⁻¹, 0,1 L.min⁻¹, 0,2 L.min⁻¹). Le volume de claquage le plus faible (11,7 L) est obtenu au débit de 0,1 L.min⁻¹ et correspond à 492 µg de 1,2-dichloroéthane ;
 - OSHA Org-03 : le volume de claquage a été déterminé en atmosphère contrôlée pour une concentration en 1,2-dichloroéthane d'environ 41 mg.m⁻³ : pour une humidité relative de 75%, ce volume est de 15,8 L ; pour une humidité relative de 82%, il est de 14,3 L et pour une humidité relative de 85%, il est de 11,9 L. Le volume de claquage le plus faible correspond à une capacité de 488 µg de 1,2-dichloroéthane.
- tubes charbon actif plus grande teneur en charbon (400/200mg ou 300/700 mg) :
 - INRS MétroPol M-395 : la capacité est supérieure ou égale à 2,4 mg de 1,2-dichloroéthane piégés dans la plage de mesure du tube (limite haute du domaine de validation : 80 mg.m⁻³ pour 30 L prélevés) ;
 - IFA 6976 : la capacité est de 12,2 mg de 1,2-dichloroéthane (limite haute du domaine de validation : 305 mg.m⁻³ pour 40 L).

Limite de quantification :

- NIOSH 1003 : la limite de quantification est de 2,3 µg, soit de 0,77 mg.m⁻³ pour 3 L prélevés. Cette limite de quantification est inférieure à 0,1 * VLEP-8h ;
- OSHA Org-03 : la limite de quantification est estimée à partir de la limite de détection analytique en considérant que LQ= 3,33 * LD. La limite de détection analytique est de 0,05 ppm, soit 0,20 mg.m⁻³ pour 10 L prélevés ; ce qui donne une limite de quantification de 0,68 mg.m⁻³ légèrement inférieure à 0,1*VLEP-8h ;
- INRS MétroPol M395: la limite de quantification est estimée à partir de la limite de détection analytique en considérant que LQ= 3,33 * LD. La limite de détection analytique est de 0,12 mg.m⁻³ pour 30 L prélevés, ce qui donne une limite de quantification de 0,40 mg.m⁻³ inférieure à 0,1*VLEP-8h ;
- INSHT MTA/MA-043/A99 : la limite de quantification n'est pas mentionnée dans le protocole. La limite inférieure du domaine de validation (essai de détermination du coefficient de désorption) est de 6,11µg, soit 0,32 mg.m⁻³ pour 19 L d'air prélevé, donc inférieure à 0,1*VLEP-8h ;
- IFA 6976 : la limite de quantification est de 0,9 mg.m⁻³ pour 40 L prélevés, légèrement supérieure à 0,1*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Plusieurs protocoles permettent de réaliser une mesure sur une durée de prélèvement égale à 8 heures avec des débits compris entre 0,006 et 0,104 L.min⁻¹ pour des volumes prélevés de 3 à 50 L (NIOSH 1003, MDHS 104, MTA/MA 043/A99, IFA 6976 et IRSST 173-1).

A partir des limites de quantification, de l'efficacité et de la capacité de la zone de mesure de 100 mg de charbon actif la plus faible (450 µg de 1,2-dichloroéthane), il est possible d'estimer un domaine de mesure accessible pour la méthode. Pour prélever pendant 8h une concentration de 2 VLEP-8h sans dépasser la capacité de 450 µg, un volume de prélèvement de 27,4 L maximum est nécessaire (0,45/16,4*1000).

Ainsi, en considérant un prélèvement de 8 heures au débit de 0,05 L.min⁻¹ (débit compatible avec la plage des débits utilisés pour valider les différents protocoles), soit 24 L d'air, les domaines de mesure accessibles recalculés à partir des LQ et capacités mentionnées dans les différents protocoles concernés sont donnés ci-dessous :

- NIOSH 1003 : 0,096 à 102,5 mg.m⁻³, soit 0,01 à 12,5*VLEP-8h ;
- OSHA Org-03 : 0,28 à 20,33 mg.m⁻³, soit 0,03 à 2,5*VLEP-8h ;
- MTA/MA-043/A99 : 0,25 à 20,5 mg.m⁻³, soit 0,03 à 2,5*VLEP-8h.

Pour les tubes de charbon actif de plus grande capacité (INRS MétroPol M3-95 et IFA 6976), en considérant la capacité de 2400 µg, les limites de quantification des deux protocoles et un volume d'air prélevé de 32 L sur 8 heures (volumes et débits recommandés par l'IFA pour 8h de prélèvement et volume proche du volume d'air recommandé de 30 L par l'INRS), les domaines de mesure accessibles sont donnés ci-dessous :

- IFA 6976 : 1,125 à 381 mg.m⁻³ ; 0,14 à 46,5*VLEP-8h ;
- INRS MétroPol M-395 : 0,4 à 80 mg.m⁻³ ; 0,05 à 9,8*VLEP-8h.

Le dispositif de prélèvement est commun à tous les protocoles, un tube renfermant deux plages de charbon actif dont la première, la plage de mesure, contient au moins 100 mg de charbon (300 mg pour l'IFA 6976, 400 mg pour INRS M-395). En confondant les données de l'ensemble des protocoles reprenant ce dispositif de prélèvement, le domaine de mesure peut couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8 heures.

Efficacité de piégeage et de désorption :

- NIOSH 1003 : l'efficacité de désorption avec 1 mL de CS₂ a été testée à deux niveaux de dopage, 2,5 et 2500 µg par tube soit 0,05 et 50 mg.m⁻³ pour 50 L prélevés (volume d'air maximum préconisé). Le taux moyen de récupération est de 94 % ;
- OSHA Org-03 : l'efficacité de désorption avec 1 mL d'ortho-xylène a été testée sur 3 séries de 6 tubes de charbon respectivement dopés avec 100,6, 201,1 et 402,2 µg de 1,2-dichloroéthane. Les taux moyens de récupération sont respectivement de 85,9 %, 87,1 % et 90,7 % ;
- INSHT MTA/MA-043/A99 : l'efficacité de désorption avec 1 mL de CS₂ a été testée sur 4 séries de 5 ou 6 tubes de charbon respectivement dopés avec 6,11, 30,51, 62,18 et 156,01 µg de 1,2-dichloroéthane. Les taux moyens de récupération sont compris entre 97,2 et 100,4 % avec un coefficient de variation maximum de 3,07 % pour chaque série ;

- INRS MétroPol M-395 : l'efficacité de piégeage par génération gazeuse et de désorption par 5 mL de CS₂ ont été testées sur 3 séries de 3 tubes de charbon respectivement dopés avec 120, 1200 et 2400 µg de 1,2-dichloroéthane. Les taux moyens d'efficacité de piégeage et de récupération sont respectivement de 98,5 %, 97,2 % et 97,3 %.

Linéarité du détecteur :

- OSHA Org-03 : la linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à 402,2 µg.mL⁻¹ ;
- INRS MétroPol M-395: la linéarité a été vérifiée sur la gamme de 120 µg à 2400 µg pour 30 L d'air prélevé.

Interférences et conditions environnementales :

La méthode de séparation chromatographique permet de mesurer le 1,2-dichloroéthane parmi d'autres composés. Les protocoles ne mentionnent pas d'interférents analytiques connus. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-dichloroéthane et les autres COV présents dans l'air échantillonné.

- NIOSH 1003 : il n'est pas identifié d'interférences. Il est cependant précisé que l'augmentation de l'humidité abaisse le volume de claquage ;
- OSHA Org-03 : pas d'interférent connu qui abaisserait fortement la capacité de piégeage du tube. Par contre à 5*VLEP-8h, sous un débit de 0,195 mL.min⁻¹, la capacité du tube, diminue : 15,8 L à 75 HR%, 14,3 L à 82 HR% et 11,9 L à 85 HR% ;
- INSHT MTA/MA-043/A99 : étude de l'influence sur la capacité du tube de l'humidité, du débit de prélèvement et d'une multipollution par d'autres hydrocarbures halogénés de structure proche du 1,2-dichloroéthane. A 85,9 HR% dans une atmosphère renfermant 192 µg.m⁻³ de 1,1-dichloroéthane (≈0,5*VLEP-8h_{1,1-dichloroéthane}), 9,71 µg.m⁻³ de 1,2-dichloroéthane (1,2*VLEP-8h_{1,2-dichloroéthane}) et 161,6 µg.m⁻³ de 1,2-dichloropropane (≈0,5*VLEP-8h_{1,2-dichloropropane}), l'efficacité de piégeage et de désorption diminue légèrement à 92,4 %. En présence de 820 ± 10 µg.m⁻³ de 1,1-dichloroéthane (2*VLEP-8h_{1,1-dichloroéthane}) et de 705 ± 5 µg.m⁻³ de 1,2-dichloropropane (2*VLEP-8h_{1,2-dichloropropane}) dans une atmosphère à 86-87 HR %, le volume de claquage pour une concentration de 42,3 ± 0,3 µg.m⁻³ de 1,2-dichloroéthane (5,1*VLEP-8h_{1,2-dichloroéthane}) varie de 11 à 16 L en fonction du débit de prélèvement (11 L pour 0,2 L.min⁻¹, 16 L pour 0,05 L.min⁻¹).

Conservation des échantillons :

- NIOSH 1003 : la conservation des échantillons est mentionnée comme acceptable au bout de 30 jours. Les conditions de conservation ne sont pas précisées ;
- OSHA Org-03 : le protocole mentionne que des tubes dopés par génération gazeuse à la concentration de 20,5 mg.m⁻³ sous une humidité supérieure à 87,9 HR% ont un taux de récupération supérieur à 87,9 % au bout de 7, 9, 12 et 15 jours à température ambiante (hormis 84 % à 3 jours), supérieure à 85,4 % sur les mêmes périodes pour une conservation entre -5° et 0°C (hormis 82,2 % à 3 jours) ;
- INRS MétroPol M-395 : taux de récupération de 95,5 % pour des tubes dopés à 4 mg.m⁻³ et 97,5 % pour 80 mg.m⁻³ à 8 jours et 20°C ;
- INSHT MTA/MA-043/A99 : à température ambiante et pour des concentrations de l'ordre de 1,7 et 37 mg.m⁻³, la perte maximale est de 7,49 % avec un coefficient de variation relatif de 4,9 % ;

- IFA 6976 : conservation sur 14 jours au maximum, sans autres précisions.

Incertitudes :

Aucun des protocoles ne présente des données d'incertitudes élargies déterminées conformément à la norme EN 482 ; toutefois des données sont disponibles dans plusieurs protocoles pour estimer les incertitudes associées à cette méthode de mesure :

- NIOSH 1003 : dans la plage 195 à 819 mg.m⁻³ pour 3 L prélevés (21,4 à 89.7mg.m⁻³ pour 27,4 L), le biais est de -2,0 %, la fidélité globale (overall precision) de 0,079, la fidélité (measurement precision) de 0,012 et l'exactitude élargie (accuracy) de 15,7 % ;
- OSHA Org-03 : l'erreur standard sur la concentration cible est estimée à 6,7 % ;
- INRS MétroPol M-395 : les seules données sont les coefficients de variation attachés aux mesures réalisées dans le cadre de la validation du protocole, efficacité de piégeage-désorption et conservation. Les 15 coefficients varient de 0,6 à 1,4 % ;
- INSHT MTA/MA-043/A99 : les seules données sont les coefficients de variation attachés aux mesures réalisées dans le cadre de la validation du protocole, efficacité de désorption, circuit intra-laboratoire sur l'influence de l'humidité, du débit et d'une multipollution et conservation. Les 33 coefficients varient de 0,35 à 6,63 % ;
- IFA 6976 : les coefficients de variation pour 6 échantillons de 40 L d'air prélevé à 18 mg.m⁻³ et à 3054 mg.m⁻³ sont respectivement de 1,3% et 2,3%.

La méthode, au travers des données des protocoles NIOSH 1003, OSHA Org-03, INRS MétroPol M-395, INSHT MTA/MA-043/A99, HSE MDHS 104 et IFA 6976, présente des données de validation relativement complètes. En unifiant le débit de prélèvement à 0,05 L.min⁻¹ pour l'ensemble des protocoles, la méthode couvre la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h avec un volume prélevé sur 8 heures de 24 L qui permet de se protéger d'un dépassement de la capacité du tube dans les atmosphères fortement humides.

En présence d'une forte humidité (≥ 85 HR%) et d'une atmosphère suspectée fortement multipolluée, le prélèvement sur 8 heures pourra être scindé en deux prélèvements de 4 heures au débit de 0,05 L.min⁻¹ pour éviter le risque de saturation de la plage de mesure du tube. Avec ces conditions, le dixième de la VLEP-8h est toujours accessible mais devient proche de la limite de quantification de la méthode (LQ pour 12 L : 0,083 VLEP-8h).

Les données de validation analytiques disponibles dans les protocoles mettant en œuvre une désorption avec du CS₂ et une détection FID, ou avec de l'ortho-xylène et une détection ECD, satisfont aux exigences analytiques sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h en terme de linéarité du détecteur, spécificité de l'analyse, efficacité de la désorption, limite de quantification et qualité de la conservation.

Par contre, les données d'incertitudes sont absentes ou partielles dans beaucoup de protocoles. Elles sont disponibles dans les protocoles NIOSH 1003 et OSHA Org-03 mais avec une incertitude élargie globale qui n'est pas déterminée selon la norme EN 482.

La méthode consistant à effectuer un prélèvement actif sur charbon actif, une désorption CS₂ et une analyse par GC/FID, une désorption ortho-xylène et une analyse GC/ECD, sont classées en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h.

4.5.2.2 Méthode n°1b : Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif, Désorption en milieu solvant et Analyse par Head-Space/ GC/FID

Cette méthode est décrite dans dans les protocoles ZH 1/120.48E et BGI 505.48 qui présentent les mêmes données de validation.

Principe :

Les protocoles recensés reposent sur un prélèvement actif sur un tube de charbon actif, tube à deux plages, une zone de mesure de 100 mg suivie d'une zone de contrôle de 50 mg.

Après prélèvement, le support est désorbé par un mélange diméthylacétamide/eau (3/1) avant analyse par chromatographie en phase gazeuse avec injection gazeuse de l'espace de tête et détection FID.

Les débits, volumes et durées de prélèvement sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 7 : Débits, volumes et durées recommandés pour les protocoles de la méthode 1b –pour le1,2-dichloroéthane

Protocoles	Débit (L.min ⁻¹)	Volume recommandé (L)	Durée recommandée (min)
DGUV ZH 1/120.48E & BGI 505.48	0,020 à 0,067	10	150 à 480

Domaine de validation :

DGUV ZH 1/120-48 : le domaine étudié couvre **0,75 à 45 mg.m⁻³** pour un volume d'air de 10 L prélevés sur 8 heures, domaine correspondant à **0,09 à 5,5 VLEP-8h**.

Capacité / volume de claquage:

DGUV ZH 1/120-48 : la capacité est de 450 µg de 1,2-dichloroéthane (limite haute du domaine de validation : 45 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 10 L).

Limite de quantification :

DGUV ZH 1/120-48 : la limite de quantification est de 0,08 mg.m⁻³ pour 10 L prélevés, inférieure à 0,1 VLEP-8h.

Efficacité de piégeage et de désorption :

DGUV ZH 1/120-48 : l'efficacité de piégeage et de désorption a été testée sur la plage de 7,5 à 450 µg de 1,2-dichloroéthane par dopage gazeux puis passage de 4 L d'air avant désorption par 1 mL d'un mélange 3/1 de diméthylacétamide/eau. Aucune indication n'est donnée sur le nombre de tubes dopés et de concentrations testées. Le taux de récupération moyen, piégeage + désorption, est donné comme supérieur à 95 %.

Linéarité du détecteur :

Non renseignée.

Interférences et conditions environnementales :

La méthode de séparation chromatographique permet de mesurer le 1,2-dichloroéthane parmi d'autres composés. Les protocoles ne mentionnent pas d'interférents analytiques connus. Il

convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-dichloroéthane et les autres COV présents dans l'air échantillonné. Le protocole DGUV ZH 1/120-48 mentionne que, dans les conditions décrites, il est possible de déterminer de manière simultanée le chlorure de vinyle, en modifiant les solutions d'étalonnage.

Conservation des échantillons :

Les essais de conservation des échantillons ne sont pas renseignés. Le protocole mentionne qu'à température ambiante, la durée de conservation du 1,2 dichloroéthane adsorbé sur le tube est de 1 semaine.

Incertitudes :

DGUV ZH 1/120-48 : seule la déviation standard est donnée pour 3 séries de 10 mesures à 7,5, 50 et 450 µg respectivement 3,2 %, 2,3 % et 1,5%.

La méthode, au travers des données du protocoles DGUV ZH 1/120.48E, présente des données de validation relativement complètes, satisfaisant aux exigences analytiques sur la gamme 0,1 à 2 VLEP-8h en terme de spécificité de l'analyse, efficacité de la désorption, limite de quantification et qualité de la conservation. La méthode couvre la gamme 0,1 à 2 VLEP-8h avec un volume prélevé de 10 L. Les seules données d'incertitudes disponibles correspondent à des écart-types relatifs et l'incertitude globale élargie n'est pas mentionnée.

La méthode consistant à effectuer un prélèvement actif sur charbon actif, une désorption diméthylacétamide/eau et une analyse HS-GC/FID est classée en catégorie 2 pour le suivi de la VLEP-8h.

4.5.2.3 Méthode n°2 : Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.

Cette méthode est décrite dans 2 protocoles et une norme : HSE-MDHS 72 et 104, NF EN ISO 16017-1. La norme reprend les éléments des protocoles MDHS 72 et 104.

Principe :

Les protocoles recensés reposent sur un prélèvement actif sur un tube destiné à être désorbé thermiquement et contenant une plage, de 300 ou 200 mg selon les fabricants, d'un polymère poreux sous forme granulaire, Chromosorb® 106 ou Tenax® TA.

Après prélèvement, le tube est désorbé thermiquement, chauffé à haute température sous hélium. Les polluants sont décrochés du support, concentrés dans un piège froid à -30°C contenant le même type de support poreux. Par chauffage rapide (40°C.sec⁻¹), les composés sont désorbés et injectés dans la chaîne analytique. Les protocoles utilisent la même séparation analytique, la chromatographie gazeuse. La colonne analytique est capillaire ou semi-capillaire avec une phase commerciale propylène glycol, diméthylsiloxane ou autres capables de séparer le 1,2-dichloroéthane des autres composés piégés. La détection par ionisation de flamme (FID) est utilisée pour le protocole MDHS 72. Le protocole MDHS 104 précise que le détecteur doit être adapté à la substance d'intérêt.

Domaine de validation :

Le seul protocole donnant une indication sur un domaine de validation est HSE MDHS 72 qui indique que le protocole est validé pour les composés organiques volatils entre, « approximativement », 0,2 et 100 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 2 L.

Capacité / volume de claquage:

Les protocoles HSE MDHS 72 et 104 indiquent pour les tubes renfermant du Tenax® TA un volume de rétention de 10,8 L, un volume de sécurité de 50 % (soit 5,4 L) et pour ceux renfermant du Chromosorb® 106, un volume de rétention de 34 L (soit un volume de sécurité de 17 L). Ces volumes de sécurité permettent de calculer le débit de prélèvement sur 8 heures pour le protocole MDHS 72 : 0,011 L.min⁻¹ sur le tube Tenax® TA et 0,035 L.min⁻¹ sur le tube Chromosorb® 106. Le protocole MDHS 104 conseille de ne pas dépasser 2 heures de prélèvement, ce qui autorise des débits respectivement de 0,045 et 0,142 L.min⁻¹ sur les tubes Tenax® TA et Chromosorb® 106.

La norme NF CEN ISO 16017-1 reprend ces valeurs.

Limite de quantification :

- HSE MDHS 72 : approximativement 0,2 mg.m⁻³ pour 2,5 L prélevés.
- HSE MDHS 104 : de l'ordre de 0,1 mg.m⁻³ pour 2 heures de prélèvement, soit 2,4 L.

Efficacité de piégeage et de désorption :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Linéarité du détecteur :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Conditions environnementales et interférences :

HSE MDHS 72 & 104 : la capacité de piégeage est diminuée d'un facteur 2 à 95 HR% pour les polymères poreux vis-à-vis des composés organiques volatils. De même, une élévation de 10 °C de l'atmosphère prélevée diminue également la capacité d'un facteur 2.

Conservation des échantillons :

HSE MDHS 72 & 104: pas de données pour le 1,2-dichloroéthane. Un test mené avec 42 composés non halogénés et de l'épichlorhydrine dopés à 10 µg sur 6 tubes Tenax® TA puis stockés 5 et 11 mois à température ambiante donne moins de 5 % de perte pour 39 des 42 substances (liste ramenée à 34 dans la MDHS 104).

Incertitudes :

HSE MDHS 72 & 104 : pas de donnée pour le 1,2-dichloroéthane. Un test mené selon l'EN 1076 avec de l'hexane dopé sur 5 tubes Tenax® TA et Chromosorb® 106 à 50 HR% et 20 °C, donne une incertitude globale (Overall uncertainty) de 8,9 %.

La méthode 2, au travers des données des protocoles HSE MDHS 72 et 104 ainsi que de la norme NF EN ISO 16017-1, présente pour le 1,2-dichloroéthane des données de validation incomplètes ou manquantes : le domaine de validation, la limite de quantification sont approximatifs, les efficacités de piégeage et de désorption ne sont pas renseignées, la conservation ainsi que l'incertitude sont évaluées par rapport à d'autres composés organiques volatils. Ces protocoles sont génériques et ne donnent pour le 1,2-dichloroéthane que les valeurs de capacité de piégeage des différents dispositifs, valeurs fortement dépendantes de la température et du taux d'humidité contenu dans l'atmosphère prélevée.

La méthode consistant à effectuer un prélèvement actif sur un tube thermodésorbable renfermant un polymère poreux de type Tenax® TA ou Chromosorb® 106, une désorption thermique et une analyse par GC/FID est donc classée en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h du 1,2-dichloroéthane.

4.5.2.4 Méthode n°3 : Prélèvement passif par diffusion sur badge charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole HSE-MDHS 88.

Principe :

Le protocole recensé repose sur un prélèvement passif sur un badge adsorbant (Dräger ORSA-5; 3M 3500/20; SKC 575-001), suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par chromatographie gazeuse détection avec détection FID voire MS.

Cette méthode est appropriée pour la mesure de plusieurs COV dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures.

Les supports de prélèvement proposés dans ce protocole et qui présentent un débit d'échantillonnage spécifique au 1,2-dichloroéthane sont les suivants :

- ORSA-5, débit de 6,80 mL.min^{-1} (validation partielle C⁹) ;
- Badge 3M 3500/20, débit de 33,2 mL.min^{-1} (B¹⁰) ;
- Badge SKC 575-001, débit de 14,2 mL.min^{-1} (B).

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le 1,2-dichloroéthane parmi d'autres COV ou hydrocarbures chlorés.

Sélectivité / interférences :

La présence d'interférences peut diminuer la capacité et le débit d'échantillonnage.

Influence des conditions environnementales :

Pas d'effet de la vitesse du vent entre 0,1 et 2,5 m.s^{-1} . La vitesse d'air minimale de 0,1 ms^{-1} est requise. Une forte humidité peut affecter la désorption sur supports en charbon actif (générique).

Efficacité de désorption :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Conservation :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane, stockage réfrigéré conseillé (générique).

Capacité de piégeage:

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Limite de quantification :

⁹ Théorique ou calculé

¹⁰ Evaluation partielle

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Domaine de validation :

Non précisé pour le 1,2-dichloroéthane.

Domaine de mesure accessible :

Non précisé pour le 1,2-dichloroéthane.

Durée de mesure

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Incertitudes :

Non précisées pour le 1,2-dichloroéthane.

La méthode 3, au travers des données du protocole HSE MDHS 88, présente pour le 1,2-dichloroéthane des données de validation incomplètes ou manquantes : le domaine de validation, la limite de quantification ne sont pas spécifiques au 1,2-dichloroéthane, les efficacités de piégeage et de désorption ne sont pas renseignées, la conservation ainsi que l'incertitude sont évaluées par rapport à d'autres composés organiques volatils. Ce protocole est générique et ne donne pour le 1,2-dichloroéthane que les valeurs de débit d'échantillonnage des différents dispositifs.

La méthode consistant à effectuer un prélèvement passif sur un badge adsorbant (Dräger ORSA-5; 3M 3500/20; SKC 575-001), suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par chromatographie gazeuse détection avec détection FID voire MS est donc classée en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h du 1,2-dichloroéthane.

4.5.2.5 Méthode n°4 : Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole HSE-MDHS 80 et les normes NF EN ISO 16017-1 (HSE-MDHS 104) et NF EN ISO 16017-2.

Principe :

Les protocoles recensés reposent sur un prélèvement passif sur tube adsorbant, suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie gazeuse détection avec détection FID voire MS.

Cette méthode est appropriée pour la mesure de plusieurs COV dans l'air dans une gamme de concentration allant de 1 à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une durée d'exposition variable de 30 minutes à 8 heures.

Le dispositif de prélèvement passif couvert par cette méthode est un tube axial type Perkin Elmer avec Chromosorb 102 avec un débit d'échantillonnage de 1,9 ng/ppm/min (validation partielle B), soit 0,47 mL/min (MDHS-80/104, ISO 16017-2)

Spécificité de la méthode :

La méthode permet de mesurer le 1,2-dichloroéthane parmi d'autres COV ou hydrocarbures chlorés.

Sélectivité / interférences :

La présence d'interférences peut diminuer la capacité et le débit d'échantillonnage.

Influence des conditions environnementales :

Pas d'effet de la vitesse du vent entre 0,1 et 2,5 m.s⁻¹. La vitesse d'air minimale de 0,1 ms⁻¹ est requise. Une forte humidité peut affecter la désorption sur supports en charbon actif (générique).

Efficacité de désorption :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Conservation :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane, stockage réfrigéré conseillé (générique).

Capacité de piégeage :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Limite de quantification :

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Domaine de validation :

Non précisé pour le 1,2-dichloroéthane.

Domaine de mesure accessible :

Non précisé pour le 1,2-dichloroéthane.

Durée de mesure

Non précisée pour le 1,2-dichloroéthane.

Incertitudes :

Non précisées pour le 1,2-dichloroéthane.

La méthode 4, au travers des données du protocole HSE MDHS 80 et des normes NF EN ISO 16017-1 (HSE-MDHS 104) et NF EN ISO 16017-2, présente pour le 1,2-dichloroéthane des données de validation incomplètes ou manquantes : le domaine de validation, la limite de quantification ne sont pas spécifiques au 1,2-dichloroéthane, les efficacités de piégeage et de désorption ne sont pas renseignées, la conservation ainsi que l'incertitude sont évaluées par rapport à d'autres composés organiques volatils. Ce protocole est générique et ne donnent pour le 1,2-dichloroéthane que les valeurs de débit d'échantillonnage des différents dispositifs.

La méthode consistant à effectuer un prélèvement passif sur tube absorbant, suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie gazeuse détection avec détection FID voire MS est donc classée en catégorie 3 pour le suivi de la VLEP-8h du 1,2-dichloroéthane.

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

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail, trois d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur (méthode 1 (EPA TO1, EPA TO2 et EPA TO17), méthode 2 (NF EN ISO 16017-1) et méthode 4 (NF EN ISO 16017-2)).

Deux autres méthodes ont également été recensées : il s'agit de la méthode 5 décrite par les protocoles EPA TO14A et EPA TO15 mettant en œuvre un prélèvement actif par canister suivi

d'une analyse par GC/MS et de la méthode 6 décrite par le protocole EPA TO3 décrivant un prélèvement par préconcentration cryogénique et une analyse par GC/FID ou ECD.

Ces différents protocoles sont génériques aux COV. Quelques données spécifiques au 1,2-dichloroéthane 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 22 : Principales caractéristiques des méthodes applicables à l'air intérieur

Méthode			Limite de détection	Commentaires
N°	Descriptif	Protocole		
1	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID, ECD ou MS	EPA TO1	NR	Volume de rétention sur tenax : 10 .g ⁻¹ à 38°C
		EPA TO2	NR	A 37 ng.L ⁻¹ : taux de récupération = 85% (CV = 11%)
		EPA TO17	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 : CS III, C 1000, Sphero carb, Chrom. 106 (SSV 17L), Carbopack™ B, Tenax (SSV 5.4L) or Combination Tubes 1, 2 or 3.
2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	NF EN ISO 16017-1	NR	Cf. § 5.2.2
4	Prélèvement passif par diffusion sur tube adsorbant, polymères poreux. Désorption thermique et analyse par GC/FID.	NF EN ISO 16017-2	NR	Cf. § 5.2.4
5	Prélèvement par canister Préconcentration Analyse par GC/MS	EPA TO14A	0,05 ng	Le 1,2-dichloroéthane, le trichloroéthylène et le tétrachloroéthylène coéluent sur une colonne 0.66-m 3% SP2100
		EPA TO15	MDL = 0,24 ppvb en mode SCAN (MDL = limite de détection de la méthode : produit de l'écart-type de sept analyses répétées et de la valeur « t » du test de Student au niveau de confiance de 99 %)	- Reproductibilité (valeur absolue de la différence entre les mesures de répétition de l'échantillon divisée par la valeur moyenne) : 36,2% à 1,6 ppvb. - Différence entre la quantité dopée et la valeur mesurée divisée par la quantité dopée : ○ FY-88 TAMS AA = 6,8% (N=30) ○ FY-88 UATMP AA = 11,4 % (N=3) <i>Program UATMP : EPA's Urban Air Toxics Monitoring</i> <i>Program TAMS : EPA's Toxics Air Monitoring Stations</i>
6	Prélèvement par préconcentration cryogénique – analyse par GC/ FID ou ECD	EPA TO3	NR	L'efficacité de récupération était de 100 + 5 % telle que déterminée en comparant des injections directes en boucle d'échantillon (5cc) avec des techniques de collecte cryogénique Test 1 (4 runs, 200cc samples) Moyennes = 44 ppb (RSD = 3,4%) Test 2 (8 runs, 200-cc samples) 1,9 ppb (RSD = 5,1%)

4.6 Conclusions et recommandations

Cinq méthodes de mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées.

La méthode 1a, décrite par 9 protocoles, consiste à effectuer un prélèvement actif sur support charbon actif, une désorption solvant et une analyse par chromatographie gazeuse avec détection FID ou ECD. Elle présente des données de validation relativement complètes et permet de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h sur 8 heures à condition d'appliquer un débit de 0,05 L.min⁻¹.

Cette méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, sous réserve d'adapter le débit de prélèvement. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.

La méthode 1b, décrite par 2 protocoles, consiste comme pour la méthode 1a à effectuer un prélèvement actif sur support charbon actif, une désorption solvant. L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse avec injection gazeuse de l'espace de tête et détection FID. La méthode présente des données de validation relativement complètes et permet de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. Toutefois les seules données d'incertitudes disponibles correspondent à des écart-types relatifs, et l'incertitude globale élargie n'est pas mentionnée. La méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption préconisé par cette méthode (diméthylacétamide) est classé reprotoxique de catégorie 1B.

Les méthodes 2, 3 et 4, génériques aux COV, sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique de la VLEP-8h en raison de l'absence de données essentielles de validation concernant le 1,2-dichloroéthane :

- la méthode 2 consiste à réaliser un prélèvement actif sur support poreux suivi d'une désorption thermique et d'une analyse GC/FID. Elle ne présente pas de données de validation sur l'efficacité de piégeage, de désorption, de qualité de la conservation ou d'incertitudes propres au 1,2-dichloroéthane ;
- la méthode 3 consiste à effectuer un prélèvement passif sur un badge adsorbant, suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par chromatographie gazeuse avec détection FID voire MS. Le domaine de validation et la limite de quantification ne sont pas spécifiques au 1,2-dichloroéthane. Les efficacités de piégeage et de désorption ne sont pas renseignées, la conservation ainsi que l'incertitude sont évaluées par rapport à d'autres composés organiques volatils ;
- la méthode 4 consiste à effectuer un prélèvement passif sur tube absorbant, suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie gazeuse avec détection FID voire MS. Le domaine de validation et la limite de quantification ne sont pas spécifiques au 1,2-dichloroéthane. Les efficacités de piégeage et de désorption ne sont pas renseignées, la conservation ainsi que l'incertitude sont évaluées par rapport à d'autres composés organiques volatils.

Le CES recommande donc la méthode suivante :

Tableau 8 : Méthode recommandée pour la mesure du 1,2-dichloroéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode				Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Principe	support	désorption	analyse		
Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID ou ECD	Tube charbon actif (100/50mg)	Disulfure de carbone	GC/FID	HSE-MDHS 96 (2000)	<u>1B</u>
				HSE-MDHS 104 (2016)	
		NIOSH 1003 (2003)			
	Tube charbon actif (400/200mg)	Disulfure de carbone	GC/FID	INSHT MTA/MA-043/A99 (1999)	
				ISO 16200-1 (2001)	
				OSHA Org - 03 (1979)	
Tube charbon actif (400/200mg)	Disulfure de carbone	GC/FID	Non précisé	IRSST 173-1 (1995)	
			INRS-MétoPol M-395 (2004)		
Tube charbon actif (400/200mg)	Disulfure de carbone	GC/FID	Non précisé	IFA 6976 (1991)	

4.7 Bibliographie

Anses (2016) – Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective- Seconde édition - mise à jour en 2016. Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France

Anses (2017) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Rapport d'expertise collective – Juillet 2017.

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 portant modification de la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

IARC Re-evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide (Part 1, Part 2, Part 3) IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. 1999 ; 71 : 501-529.

Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2018, mis à jour septembre 2019)

DGUV ZH 1/120.48E - BGI 505.48 (1991). "Method for the determination of 1,2-dichloroethane [Air Monitoring Methods, 1999] Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany (Hauptverband der Berufsgenossenschaften) Centre for Accident Prevention and Occupational Medicine Alte Heerstraße 111, 53757 Sankt Augustin Expert Committee Chemistry Carcinogenic substances Order number: ZH 1/120.48E Established methods Issue: March 1991." The MAK-Collection for Occupational Health and Safety. doi: (<https://doi.org/10.1002/3527600418.am10706e0004>, accédé le 25/09/2018)

EPA (1984) TO 2 : Method for the determination of volatile organic compounds in ambient air by carbon molecular sieve adsorption and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-2.pdf>, accédé le 25/09/2018)

EPA (1999) TO 14A : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-14ar.pdf>, accédé le 25/09/2018)

EPA (1999) TO 15 : Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS) (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-15-supplement.pdf>, accédé le 25/09/2018)

EPA (1999) TO 17 : Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. (<https://www.epa.gov/sites/production/files/2019-11/documents/to-17r.pdf>, accédé le 25/09/2018)

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 pages. (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs72.pdf>, accédé le 25/09/2018)

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 pages. (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, accédé le 25/09/2018)

HSE-MDHS 88 (1997) Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air. Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography. 20 pages. (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 25/09/2018)

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>, accédé le 25/09/2018)

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>, accédé le 25/09/2018)

IFA 6976 (1991) - IFA-Arbeitsmappe - Kennzahl: 6976 - 1,2-Dichlorethan - Lieferung: 07/1991- 2 pages

INRS-MétroPol M-395 (2004) - 1,2 Dichloroéthane - 3 pages. (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_395-1/FicheMetropol-METROPOL_395.pdf, accédé le 25/09/2018) + données de validation 1,2- dichloroéthane - 2 pages (http://www.inrs.fr/dms/metropol/DonneesValidationMetropol/Validation_295-1/MetroPol-Donnees-Validations-Validation_295.pdf, accédé le 25/09/2018)

INSHT MTA/MA-032/A98 (1998) Determinación de vapores orgánicos en aire - Método de adsorción en carbón activo / Cromatografía de gases- 17 pages. (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_032_A98.pdf/3b41758a-2677-4a80-9f44-d4861169e309, accédé le 25/09/2018)

INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) Determinación de hidrocarburos clorados III (1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano) en aire - Método de adsorción encarbón activo / cromatografía de gases. 12 pages. https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_043_A99.pdf/136cdaee-8a64-463a-b606-00686e22b274, accédé le 25/09/2018)

IRSST (1995) - IRSST. "Analyse du dichloroéthane-1,2". Méthode 173-1. Méthodes analytiques. Montréal: IRSST, 1995. (<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/58>, accédé le 25/09/2018).

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.

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

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.

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.

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.

NIOSH 1003 (2003) NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Hydrocarbons Halogenated : Method 1003, Issue 3, dated 15 Marc 2003 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1003.pdf>, accédé le 25/09/2018)


OSHA Org -03 (1979) OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene Dichloride– Organic method #03 April 1979. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org003/org003.html>, accédé le 25/09/2018)

5 Dibromure d'éthylène (1,2-dibromoéthane)

5.1 Informations générales

5.1.1 Identification de la substance

Tableau 23 : Identification du 1,2 dibromoéthane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	1,2 dibromoéthane	HSDB
Synonymes	Dibromoéthane, dibromure d'éthylène, ethylene dibromide	
N° CAS	106-93-4	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	203-444-5	
Formule brute	C ₂ H ₄ Br ₂	
Formule semi-développée		
Famille chimique	Hydrocarbures aliphatiques halogénés	
<i>HSDB</i> : http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+536 (consulté le 05/09/2019)		

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 24 : Propriétés physico-chimiques du 1,2 dibromoéthane

Identification de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore	HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	187,861	
Point d'ébullition (°C)	131,3 °C	
Point de fusion (°C)	9,8°C	
Densité vapeur (air=1)	6,48	
Densité relative (eau=1)	2,16832 à 25°C	
Tension de vapeur	1,13 kPa à 20°C 11,2 mm HG à 25°C soit 1,5 kPa à 25°C	
Solubilité	Peu soluble dans l'eau (0,4% en masse à 25°C) Soluble dans l'éthanol, l'oxyde de diéthyle, le benzène, l'acétone, le tétrachlorure de carbone et la plupart des solvants organiques	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 7,68 mg.m ⁻³	
Principales impuretés	-	
<i>HSDB</i> : http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+536 (consulté le 05/09/2019)		

5.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un gaz extrêmement inflammable et peut provoquer le cancer.

Tableau 25 : Classification du 1,2 dibromoéthane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
00	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		
	Corrosion/Irritation cutanée catégorie 2	H315 : Provoque une irritation cutanée		
	Lésions oculaires graves/Irritation oculaire catégorie 2	H319 : Provoque une sévère irritation des yeux		
	Toxicité aiguë (par inhalation) catégorie 3	H331 : Toxique par inhalation		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles Exposition unique catégorie 3	H335 : Peut irriter les voies respiratoires		
	Cancérogène de catégorie 1B	H350 : Peut provoquer le cancer		
	Danger pour le milieu aquatique, toxicité à long terme (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/111405>, consulté le 05/09/2019)

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

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

(source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/13105>, consulté le 05/09/19)

5.3 Utilisations et situations d'exposition

5.3.1 Production / distribution / importation

Le 1,2 dibromoéthane est produit à partir de la réaction de l'éthylène gazeux et du brome. Celle-ci peut être réalisée par différents procédés de synthèse. Le procédé le plus utilisé consiste en la bromation de l'éthylène en phase liquide à 35-85°C.

(source : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~tUMhU3:3>, consulté le 05/09/19).

5.3.2 Usages / secteurs d'activité

Le 1,2 dibromoéthane est principalement utilisé comme intermédiaire ou catalyseur de synthèse organique (colorants, produits pharmaceutiques). Il a été utilisé et peut être utilisé dans certains pays comme additif des essences au plomb. Il est également utilisé comme produit chimique de laboratoire et dans la fabrication de régulateur de pH et produit de traitement des eaux, produit photochimique et polymères.

Le 1,2 dibromoéthane a également été utilisé en tant que nématocide par fumigation des sols. Cette utilisation est interdite depuis les années 2000 dans l'Union Européenne ainsi que dans de nombreux pays compte-tenu de sa toxicité.

(sources Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.132> , consulté le 05/09/2019, et fiche toxicologique INRS FT86 : http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_86, consulté le 05/09/2019).

5.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

5.4.1 VLEP françaises

Le 1,2 dibromoéthane ne dispose pas de valeur limite réglementaire contraignante ou indicative, ni de valeur indicative non réglementaire en France.

5.4.2 VLEP établies dans la directive 2019/130

La directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante:

- VLEP-8h = 0,8 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

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

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

5.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en 1,2 dibromoéthane recensés dans l'air des lieux de travail.

Tableau 26 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID ou GC/ ECD	MDHS 96 (2000)	/
		NIOSH 1008 (1994)	
		OSHA ORG -02 (1979) révisée (1981)	
		INRS MétroPol M-403 (2014)	
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant multicouche (carbopackB + Carbosieve SIII ou carboxen 1000), une désorption thermique puis une analyse par GC/MS	/	EPA TO17
3	Prélèvement actif par canister suivi d'une analyse par GC/MS	/	EPA TO14A EPA TO-15

Une seule méthode de mesure du 1,2 dibromoéthane spécifique du domaine de l'air des lieux de travail a été recensée. Elle fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 5.5.2. Le détail de cette méthode de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 4.

Aucune méthode spécifique à la mesure du 1,2-dibromoéthane dans l'air intérieur n'a été identifiée auprès des sources reconnues proposées dans la méthodologie du GT Métrologie. Trois méthodes de mesure des composés organiques volatils (COVs) dans l'air extérieur mentionnant le 1,2-dibromoéthane ont été recensées (Cf. Tableau 26). Ces méthodes peuvent être mises en œuvre dans l'air intérieur. Leurs principales caractéristiques sont synthétisées dans la partie 5.5.3.

Tableau 27 : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail

Méthodes					
N°	Référence protocoles	Prélèvement	Support	Désorption	Analyse
1	MDHS 96 (2000) NIOSH 1008 (1994)	Actif par pompage	Charbon actif (100/50 mg)	benzène/méthanol	GC/ECD
	OSHA ORG-02 (1979)			xylène	
	INRS MétroPol M-403 (2014)			disulfure de carbone	GC/FID

5.5.2 Evaluation détaillée de la méthode de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h

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

Tableau 28 : Classement de la méthode de mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/ECD	MDHS 96 (2000) NIOSH 1008 (1994) OSHA ORG-02 (1979)	3
	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-403 (2014)	2

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 0,08 – 1,6 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP – 8h

Le graphique ci-dessous présente le domaine pour lesquelles les différentes méthodes ont été testées, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP -8h recommandée par le CES VLEP.

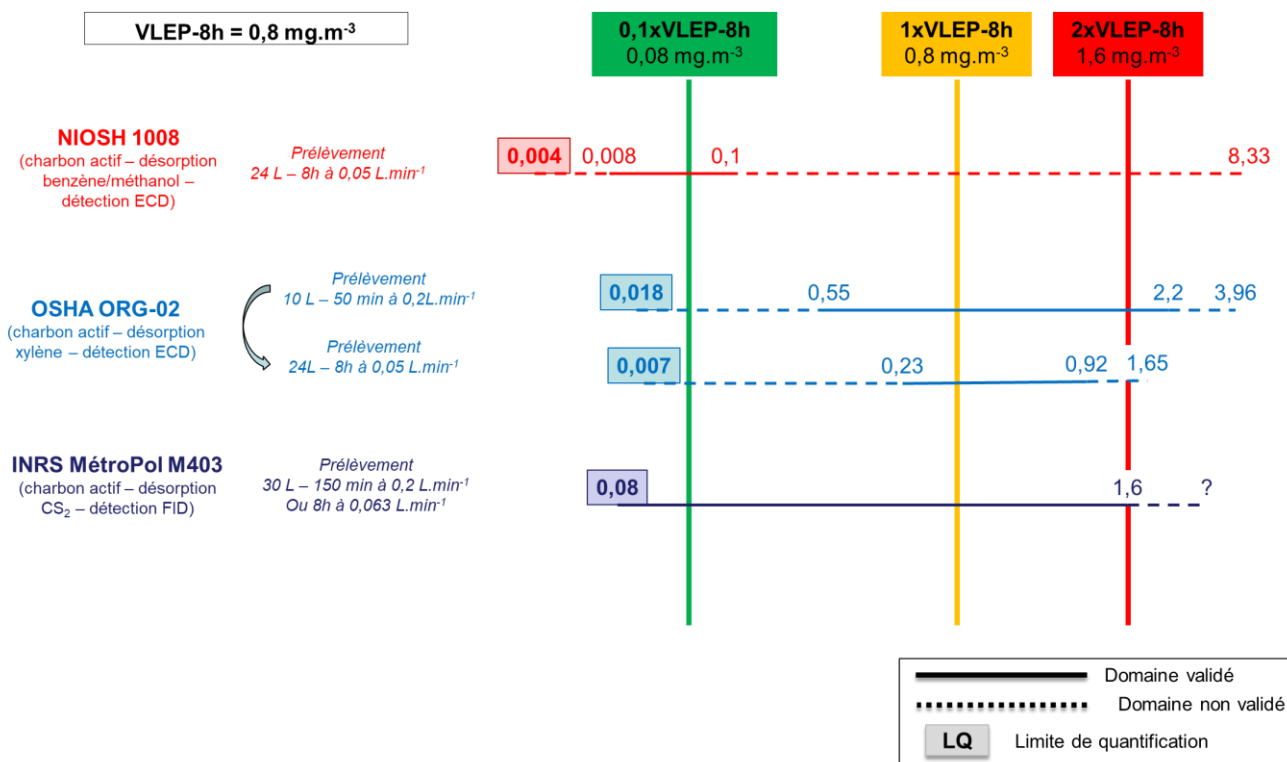


Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure du 1,2 dibromoéthane comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne 2019/130

La méthode recensée repose sur un prélèvement actif sur un tube de charbon actif. Le support après prélèvement est désorbé par extraction au solvant et analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme ou par capture d'électrons.

Cette méthode est décrite au travers de quatre protocoles MDHS 96 (2000), NIOSH 1008 (1994), OSHA ORG-02 (1979) et INRS MétroPol M-403 (2014). Le protocole MDSH 96 (2000) renvoie au protocole NIOSH 1008 (1994).

L'évaluation de la méthode détaillée ci-dessous repose donc sur l'analyse des données issues des trois protocoles, NIOSH 1008 (1994), OSHA ORG-02 (1979) et INRS MétroPol M-403 (2014)

Les trois protocoles utilisent le même type de support de prélèvement type SKC lot 106 ou équivalent (tube de charbon actif avec une zone de mesure de 100 mg et une zone de garde de 50 mg) mais dans des conditions de débit et de durée de prélèvement différentes.

- NIOSH 1008 recommande un débit compris entre 0,02 et 0,2 L.min⁻¹ et une durée de prélèvement variable en fonction des débits mis en œuvre, le volume recommandé prélevé étant compris entre 0,1 et 25 litres.
- OSHA ORG-02 recommande un débit de 0,2 L.min⁻¹ et une durée de prélèvement de 50 min soit un volume prélevé de 10 litres.
- INRS MétroPol M-403 recommande un débit de 0,2 L.min⁻¹ et une durée de prélèvement de 150 min soit un volume prélevé de 30 litres.

Les solvants utilisés lors de la désorption sont différents puisque le protocole NIOSH 1008 recommande l'utilisation d'un mélange benzène/méthanol (99/1 V/V), l'OSHA ORG-02 le xylène et l'INRS MétroPol M-403 le disulfure de carbone.

Ces protocoles diffèrent également par le type de détecteur utilisé. Pour les protocoles NIOSH 1008 et OSHA ORG-02, les détecteurs utilisés sont des détecteurs à capture d'électrons (⁶³Ni

ECD) alors que dans le protocole l'INRS MétroPol M-403 le détecteur utilisé est à ionisation de flamme (FID). Il est précisé dans le protocole OSHA ORG-02 que l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons permet d'obtenir une meilleure sélectivité vis-à-vis des hydrocarbures.

Domaine de validation :

- NIOSH 1008 : le domaine de validation couvre 0,2 à 2,4 µg, soit 0,008 à 0,096 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 25L, ce qui représente 0,01 à 0,1 * VLEP-8h ;
- OSHA ORG-02 : le domaine étudié dans le cadre de l'efficacité de désorption couvre le domaine de 0,55 à 2,2 mg.m⁻³ soit environ 0,7 à 2,75 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 10 L soit 50 min dans les conditions préconisées ;
- INRS MétroPol M-403 : le domaine de validation couvre le domaine correspondant à 0,1 à 2*VLEP-8h soit 0,08 à 1,6 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 30 L (150 min à un débit de 0,2 L/min).

Capacité / volume de claquage:

- NIOSH 1008 : il n'est pas mesuré de claquage pour 200 µg de 1,2-dibromoéthane prélevé à 0,6 L.min⁻¹ sur tube de charbon actif de type SKC lot 106 et MSA lot 6 sans que les conditions d'humidité ne soient précisées, ni les durées de prélèvement ou les volumes d'air prélevé ;
- la capacité du support adsorbant (tube de charbon SKC lot 105) est d'au moins 21 mg en air sec : il n'a pas été observé de claquage lors d'un prélèvement de 4 heures à un débit de 0,2 L.min⁻¹ (soit 48 L d'air) dans une atmosphère contenant 446 mg.m⁻³ de 1,2-dibromoéthane. Cette capacité permet donc d'effectuer un prélèvement de 25 L d'air dans une atmosphère du 1,2-dibromoéthane à une concentration nettement supérieure à 2*VLEP-8h en air sec ;
- le volume de claquage ou la capacité du support n'ont pas été déterminés dans des conditions d'humidité relatives égales ou supérieures à 80% ;
- OSHA ORG-02 : aucun claquage n'est observé au cours d'un prélèvement de 18 L d'une atmosphère contenant 2,2 mg.m⁻³ de 1,2-dibromoéthane (HR = 80%) au débit de 0,2 L.min⁻¹. Dans ces conditions, la capacité du support est donc d'au moins 39,6 µg ;
- cette capacité permet d'atteindre une concentration supérieure à 2*VLEP-8h dans des conditions d'humidité relatives égales à 80% ;
- INRS MétroPol M-403 : il n'est pas précisé la capacité de stockage et le volume de claquage. Toutefois, la méthode permet d'atteindre 2 fois la VLEP-8h.

Limite de quantification :

- NIOSH 1008 : la limite de quantification est égale à 0,1 µg par échantillon (limite basse du domaine de mesure) ce qui correspond, dans les conditions du protocole, à une limite de quantification de 0,004 mg.m⁻³ pour 25 L d'air prélevé. Cette limite de quantification est inférieure à 0,1*VLEP-8h ;
- OSHA ORG-02 : la limite de quantification est estimée à partir de la limite de détection en considérant que LQ= 3,3 * LD. La limite de détection analytique étant de 54 pg par injection de 1 µL (soit 0,005 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé), la limite de quantification est de 0,178 µg sur le support, soit 0,018 mg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevé. Cette limite de quantification est inférieure à 0,1*VLEP-8h ;

- INRS MétroPol M-403 : la limite de quantification est estimée à partir de la limite basse du domaine de validation, à savoir 2,4 µg soit 0,08 mg.m⁻³ pour 30 L d'air. Cette limite de quantification correspond à 0,1 * VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Les domaines des différents protocoles sont fournis pour des durées de prélèvement nettement inférieures à 8 heures pour les protocoles OSHA ORG-02 et INRS MétroPol M-403 (50 min pour OSHA ORG-02, 150 min pour INRS MétroPol M-403) et variables en fonction des débits mis en œuvre pour le protocole NIOSH 1008.

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de la limite de quantification et de la capacité de piégeage du support en considérant un prélèvement de 8h au débit de prélèvement recommandé :

- NIOSH 1008 : en considérant une mesure pendant 8 heures à un débit de 0,05 L.min⁻¹ (compris dans la plage de débit recommandée 0,02 à 0,2 L.min⁻¹), le volume prélevé est de 24 L (compris dans la plage de volume recommandé 0,1 L à 25 L). Compte-tenu de la LQ de 0,1 µg et de la capacité de piégeage minimale de 200 µg, le domaine accessible est de 0,004 à 8,33 mg.m⁻³. Dans ces conditions, le domaine accessible couvre 0,1 à 2 fois la VLEP-8h. ;
- OSHA ORG-02 :
 - en considérant une mesure pendant 8 heures au débit recommandé de 0,2 L.min⁻¹, le volume prélevé est de 96 L. Compte tenu de la LQ de 0,178 µg et de la capacité de piégeage de 39,6 µg, le domaine accessible est de 0,002 - 0,41 mg.m⁻³ et ne couvre donc pas la partie haute du domaine 0,1 à 2*VLEP-8h ;
 - toutefois le support étant identique à celui mis en œuvre dans le protocole NIOSH 1008, il est possible d'abaisser le débit de prélèvement à 0,05 L.min⁻¹ et de prélever 24L en 8 heures. Dans ces conditions, le domaine accessible est 0,007 – 1,65 mg.m⁻³ et couvre donc le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h ;
- INRS MétroPol M-403 :
 - la méthode permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 30 L à 0,2 L.min⁻¹, ce qui correspond à un prélèvement de 150 min ;
 - sans information sur la capacité du support il n'est pas possible de déterminer s'il serait possible d'effectuer un prélèvement de 8 heures au débit recommandé de 0,2 L.min⁻¹ à 2*VLEP-8h ;
 - en abaissant le débit à 0,063 L.min⁻¹, il est possible d'effectuer un prélèvement de 30 L d'air sur 8 heures. Il est à noter que ce débit de prélèvement est compris dans la gamme préconisée par le protocole NIOSH 1008 (0,02 à 0,2 L.min⁻¹), mettant en œuvre le même support de prélèvement.

Efficacité de désorption :

- NIOSH 1008 : l'efficacité de désorption a été testée sur 31 échantillons. Le taux de récupération moyen à partir des tubes commerciaux SKC lot 106 et MSA lot 6 varie entre 85 et 93% pour des quantités de dopage non précisées. Le taux de récupération sur tube de charbon dopé avec des quantités comprises entre 0,2 et 2,4 µg de 1,2 dibromoéthane varie entre 91 et 93 % ;

- OSHA ORG-02 : l'efficacité de désorption a été testée sur 6 tubes de charbon SKC lot 107 respectivement dopés avec 2,5 ; 5 et 10 L d'une solution contenant 1 mL.L⁻¹ de 1,2-dibromoéthane dans le xylène, ce qui représente des concentrations égales à 0,55 ; 1,1 ; et 2,2 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 10 L. Dans ces conditions, le taux de récupération moyen est de 86,2% (85,9% pour 5,5 µg/échantillon ; 88,2% pour 11 µg/échantillon ; 84,4% pour 22 µg/échantillon) ;
- INRS MétroPol M-403 : sur la plage de 0,08 à 1,6 mg.m⁻³, l'efficacité de désorption varie de 95,4 ± 1,8 % à 98,9 ± 1%.

Linéarité du détecteur :

- NIOSH 1008 : la linéarité du détecteur a été vérifiée ;
- OSHA ORG-02 : la linéarité du détecteur a été vérifiée ;
- INRS MétroPol M-403 : la linéarité a été vérifiée sur la gamme de 2,4 µg à 48 µg pour 30 L d'air prélevé, soit 0,08 à 1,6 mg.m⁻³.

Conditions environnementales et interférences :

- NIOSH 1008 : il n'est pas identifié d'interférences. Il est cependant précisé que la colonne ou les conditions de séparation doivent être modifiées en cas de problème d'interférence ;
- OSHA ORG-02 : il est précisé que la présence d'autres solvants (sans que leur nature ne soit précisée) diminue généralement la capacité du support. Concernant les interférences analytiques, l'ajustement des conditions chromatographiques permettent de s'en affranchir ;
- INRS MétroPol M-403 : le protocole ne précise pas d'éventuelles interférences.

Conservation des échantillons :

- NIOSH 1008 : les échantillons doivent être conservés à - 25°C ou en dessous jusqu'au démarrage de l'analyse. Le protocole mentionne que des échantillons dopés avec 0,2 et 2 µg de 1,2-dibromoéthane et conservés à une température inférieure à -20°C étaient stables pendant 12-13 jours sans que les taux de récupération ne soient précisés. Le protocole mentionne également des taux de récupération variant entre 76 et 87% déterminés lors d'une étude terrain (0,1 µg de 1,2-dibromoéthane par échantillon) sur 7 jours sans que les conditions d'essais ou de stockage ne soient clairement précisées. La variation du taux de récupération sur plusieurs jours est supérieure à 10% ;
- OSHA ORG-02 : les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur jusqu'au démarrage de l'analyse. Il est précisé que, dans le cas où la conservation est réalisée à température ambiante, le taux de récupération est inférieur à 75%. Des essais de conservation ont été réalisés sur des durées allant jusqu'à 16 jours à une concentration de 1 mg.m⁻³ et une humidité relative de 80%. Le taux de récupération immédiatement après prélèvement varie de 80,7 à 93,7% (moyenne 84,7%), après stockage 3 jours à température ambiante, il est de 74,5% en moyenne et après 3 jours à -5°C de 76,8%. Après 7 jours à température ambiante, il baisse à 72,4% et 7 jours à -5°C, il est de 79%. Le taux de récupération moyen après 16 jours à température ambiante est de 72,4% et de 73,85% à température réfrigérée. La variation du taux de récupération entre l'analyse immédiate et après stockage 3 jours à température ambiante ou à -5°C est supérieure à 10%. Il en est de même pour des durées de conservation plus longues ;
- INRS MétroPol M-403 : le protocole indique un temps de conservation de 8 jours à 20°C sans que les conditions d'humidité ne soient spécifiées mais vraisemblablement comprises entre 35 et 55% selon des informations fournies par l'INRS. Dans ces conditions, le taux de récupération après passage aux ultra-sons (30 min) est de 97,8% pour un dopage de 2,4

μg ($0,008 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 30 L prélevés) et de 96% pour un dopage de $48 \mu\text{g}$ ($1,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$; 30 L prélevés).

Spécificité de la méthode - Interférents :

Il s'agit d'une méthode classique de mesure de l'exposition aux agents chimiques qui nécessite un matériel habituel tant au niveau du prélèvement que de l'analyse. La méthode permet de mesurer le 1,2-dibromoéthane parmi d'autres solvants. Les protocoles ne mentionnent pas d'interférents connus. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-dibromoéthane et les autres COV présents dans l'air échantillonné.

Incertitudes :

Aucun des protocoles ne présente de données d'incertitudes élargies déterminées conformément à la norme NF EN 482 ; toutefois des données sont disponibles permettant d'apprécier les incertitudes associées à cette méthode de mesure pour les protocoles NIOSH 1008 et OSHA ORG-02 :

- NIOSH 1008 fournit comme incertitude une précision globale (overall precision) égale à 0,044 avec les tubes commerciaux SKC et MSA lot 106 ;
- OSHA ORG-02 : l'erreur standard sur la concentration cible est estimée à 9,3% ;
- INRS MétroPol M-403 : l'incertitude n'est pas précisée. Les écart-types de répétabilité obtenus lors des essais de conservation des échantillons et de désorption varient de 1 à 1,8%.

La méthode, au travers des données des protocoles NIOSH 1008, OSHA ORG-02 et INRS MétroPol M-403, présente des données de validation relativement complètes. Elle permet de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h à condition d'adapter les conditions opératoires des trois protocoles : augmenter la durée de prélèvement à 8 heures et diminuer le débit de prélèvement.

Des données d'incertitude sont disponibles dans les protocoles NIOSH 1008 et OSHA ORG-02 (biais, précision), mais l'incertitude élargie n'a pas été déterminée selon la norme EN 482. Ces données ont été déterminées sur une gamme de concentration nettement plus élevée que la gamme à considérer. Par ailleurs, les taux de récupération déterminés après conservation à température ambiante ou réfrigérée (-5°C ou inférieure à -25°C) dans ces protocoles ne satisfont pas aux exigences de la norme NF EN ISO 22065 :2019¹¹. De ce fait, la méthode telle que décrite par ces protocoles, mettant en œuvre respectivement une désorption benzène/méthanol (99/1) ou xylène et une détection par ECD, est classée en catégorie 3. Par ailleurs, il est rappelé que le benzène est classé cancérigène 1A.

Les données de validation disponibles dans le protocole INRS MétroPol M-403, mettant en œuvre une désorption avec du CS_2 et une détection FID, satisfont à la plupart des exigences sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. Les données d'incertitudes élargies ne sont pas disponibles, seuls des écart-types de répétabilité sont donnés. La capacité du support ou le volume de claquage n'ont pas été étudiés. Toutefois la validation de la méthode a été réalisée sur la plage d'intérêt. L'influence des conditions environnementales et des interférents n'est pas mentionnée.

La méthode consistant à effectuer un prélèvement actif sur charbon actif, une désorption CS_2 et une analyse par GC/FID est donc classée en catégorie 2 pour le suivi de la VLEP-8h. L'utilisateur est alerté sur le fait que le solvant de désorption (CS_2) est classé reprotoxique 2.

¹¹ Cette norme annule et remplace la norme NF EN 1076 de 2010.

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

Aucune méthode de mesure du 1,2-dibromoéthane dans l'air intérieur n'a été recensée.

Deux méthodes de mesure dans l'air ambiant génériques aux COV et mentionnant le 1,2-dibromoéthane ont été recensées :

- une méthode, décrite par le protocole EPA TO17, consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube adsorbant multicouche (carbopackB + Carbosieve SIII ou carboxen 1000), une désorption thermique puis une analyse par GC/MS. La seule information relative au 1,2-dibromoéthane concerne le volume de claquage qui serait supérieur à 5 L dans le cas de prélèvement de traces à 25°C et pour des humidités relatives allant de 0 à 90% ;
- une méthode, décrite par les protocoles EPA TO14A et EPA TO-15 mettant en œuvre un prélèvement actif par canister suivi d'une analyse par GC/MS.

Ces méthodes sont génériques aux COV. Aucune donnée de validation relative au 1,2-dibromoéthane n'est disponible, ni information sur la plage de concentration sur laquelle ces méthodes peuvent être mises en œuvre dans l'air intérieur.

5.6 Conclusions et recommandations

Une seule méthode de mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail a été recensée et évaluée.

Cette méthode, décrite par 4 protocoles, consiste à effectuer un prélèvement actif sur support adsorbant, puis une désorption solvant et une analyse par chromatographie gazeuse avec détection FID (INRS MétroPol M-403) ou ECD (NIOSH 1008, OSHA ORG-02, HSE MDHS 96).

La méthode présente des données de validation relativement complètes et permet de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h sur 8 heures à condition de diminuer le débit de prélèvement.

Toutefois, concernant les protocoles NIOSH 1008 et OSHA ORG-02, qui mettent en œuvre une désorption benzène/méthanol ou xylène, les taux de récupération après conservation des échantillons sont faibles et ne satisfont pas aux exigences normatives. Par ailleurs, il est rappelé que le benzène est classé cancérigène 1A.

Le protocole INRS MétroPol M-403, mettant en œuvre une désorption CS₂, présente des données de validation sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h qui répondent à la plupart des exigences, notamment concernant l'efficacité de désorption et le taux de récupération après stockage des échantillons. Toutefois, l'incertitude élargie de la méthode n'a pas été déterminée et les seules données d'incertitude disponibles sont des écart-types de répétabilité. L'influence des conditions environnementales et des interférents n'est pas mentionnée.

La méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h, sous réserve d'abaisser le débit de prélèvement et de mettre en œuvre une désorption CS₂ suivie d'une analyse par GC/FID. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS₂) est classé reprotoxique 2.

Elle est en revanche classée en catégorie 3 dans le cas d'une désorption benzène/méthanol ou xylène suivie d'une analyse par GC/ECD et n'est, dans ce cas, pas recommandée.

Le groupe recommande donc la méthode indicative suivante :

Tableau 29 : Méthode recommandée pour la mesure du 1,2 dibromoéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode	Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50) – Désorption solvant (CS ₂) – Analyse GC/FID	INRS MétroPol M-403	2

5.7 Bibliographie

Anses (2016) – Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Méthode d'élaboration de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective- Seconde édition - mise à jour en 2016. Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France

Anses (2017) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Rapport d'expertise collective – Juillet 2017.

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2018, mis à jour septembre 2019)

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 22065 (2019) : Air des lieux de travail - Gaz et vapeurs - Exigences pour l'évaluation des procédures de mesure à l'aide de dispositifs de prélèvement par pompage - Air des lieux de travail - Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par pompage - Exigences et méthodes d'essai, Juillet 2019, 43p.

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/625/R-96/010b, January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 90p

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://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>, accédé le 16/04/2019)

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>, accédé le 16/04/2019)

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>, accédé le 21/09/2017)

INRS MétroPol M-403/V01 (2016) : dibromoéthane (http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_403, accédé le 25/09/2018)

NIOSH 1008 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, ethylene dibromide: Method 1008, Issue 2, dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1008.pdf>, accédé le 25/09/2018)

OSHA ORG-02 (1979), OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene dibromide –Method 02, april 1979 – revised November 1981. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org002/org002.html>, accédé le 25/09/2018)

6 Émissions d'échappement de moteurs diesel

6.1 Informations générales

Les éléments présentés dans ce chapitre sont extraits de la note d'appui scientifique et technique de l'Anses relative aux émissions des véhicules routiers diesel en France considérant la monographie n°105 du CIRC sur la cancérogénicité des émissions d'échappement (Anses, 2017a).

Les moteurs diesel sont présents partout dans le monde et constituent une source d'émissions polluantes : transports routiers, transports non routiers (maritime, ferroviaire), engins de travaux publics (mines, construction), générateurs électriques. Les moteurs à essence sont utilisés pour les transports routiers et des équipements manuels (par exemple tronçonneuses).

Les moteurs diesel et essence sont tous deux des moteurs à combustion interne mais diffèrent fondamentalement en termes de préparation du mélange air-carburant, d'allumage et de carburants utilisés. Dans les moteurs diesel, les conditions de combustion entraînent la formation de carbone élémentaire, de carburant partiellement brûlé, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de monoxyde de carbone. Aux bords extérieurs du jet de carburant brûlé, l'excès d'air entraîne des fortes températures et la formation d'oxydes d'azote. Dans les moteurs à essence, les conditions de combustion produisent peu de suie mais entraînent la formation de monoxyde de carbone, d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures imbrûlés et partiellement oxydés.

Les émissions à l'échappement des moteurs à combustion comprennent donc un mélange complexe et varié, composé de gaz (monoxyde de carbone et oxydes d'azote par exemple), de particules (incluant du carbone élémentaire et organique, des suies, des sulfates et des métaux), divers composés volatils (benzène par exemple) et semi-volatils et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) incluant des dérivés oxygénés et nitrés. La composition qualitative et quantitative des émissions à l'échappement dépend notamment du type et de la qualité du carburant, de l'huile de lubrification, de l'âge et du type de moteur, du dispositif de réduction des émissions à l'échappement, des réglages du moteur, de son état de maintenance et du profil d'utilisation (charge et accélération). Les sous-produits de combustion présents dans ces émissions représentent des milliers de composés chimiques présents dans les phases gazeuses et/ou particulaires et dont certains sont classés 1, 2A ou 2B par le CIRC.

En juin 2012, le CIRC a classé les émissions d'échappement des moteurs diesel comme cancérogènes pour l'Homme (groupe 1) et les émissions d'échappement des moteurs à essence comme possiblement cancérogènes pour l'Homme (groupe 2B). Dans sa monographie, le CIRC discute l'évolution des émissions diesel et l'impact des nouvelles technologies de réduction des émissions.

Historiquement, les émissions des moteurs diesel contenaient des quantités plus importantes de particules, tandis que celles des moteurs à essence contenaient des niveaux élevés de certains gaz tels que le monoxyde de carbone.

La composition du diesel et les technologies de motorisation ont évolué depuis de nombreuses années en vue de diminuer l'impact des émissions des moteurs des véhicules diesel sur la qualité de l'air. La diminution dans les carburants de la concentration en soufre [obligatoirement inférieure à 10 mg/kg depuis 2009 en France], la mise en place de catalyseurs d'oxydation [à partir de 1996

en France] et de filtres à particules de type « wall-flow »¹² [à partir de 2000 en France] ont permis une réduction importante de certaines émissions polluantes et ont modifié la composition des émissions. Le CIRC rapporte ainsi des réductions par ces technologies récentes des émissions de particules totales (typiquement de 99% en masse), de sulfates/nitrates, de carbone élémentaire, de suies, d'hydrocarbures, de HAP et nitro-HAP¹³ (52%-99%), de dioxines et furanes¹⁴ (60%-80%, 99% avec filtre à particules catalysé et système SCR ¹⁵), de particules en nombre¹⁶ (89% d'après une étude sur cinq moteurs) et d'oxydes d'azote¹⁷.

Le carburant et les technologies pour les moteurs à essence ont également évolué. Ainsi dans les carburants essence, le plomb tétraéthyle a été interdit en tant qu'additif au carburant [à partir de 2000 en France] et la teneur en benzène, classé cancérigène pour l'Homme (groupe 1), a été limitée [obligatoirement inférieure à 1 % v/v depuis 2000 en France¹⁸]. La plupart des automobiles à essence sont maintenant équipées de systèmes complexes de commande électronique à rétroaction, de systèmes d'injection de carburant via le port essence¹⁹ et de catalyseurs à trois voies qui ont réduit les émissions de particules, d'oxydes d'azote, de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures non-méthaniques ainsi que d'émissions non réglementées. Pour améliorer leur efficacité, les moteurs à essence les plus récents ont été équipés du système d'injection directe dans le cylindre, qui peut cependant augmenter les émissions de particules.

6.2 Utilisations et situations d'exposition

Les moteurs diesel sont largement utilisés sur les véhicules routiers ou non routiers ainsi que pour des applications fixes (compresseurs, groupes électrogènes). Les émissions de ces moteurs peuvent entraîner des effets néfastes sur la santé du fait des nombreuses substances dangereuses qu'elles contiennent. Les expositions professionnelles à ces émissions sont fréquentes et peuvent atteindre des niveaux bien supérieurs aux expositions environnementales

¹² Le filtre à particules de type « wall-flow » est le plus commun des types de filtres à particules appliqués au transport. Il est réalisé à partir d'une structure en nid d'abeilles. Cette configuration du nid d'abeilles permet, en obstruant un canal sur deux, de créer un chemin de filtration pour les gaz, en les forçant à traverser les parois poreuses des canaux.

¹³ En revanche, plusieurs études récentes montrent des résultats contradictoires avec parfois des augmentations des émissions de certains nitro-HAP avec certains systèmes de filtres à particules.

¹⁴ En revanche, certaines études ont rapporté une augmentation des émissions de dioxines/furanes avec l'utilisation d'additifs catalytiques au carburant à base de cuivre en présence de niveaux élevés de chlore dans le carburant.

¹⁵ SCR : système de réduction catalytique sélective (Selective Catalytic Reduction)

¹⁶ En revanche pour certains systèmes de filtres à particules (filtre à particules non catalysé avec un catalyseur d'oxydation en amont), bien que les émissions en nombre de particules solides soient fortement réduites par les filtres à particules, les émissions en nombre total de particules peuvent être augmentées avec ces filtres à particules, le sulfate et l'ammonium étant probablement les constituants majoritaires des particules.

¹⁷ En revanche, il a été observé sur des véhicules routiers dont la norme est antérieure à Euro 6/VI que certaines technologies associant un renforcement de la catalyse d'oxydation au filtre à particules pour gérer sa régénération (filtres à particules catalysés) entraînaient une augmentation des émissions de NO₂ (Afsset, 2009).

¹⁸ Directive européenne n° 98/70/CE entrée en vigueur le 1er janvier 2000.

¹⁹ Avec le système d'injection de carburant via le port essence, le mélange air/carburant est formé à l'extérieur du cylindre du moteur, dans le collecteur d'admission.

de la population générale car les moteurs diesel sont généralement utilisés à proximité directe des salariés ou à l'intérieur des locaux de travail.

Principales situations professionnelles entraînant des expositions aux émissions d'échappement de moteurs diesel :

- salariés travaillant dans des espaces confinés (les plus exposés) : utilisateurs d'engins à moteurs diesel pour la réalisation de travaux souterrains, conducteurs de chariots automoteurs diesel passant un temps notable à l'intérieur d'entrepôts...
- travailleurs chargés de l'entretien ou du contrôle technique des véhicules à moteur,
- personnel conduisant ou travaillant à proximité de motrices diesel ferroviaires,
- conducteurs d'engins (chantiers, industrie extractive...), de tracteurs agricoles, de poids lourds ou même de véhicules légers
- personnel travaillant à proximité de ces véhicules et engins (travail sur la voie publique, dans les cabines de péage ou les parkings).

(Source INRS <http://www.inrs.fr/risques/gaz-echappement/ce-qu-il-faut-retenir.html>, consulté le 05/09/2019).

6.3 Valeurs limites d'exposition professionnelle

6.3.1 VLEP françaises

Les émissions d'échappement de moteurs diesel ne disposent pas de valeur limite réglementaire contraignante ou indicative, ni de valeur indicative non réglementaire en France.

6.3.2 VLEP établies dans la directive 2019/130

La directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019, modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante:

- VLEP-8h = 0,05 mg.m⁻³ mesurée sous forme de carbone élémentaire.
- VLCT-15min = non établie

Après échange avec le CES VSR lors de sa séance du 17 et 18 octobre 2019, il a été retenu de prendre en compte la fraction alvéolaire pour l'évaluation des méthodes de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel au regard de la taille des particules considérée pour les émissions d'échappement de moteurs diesel : particules fines de diamètre inférieur à 2,5 µm incluant les particules ultrafines de taille inférieure à 0,1 µm.

6.4 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

6.4.1 Recensement des méthodes de mesure

Compte tenu de la forme sous laquelle le carbone est présent dans les particules émises par les moteurs diesel, qui dépend du processus de combustion du carburant, en relation avec la température lors de cette combustion, plusieurs fractions du carbone total existent et sont définies dans la norme NF EN 16909. Ces définitions, basées sur des considérations analytiques, sont les suivantes :

- carbone total (TC en anglais « Total Carbon ») : c'est la quantité totale de carbone présent dans un échantillon de matière particulaire ;
- carbone organique (OC en anglais « Organic Carbon ») : c'est la fraction du carbone total présente dans un échantillon, qui peut être volatilisée ou pyrolysée pendant l'analyse ;
- carbone élémentaire (EC en anglais « Elemental Carbon ») : c'est la fraction du carbone total présente dans un échantillon, caractérisée par son absence de volatilité et son inertie chimique ;
- carbone pyrolytique (PC en anglais « Pyrolytic Carbon ») : c'est la fraction du carbone organique qui est transformée en carbone élémentaire non graphitique par pyrolyse durant l'analyse ;
- carbone inorganique (IC en anglais « Inorganic Carbon ») : c'est la fraction de carbone total appartenant à des espèces minérales (carbonates ou autres espèces).

Il est à noter que, par ailleurs, selon les auteurs, la notion de carbone suie (BC en anglais « black carbon ») est aussi utilisée, laquelle correspondrait à une structure très proche de la fraction EC, mais avec une caractérisation reposant sur ses propriétés optiques d'absorption de la lumière (Airparif, 2014).

Ces différentes définitions, liées aux particules émises par les moteurs diesel, peuvent donc s'appliquer au domaine de l'air des lieux de travail, au domaine de l'environnement ou à d'autres domaines.

Le tableau suivant présente les trois méthodes et les protocoles de mesure de la concentration du carbone dans l'air en relation avec les particules diesel recensés dans l'air des lieux de travail et dans l'air ambiant (environnement).

Tableau 30 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de fractions de carbone (OC, EC ou TC) dans l'air des lieux de travail et l'air ambiant

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air ambiant /Air intérieur
1	Prélèvement des particules à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire. Dosage des fractions OC, EC et TC par coulométrie associée à un programme thermique	Norme NF EN 14530 (juin 2004) Air Monitoring Methods DFG Method 1 (2005) DGUV ZH 1/129.44E (1995) INRS Métropol M-341 (2016)	/
2	Prélèvement des particules à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction spécifique. Dosage de la fraction EC par analyse thermo optique en transmission	NIOSH 5040 (2016)	NF EN 16909 (2017)
3	Prélèvement des particules à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire. Dosage des fractions OC, EC et TC par spectrométrie IR non dispersif associé à un programme thermique.	Norme NF EN 14530 (juin 2004) Air Monitoring Methods DFG method 2 (2005)	/

Trois méthodes de mesures ont été identifiées, dont une méthode commune au domaine de l'air ambiant, qui diffèrent, pour chacune par la méthode d'analyse mise en œuvre.

Toutefois, il apparaît qu'indépendamment de la méthode d'analyse mise en œuvre, la méthode 3 ne peut être retenue, puisque :

- d'une part, la norme NF EN 14530 est un protocole qui ne mentionne que des exigences de performance, sans préciser d'éléments de validation de la méthode ;
- d'autre part, le protocole « Air monitoring Methods DFG (2005) partie 2 » décrit l'analyse du carbone présent sur un filtre après pré-traitement par acide sulfurique qui permet d'éliminer le carbone inorganique. Un processus de combustion permet de mesurer le CO₂ émis au cours du temps par spectrométrie par infra rouge non dispersif. La concentration mesurée est désignée comme la fraction de carbone totale TC, qui n'est pas la fraction d'intérêt.

Dans ces conditions, seules les méthodes 1 et 2 ont été évaluées car pouvant permettre la détermination de la fraction EC, qui est seule concernée par la présente expertise.

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 6.4.2. Les caractéristiques des méthodes de mesure dans l'air intérieur/air ambiant sont synthétisées dans la partie 6.4.3.

Le Tableau 31 regroupe les méthodes évaluées, en détaillant brièvement leur principe, à la détermination du carbone élémentaire (fraction EC) dans l'air des lieux de travail.

Tableau 31 : : Détail des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure de la fraction EC des émissions d'échappement de moteurs diesel dans l'air des lieux de travail

Méthodes					
N°	protocoles	Prélèvement	Support	Traitement de l'échantillon	Analyse
1	DFG method 1	MPG II PM 4F (stationary) FSP10 Cyclone Casella (HD) (personal)	filtre en fibres de verre ou en fibre de quartz	Traitement des filtres à l'acide chlorhydrique	Analyse thermique avec détection coulométrique
	DGUV ZH 1/120.44E	MPG II PM 4F (stationary)	Filtre en fibre de quartz		
	Metropol M-341	Cyclone de Dorr Oliver (personal)	Filtre en fibre de quartz		
2	NIOSH 5040	Cassette ouverte, fermée, cyclones, Impacteur à un point de coupure	Filtre en fibre de quartz	Traitement des filtres à l'acide chlorhydrique	Analyse thermo optique avec détection FID

Concernant les appareils de mesure à lecture directe, différents dispositifs ont été identifiés pour la mesure d'aérosols basés sur différents principes : photométrie, comptage optique de particules. Ils

permettent un suivi des concentrations quasi instantané ainsi qu'un suivi des distributions granulométriques (FD CEN/TR 16013-1, -2, -3). Il existe également des dispositifs de mesure en temps réel, portables mesurant le carbone suie par analyse par infra-rouge. Les éléments de caractérisation de ces instruments restent insuffisants à ce jour pour conduire une évaluation des méthodes de mesure associées.

6.4.1.1 Remarques préalables sur l'évaluation des dispositifs de prélèvement

Différents dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire ont été décrits et évalués dans le cadre de l'expertise du GT Métrologie sur les poussières sans effet spécifique (Anses, en cours de publication) notamment au regard de leurs performances relatives à l'efficacité de collecte vis-à-vis de la fraction conventionnelle alvéolaire. Dans le cadre de cette expertise, les dispositifs de prélèvement qui ont été classés en catégorie 2 sont des **cyclones qui se distinguent par des géométries et des débits différents : Higgins-Dewell (HD), Dorr-Oliver (DO), GK2.69, GK4.162, AI et GS-3.**

Pour la mesure des émissions d'échappements diesel, une attention particulière est à porter sur l'efficacité des dispositifs de prélèvement compte tenu de la granulométrie très fine de ces particules. En effet, les particules de diamètre granulométrique compris entre 0,05 et 1 μm représentent près de 90% des particules composant les émissions diesel. Mais il existe une grande variabilité en taille et en composition (Santé Canada, 2016). La charge électrique des particules diesel qui dépend de la taille et de la composition des particules (Jung & Kittelson, 2010) est également un point d'attention.

L'efficacité de ces dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire vis-à-vis de particules de petites tailles est un paramètre qui sera discuté dans le cadre de la présente expertise. L'efficacité de prélèvement des dispositifs évalués dans le cadre de PSES est proche de la courbe conventionnelle pour les particules les plus fines. Toutefois, ces dispositifs n'ont pas été testés avec des aérosols de diamètre médian inférieur à 1 μm . Concernant l'effet des charges électrostatiques, seuls les dispositifs de type cyclone DO et AI ont fait l'objet d'études expérimentales.

6.4.1.2 Remarques préalables sur les méthodes d'analyse des fractions OC et EC

Les méthodes et protocoles cités reposent tous sur la stabilité thermique du carbone :

- une première étape, consiste, par balayage de l'échantillon (filtre en fibres de quartz), selon un programme thermique défini sous un courant He/O_2 , à provoquer la volatilisation du carbone organique qui est oxydé en CO_2 pour être dosé ;
- une deuxième étape, consiste, sous balayage d'une atmosphère oxydante et selon un autre programme de température défini, à oxyder le carbone de la fraction EC en CO_2 pour être dosé.

Cependant, les protocoles d'analyse thermique avec détection coulométrique (méthode 1), décrits notamment dans la norme NF EN 14530, ne conduisent pas à des résultats comparables à ceux obtenus en appliquant les protocoles associant un suivi optique de l'échantillon, analyse thermo-optique (méthode 2), décrit par le protocole NIOSH 5040 et la norme NF EN 16909 car :

- la norme NF EN 14530 de 2005, décrit un processus thermique direct pour une séparation des fractions OC et EC. La fraction OC dosée avec ce protocole ne correspond qu'à une partie de la fraction organique réelle, celle qui se volatilise dans le four pendant l'analyse. Il reste une partie de la fraction organique, peu ou pas volatile à hautes températures, qui va former, au cours de l'analyse par thermolyse et pyrolyse, du carbone pyrolytique (PC) non graphitisé qui sera dosé avec la fraction EC, surestimant cette dernière. Ce processus ne

permet donc pas de distinguer dans la fraction EC le carbone élémentaire natif de la fraction PC formée durant l'analyse ;

- le protocole NIOSH 5040 et la norme NF EN 16909 de 2017 décrivent une méthode thermo-optique, avec différents paliers de montée en température de l'échantillon, définissant les températures, les durées des paliers, l'atmosphère inerte ou oxydante balayant l'échantillon. Elles mettent en œuvre un suivi optique par transmittance du filtre en temps réel par une diode laser émettant à environ 650 nm. Ceci permet de suivre les modifications des propriétés optiques de l'échantillon lorsque la fraction de carbone pyrolytique (PC) se forme puis se consume. Il est alors possible d'effectuer une correction du biais généré par le carbone pyrolytique sur la fraction EC. Dans ces conditions, ce processus permet de distinguer dans la fraction EC le carbone élémentaire natif de la fraction PC formée durant l'analyse.

Différents protocoles d'analyse ont été développés dans le cadre de projets de recherche européens (EUSAAR) ou américains (IMPROVE) applicables à l'analyse thermo-optique, se distinguant sur les paliers de températures et la surveillance optique au cours des dernières années. Des études comparatives (Chow et al., 2001 ; 2007) ont permis d'optimiser plusieurs paramètres des protocoles d'analyse : nombre de plateaux de température auquel est soumis l'échantillon, température et durée de chaque plateau, durée de la période sous atmosphère inerte, sous atmosphère oxydante. La quantité de carbone pyrolytique qui se forme, durant la première étape de l'analyse à haute température et sous atmosphère inerte, est très dépendante du profil de montée en température qui sera appliqué à l'échantillon, rendant plus ou moins aisée la détermination optique du point de coupure entre le carbone pyrolytique et le carbone élémentaire. Les protocoles ainsi optimisés sont les protocoles IMPROVE A et EUSAAR-2. Les paramètres des programmes thermiques (température et durées) des protocoles NIOSH 5040, IMPROVE A et EUSAAR 2, sont détaillés en Annexe 5.

La norme NF EN 16909, basée sur le protocole d'analyse EUSAAR, est issue d'études validées en vue de l'adoption d'une procédure commune pour la surveillance des fractions OC et EC dans des sites de l'Union Européenne, conformément à la Directive 2008/50/EC pour la surveillance de l'air ambiant. Elle a été prise en compte pour l'évaluation de la méthode 2 car elle permet d'apporter des données complémentaires de validation par rapport aux données du protocole NIOSH 5040 publié pour la mesure des particules diesel.

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

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

Tableau 32 : Classement des méthodes de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel pour la mesure de la fraction EC du carbone dans l'air des lieux de travail

Méthodes			Protocoles		Classement des méthodes de mesure pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h		
			Prélèvement et analyse	Analyse	Dispositif de prélèvement	Méthode d'analyse ⁽¹⁾	Evaluation globale
1	Prélèvement des particules à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire. Dosage des fractions OC, EC et TC par coulométrie associée à un programme thermique	Dispositifs de prélèvement individuels de type cyclone FSP10, Cyclone Casella (HD) Dorr Oliver (DO)	DFG (2005) Method 1 DGUV ZH1/120.44E (1995) Métropol M-341 (2016)	NF EN 14530 (2004)	1A	3	3
		Dispositifs de prélèvement fixes MPG II PM 4F	DFG (2005) Method 1 DGUV ZH1/120.44E (1995)		3		
2	Prélèvement des particules à l'aide d'un dispositif de prélèvement d'une fraction sélective. Dosage de la fraction EC par analyse thermo optique en transmission	Dispositifs de prélèvement individuels de type cyclone	NIOSH 5040 (2016).	NF EN 16909 (2017)	1A	2	2
		Impacteur à un point de coupure			3		

(1) Inclus les autres critères relatifs au prélèvement et ceux relatifs à l'analyse

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 0,005 – 0,1 mg.m⁻³, exprimé en carbone élémentaire dans la fraction conventionnelle alvéolaire, pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

Le graphique ci-dessous présente le domaine pour lesquelles les différentes méthodes ont été testées, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h recommandée par la directive européenne.

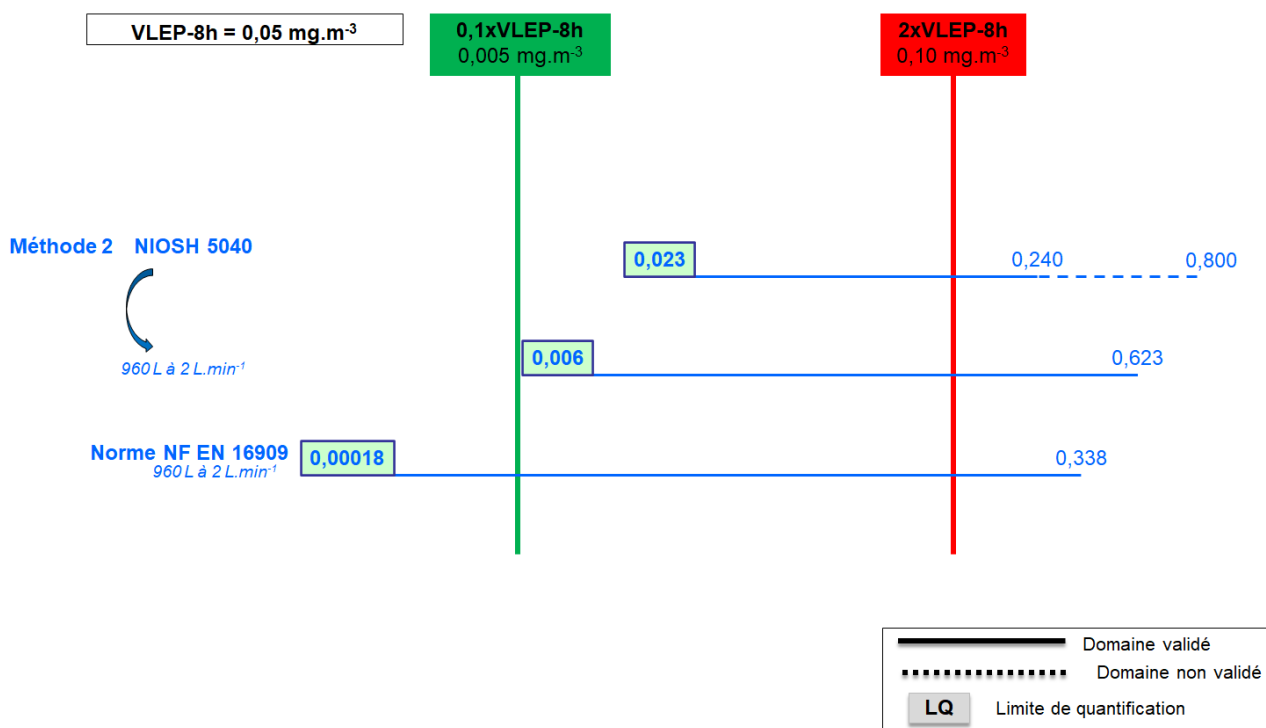


Figure 6 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel recommandée comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h proposée dans la directive européenne 2019/130

6.4.2.1 Méthode 1 : Prélèvement de la fraction alvéolaire sur filtre en fibres de verre ou fibres de quartz – Traitement thermique - Analyse par coulométrie

La méthode 1 consiste à prélever sur filtre en fibres de verre ou de quartz la fraction conventionnelle alvéolaire de l'aérosol et à analyser les fractions OC, EC et TC par coulométrie, en dosant le dioxyde de carbone généré durant les traitements thermiques successifs auxquels l'échantillon est soumis.

Cette technique permet au moyen d'un coulomètre, de doser quantitativement avec une électrode polarisée à un potentiel défini, le dioxyde de carbone en milieu tamponné à pH d'environ 9,7 à 10. Le choix des conditions d'électrolyse permet de doser le dioxyde de carbone dont la concentration en solution est liée à la masse de carbone contenu dans la fraction du carbone (OC ou EC) libéré lors du programme thermique subi par l'échantillon.

Les exigences de cette méthode sont indiquées dans la norme NF EN 14530.

Les protocoles DFG (1995), Métropol M 341 et DGUV ZH1/120.44E permettent de déterminer OC et EC suivant cette technique.

6.4.2.1.1 Evaluation de la conformité des dispositifs de prélèvement

La norme NF EN 14530 mentionne que la fraction alvéolaire doit être prélevée conformément à la norme NF EN 481 mais le type d'échantillonneur n'est pas mentionné.

Le protocole DFG Method 1 décrit des dispositifs de prélèvement à poste fixe et individuel qui permettent de collecter les émissions d'échappement diesel sur filtre en fibres de verre ou en fibres de quartz. Deux cyclones Higgins Dewell (HD) de géométries différentes sont cités : FSP10 et Casella, évalués dans le cadre de l'expertise sur les poussières sans effet spécifique.

Dans le cadre du protocole DGUV ZH 1/120.44E, le prélèvement est effectué à l'aide de dispositifs de prélèvement à poste fixe de la fraction alvéolaire (PM 4 F et MPG II). Dans ce protocole, le prélèvement au moyen d'un dispositif de prélèvement individuel - le cyclone Casella - est discuté. Le dispositif de prélèvement cyclone Casella, du fait de son débit de prélèvement plus faible que celui des préleveurs à poste fixe, peut être problématique en cas de faibles niveaux de concentration en raison de LQ plus élevées. Il ne serait pas de nature à couvrir un domaine de concentration satisfaisant. Le protocole mentionne que le cyclone Casella peut être adapté aux environnements souterrains où des niveaux d'exposition élevés sont attendus.

Selon le protocole Métropol M341, la mise en œuvre du cyclone Dorr-Oliver (DO) équipé d'une cassette 37 mm 3 pièces est recommandée.

En ce qui concerne la nature des filtres recommandés, le protocole DFG method 1 se différencie des deux autres protocoles par la possibilité de mettre en œuvre des filtres en fibres de verre ou de quartz, alors que les protocoles DGUV ZH1/120.44E (2005) et Métropol M 341 recommandent exclusivement des filtres en fibres de quartz. Le protocole DFG Method 1 précise que l'utilisation des filtres en fibres de verre ou de quartz est comparable en ce qui concerne le prélèvement, mais que, dans la phase de traitement thermique appliquée lors du prétraitement, les filtres en fibres de verre se fragilisent avec un risque d'entraîner une altération de leurs performances de collecte (si $T > 500^{\circ}\text{C}$) ce qui n'est pas observé avec des filtres en fibres de quartz.

Par ailleurs, ces filtres, étant de nature fibreuse, ne sont pas caractérisés par un diamètre moyen de pores comme les filtres membranes à structure poreuse (PVC, MCE). Le document du NIOSH « Filter pore size and aerosol sample collection » du Niosh Manual of Analytical Methods renseigne sur l'efficacité des filtres en fibres de quartz, assimilable aux filtres en fibres de verre. Par des mécanismes conjoints d'interception, d'impaction, de diffusion, de sédimentation et électrostatique, l'efficacité des filtres pour collecter les aérosols est donnée comme égale à 100% pour les diamètres aérodynamiques compris entre 10 nm et 10 μm hormis une zone de moindre efficacité (95 à 80%, entre 50 nm et 500 nm et centrée sur 200 nm). Il semble donc que les membranes fibreuses en quartz mises en œuvre dans les 3 protocoles, associées à un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire, soient de nature à pouvoir collecter quantitativement des particules contenues dans les émissions d'échappement de moteurs diesel, de tailles pouvant être de l'ordre de 0,1 μm , voire inférieures.

Toutefois, les particules issues des moteurs diesel, par nucléations et agrégations successives ont, au niveau de la zone respiratoire d'individus, généralement un diamètre supérieur à celui du point d'émission de ces particules, tout en restant inférieur au micron pour plus de 99% (Diesel Exhaust Particle Size, https://dieselnet.com/tech/dpm_size.php).

Les dispositifs de prélèvement de type cyclone DO et HD, dispositifs de prélèvement individuels décrits dans les protocoles DFG Method 1 et Metropol M341, sont considérés comme indicatifs de la fraction alvéolaire et classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction. Des écarts peu importants à la courbe conventionnelle sont mis en avant avec une surestimation pour les particules de diamètre inférieur à 4 μm et une sous-estimation pour les particules de diamètre entre 4 et 10 μm (Cf. Anses, 2020b).

Les experts du CES tiennent à mettre en avant l'écart faible à la courbe conventionnelle de ces dispositifs au regard de la distribution granulométrique des particules diesel caractérisées majoritairement par des particules de taille inférieure à 1 μm . De plus, ces dispositifs de prélèvement permettent de s'affranchir d'interférences d'autres particules carbonées de taille plus importante.

Aussi, considérant leurs performances pour les particules ultrafines, les dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire de type cyclone DO et HD, décrits dans les protocoles DFG Method 1 et Metropol M341, sont considérés comme adaptés au prélèvement des particules diesel et classés en catégorie 1A dans le cadre de la présente expertise.

En revanche, les dispositifs de prélèvement à poste de fixe, cités dans les protocoles DFG Method 1 et DGUV ZH1/120.44E, n'ont pas été évalués par rapport à leur efficacité vis-à-vis de la fraction alvéolaire dans le rapport relatif à l'évaluation des méthodes de mesure pour les poussières sans effet spécifique (PSES) car ils ne permettent pas d'effectuer des prélèvements individuels. Ils sont donc classés en catégorie 3 pour cette même raison dans la présente expertise.

6.4.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

La norme NF EN 14530 et les protocoles DFG method 1, DGUV ZH 1/129.44E et Métropol M-341 reposent sur une analyse basée sur la seule stabilité thermique des espèces carbonées qui ne permet pas de discriminer le carbone pyrolytique qui peut se former au cours de l'analyse. Cette absence de prise en compte du carbone pyrolytique peut biaiser le résultat de l'analyse ou conduire à des faux positifs pour des atmosphères non polluées par des émissions diesel.

La méthode d'analyse reposant sur un traitement thermique avec détection coulométrique manque de spécificité pour la mesure de la fraction EC car il n'est pas possible de discriminer le carbone pyrolytique pouvant se former au cours de l'analyse.

Aucun protocole ne mentionne de données de validation relatives aux taux de récupération, à la capacité de collecte des filtres et aux incertitudes. En conséquence, la méthode d'analyse est classée en catégorie 3.

6.4.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu que, dans les conditions des protocoles DFG Method 1 et MetroPol M341 :

- **les dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire sont classés en catégorie 1A au regard de leurs performances vis-à-vis du prélèvement des particules diesel ;**
- **la méthode d'analyse est classée en catégorie 3 ;**

la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement de la fraction conventionnelle alvéolaire sur filtre en fibres de verre ou de quartz et à analyser les fractions OC, EC et TC par coulométrie, par dosage du dioxyde de carbone généré après traitements thermiques appropriés de l'échantillon, est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

6.4.2.2 Méthode 2 : Prélèvement d'une fraction sélective sur filtre en fibres de quartz et analyse thermo-optique

La méthode 2, décrite par le protocole NIOSH 5040 et la norme NF EN 16909, consiste à prélever sur filtre en fibres de quartz une fraction sélective de l'aérosol puis à analyser la fraction carbonée pour en déterminer la partie élémentaire (EC). La détection est réalisée par un détecteur à ionisation de flamme permettant de doser le méthane, formé par réduction du dioxyde de carbone généré par l'oxydation (au moyen d'un oxydant, MnO₂) du carbone extrait de l'échantillon. Pour le traitement et l'analyse du filtre, seule une portion du filtre, obtenue par poinçonnage (S=1,5 cm²) est analysée.

La variation de la transmittance permet de mettre en évidence la formation du carbone pyrolytique. En effet, une diminution de la transmittance est observée lors de la formation du carbone pyrolytique alors qu'une augmentation rapide est observée lors de la disparition de ce carbone pyrolytique conjointement à la combustion de la fraction EC.

6.4.2.2.1 Evaluation de la conformité des dispositifs de prélèvement

Le protocole NIOSH 5040 décrit un processus de collecte des particules à l'aide d'une cassette à 3 étages, de diamètre 37 mm, sur un filtre en fibres de quartz, et qui peut être associé à un sélecteur granulométrique adapté à l'objectif des mesures.

Le protocole souligne que, dans la plupart des situations de travail (mines d'extraction de minerais, mines de chaux, quais de chargement de matériel), un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire de type cyclone peut convenir.

Dans certaines situations (mines de charbon par exemple), le protocole privilégie la mise en œuvre d'un impacteur (diamètre de coupure de 0,8 μm) afin de ne prélever que les particules submicroniques pour s'affranchir de l'interférence des poussières de charbon microniques.

Le protocole souligne aussi qu'il importe, lors du choix du préleveur, de pouvoir collecter sur toute la surface du filtre un dépôt homogène afin de permettre l'analyse d'une portion du filtre, obtenue par poinçonnage.

Il est également précisé que les particules à analyser, provenant des émissions diesel, ont un diamètre proche de 1 μm , que les différents types de préleveurs étudiés peuvent permettre d'obtenir un dépôt homogène sur le filtre et que les particules seront collectées avec une efficacité voisine de 100%.

En ce qui concerne les paramètres liés aux prélèvements, le protocole indique que le débit doit être compris entre 2 et 4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, avec des volumes *minima* et *maxima* égaux respectivement à 142 L et 19 m^3 pour des filtres de diamètre 37 mm.

En ce qui concerne l'utilisation de cyclones associés à la cassette de 37 mm, compte tenu du domaine des débits de prélèvement qu'il convient de respecter (entre 2 et 4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), les cyclones AI, GS3, HD (SIMPEDS -FSP2, Casella, SKC Plastic) et GK 2.69 seraient adaptés. Ces cyclones sont recommandés pour l'échantillonnage de la fraction alvéolaire et classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction (Anses, 2020b).

En ce qui concerne l'utilisation d'impacteurs en cascade, elle n'est pas préconisée dans les normes de prélèvement de la fraction alvéolaire ni dans l'expertise sur les poussières sans effet spécifique. Ils ont des caractéristiques de coupure granulométrique définies en fonction du diamètre des plateaux des différents étages et du débit de prélèvement propre à chacun d'eux. Ils ont été classés en catégorie 3 au regard de leur non-conformité aux fractions inhalable et alvéolaire notamment en raison de l'absence d'études expérimentales évaluant leur efficacité d'échantillonnage vis-à-vis de ces fractions conventionnelles (Anses, 2020b). Toutefois, le protocole NIOSH préconise ce dispositif qui pourrait permettre de s'affranchir des interférences avec les poussières de charbon.

Comme pour la méthode 1, considérant leurs performances pour les particules ultrafines ainsi que l'affranchissement des interférences potentielles d'autres particules carbonées, les dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire de type cyclone recommandés dans le protocole NIOSH 5040 et compatibles avec la gamme de débit fixée par ce protocole - à savoir les cyclone AI, GS3, HD et GK 2.69 - sont considérés comme adaptés au prélèvement des particules diesel et classés en catégorie 1A dans le cadre de la présente expertise.

En revanche, les dispositifs de prélèvement individuels de type impacteurs, dont l'utilisation peut être recommandée notamment sur certains sites (mines de charbon) sont classés en catégorie 3 au regard de leur non-conformité à la fraction conventionnelle alvéolaire. Toutefois, les experts du CES soulignent que les impacteurs pourraient être utilisés pour le prélèvement des particules diesel sous réserve de prendre en compte uniquement le filtre terminal et de vérifier la répartition homogène sur le filtre.

6.4.2.2.2 *Evaluation de la technique d'analyse*

La méthode d'analyse thermo-optique décrite par le protocole NIOSH 5040 et la norme NF EN 16909 est applicable à l'air des lieux de travail et à l'air ambiant.

Le dispositif d'analyse comporte un four, pouvant être balayé par un courant d'hélium, pour désorber dans un premier temps la fraction OC et les carbonates à une température contrôlée pouvant atteindre 850°C, puis par un courant He/O₂, permettant d'abord d'oxyder par combustion le carbone pyrolytique et ensuite la fraction EC en augmentant la température jusqu'à environ 940°C.

Une diode laser émettant vers 650 nm permet, tout au long de l'analyse thermique, de suivre la variation des propriétés optiques de l'échantillon, par transmittance ou par réflexion. Pour chaque fraction, les espèces carbonées, volatilisées sous atmosphère inerte ou oxydées par combustion sous atmosphère oxydante, traversent un second four renfermant du dioxyde de manganèse porté à 860°C pour ressortir sous la forme de dioxyde de carbone (CO₂), lequel est ensuite réduit en méthane (CH₄) par un catalyseur renfermant du nickel (Ni) pour être finalement dosé par un détecteur FID.

L'évolution des matières carbonées sur le filtre est suivie soit en réflectance, soit en transmittance, au moyen d'une source laser associée à un détecteur optique et permet de différencier la fraction pyrolytique PC qui se forme lors de la première étape, de la fraction du carbone élémentaire natif EC.

Le dispositif expérimental et le processus représentant l'évolution des espèces présentes sur le filtre correspondant au protocole NIOSH 5040, sont représentés sur les figures suivantes :

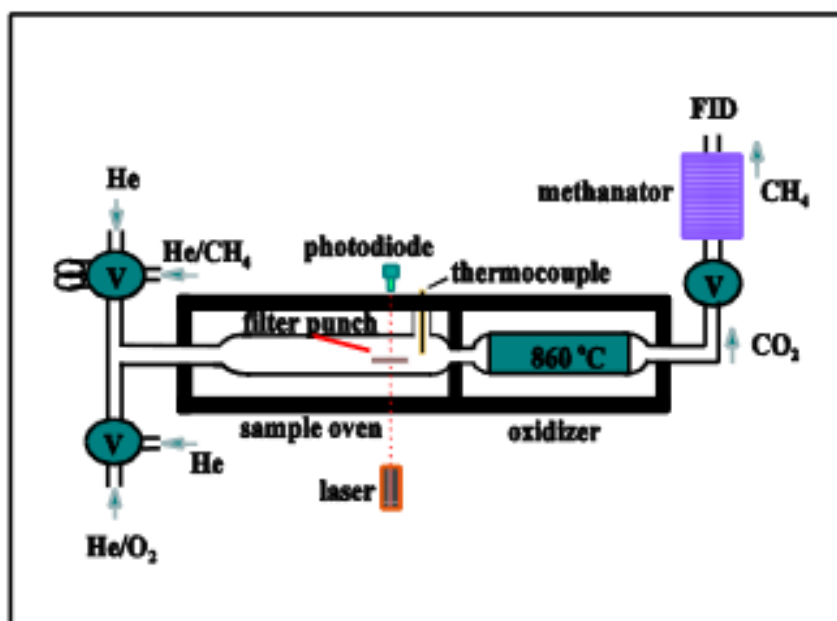


Figure 1. Schematic of Thermal-Optical Instrument (V=valve)

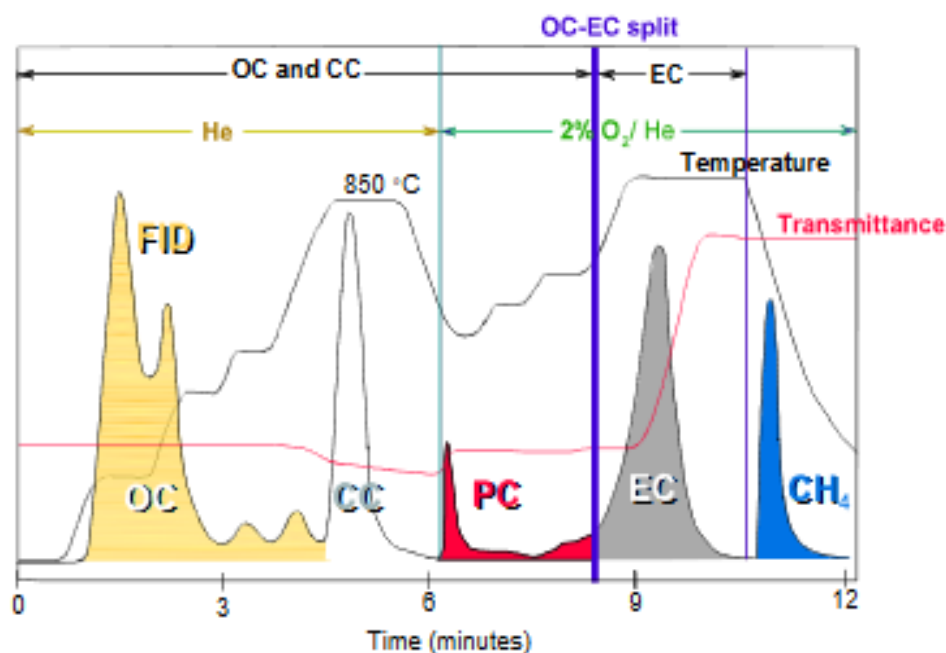


Figure 7 : Thermogrammes décrivant la formation successive des fractions, OC, CC, PC et EC (NIOSH 5040)

En suivant le processus de la figure précédente, la pyrolyse de la fraction OC en PC se produit lorsque l'échantillon est chauffé sous atmosphère inerte (He). Cette pyrolyse entraîne un assombrissement du filtre et une diminution de la transmittance. Sous atmosphère oxydante, le carbone pyrolytique (PC) se consume, le filtre s'éclaircit, la transmittance réaugmente et lorsqu'elle retrouve sa valeur initiale du début de l'analyse, cela indique que tout le carbone pyrolytique a été

brulé et qu'à partir de ce point tout le carbone qui sera consommé en CO₂ correspondra au carbone élémentaire originel de la particule.

La ligne de séparation (représentée en bleu) représente donc le point de séparation entre les fractions OC et EC (**OC-EC split point**).

On constate donc que, en l'absence de suivi optique du filtre, la fraction PC serait soustraite de la fraction OC et ajoutée à la fraction EC, ce qui générerait un biais positif pour la fraction EC et négatif pour la fraction OC, puisque la fraction PC appartient à la fraction OC.

Les données de validation du protocole NIOSH 5040 et de la norme NF 16909 sont présentées ci-dessous pour l'évaluation de la méthode d'analyse. A noter que les données du protocole NIOSH 5040 sont issues de mesures du carbone obtenues après dépôt de plusieurs composés organiques pour l'évaluation de la justesse de la méthode et de l'EDTA pour l'estimation de la LD correspondant à la fraction TC issue exclusivement de composés organiques. En l'absence de matériaux de référence, il n'est pas possible de distinguer les données propres à la fraction EC et celles propres à la fraction OC. Ces données sont exprimées pour la fraction EC à partir d'une génération de particules diesel en tunnel aéraulique.

Domaine de validation

Le protocole NIOSH 5040 a évalué l'incertitude globale de la méthode pour le domaine compris entre 23 et 240 µg.m⁻³ pour la fraction EC.

Le protocole précise que le domaine de mesure s'étend de 1 à 105 µg de carbone / portion de 1,5 cm² de filtre, ce qui correspond à un domaine de 5,7 à 599 µg de carbone/ filtre (surface de 8,55 cm²), soit un domaine de concentration, pour un prélèvement de 8 heures au débit de 2 L.min⁻¹, compris entre 0,006 et 0,63 mg.m⁻³.

Selon la norme NF EN 16909 utilisant le protocole d'analyse EUSAAR 2, le domaine de concentrations applicable est limité par le type de correction optique appliquée et par l'instrument utilisé pour l'analyse.

Les concentrations étant rapportées à l'unité de surface du filtre, ce protocole a été validé :

- pour la fraction OC, entre 1,8 et 49 µg.cm⁻² de carbone organique ;
- pour la fraction EC, entre 0,2 et 38 µg.cm⁻² de carbone élémentaire.

Capacité / volume de claquage :

Le protocole NIOSH 5040 indique que le volume maximal est de 19 m³, correspondant à une charge sur le filtre de 90 µg.cm⁻², pour la fraction EC correspondant à une limite haute pour la détermination pour cette fraction de 800 µg.m⁻³. Il est précisé que si la transmittance de l'échantillon est trop faible, des imprécisions sont possibles dans l'analyse des fractions OC et EC pour des charges supérieures à 20 µg.cm⁻² pour cette dernière.

Limites de détection et de quantification

Selon les données publiées par le protocole NIOSH 5040 pour estimer la limite de détection, il a été procédé à des dépôts sur filtres d'EDTA. Le dépôt d'EDTA, qui représente en l'occurrence la fraction de carbone total (TC), ne contient en fait que des composés organiques. Il semble néanmoins que, la réponse de l'analyseur étant indépendante de l'origine organique ou élémentaire du carbone, les limites de détection des fractions OC et EC sont sensiblement équivalentes, à l'incertitude près liée à une séparation satisfaisante des fractions OC et EC. Cette séparation dépend d'une précision optimale sur le « split point » lequel peut être dépendant de

différents facteurs (transmittance trop basse, intensité de la source laser, niveaux de la fraction EC excédant $20 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ sur le filtre) indiqués dans le protocole NIOSH 5040.

Le protocole NIOSH 5040 fournit une limite de détection en fraction de carbone total TC (qui correspond à la fraction OC puisque générée par un dépôt d'EDTA sur le filtre) en étudiant une gamme de dépôts compris entre $0,24$ et $2,82 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ rapportée à la surface du poinçon. Cette limite de détection est estimée à partir de la valeur moyenne des blancs et la pente de la droite de régression linéaire obtenue sur la gamme de dépôts d'EDTA. Elle est de $0,24 \mu\text{g}$ de carbone (ou $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$), avec une valeur moyenne sur des blancs de $(0,03\pm 0,01) \mu\text{g}$ de carbone, soit $1,7 \mu\text{g}$ de carbone/ surface totale du filtre.

La limite de quantification, calculée à partir de $3,3 \times \text{LD}$ serait alors de $5,6 \mu\text{g}$ de carbone/ surface totale du filtre. Il convient de noter que, pour améliorer cette limite analytique, une augmentation du volume prélevé et/ou l'utilisation de filtres de diamètre 25 mm pourraient être recommandées.

A partir des données issues de la norme EN 16909, qui définissent une gamme de concentrations applicable pour la fraction EC comprise entre $0,2$ et $38 \mu\text{g}$ de carbone/ cm^2 en laboratoire, correspondant alors à un domaine compris entre $1,7 \mu\text{g}$ et $325 \mu\text{g}$ par filtre de 37mm ($S= 8,55 \text{ cm}^2$), il serait possible de considérer que le point bas de ce domaine pourrait être estimé comme la limite de quantification de la fraction EC.

Domaine de mesure accessible

En considérant une surface de filtre de $8,55 \text{ cm}^2$ et un prélèvement de 8 heures à $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, soit un volume à prélever de 960 L, le domaine de mesure accessible estimé pour la fraction EC serait alors de :

- $1,8$ à $338 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à partir des données de la norme NF EN 16909 ($0,2$ et $38 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$) ;
- 6 à $623 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à partir des données du protocole NIOSH 5040 (1 à $105 \mu\text{g}$ de fraction EC/poinçon, ce qui, rapporté à la surface totale du filtre correspond à $5,7$ à $599 \mu\text{g}/\text{filtre}$).

Rendement de récupération

Compte tenu qu'il n'existe aucun matériau de référence primaire disponible pour les fractions OC et EC, le protocole NIOSH 5040 n'a pas déterminé de rendement de récupération pour la fraction EC.

La norme EN 16909 ne donne pas de valeur de rendement de récupération pour la fraction EC.

Interférences analytiques

Selon le protocole NIOSH 5040, les principaux interférents susceptibles de perturber l'analyse sont les carbonates inorganiques et la fumée de cigarettes. Toutefois, ces composés n'interféreraient pas habituellement. Cependant, la technique d'analyse permet, dans le traitement thermique appliqué lors de la détermination de la fraction OC, d'isoler les carbonates et de les séparer de la fraction OC. Indépendamment de ce traitement thermique, il est également possible d'éliminer les carbonates par traitement d'une autre fraction du filtre chargé avec des vapeurs de HCl (pH d'environ 2) pendant 1 heure et de comparer ensuite la quantité de carbonates sur la fraction du filtre traitée à HCl, avant puis après traitement à HCl par l'analyse. Lorsque les filtres sont traités avant analyse à HCl, une meilleure mesure des fractions OC et EC est obtenue, après élimination des carbonates.

Selon la norme EN 16909, des artéfacts et interférences peuvent affecter la qualité de l'analyse des fractions OC et EC et leur bonne séparation :

- ces différents artefacts sont dus à la formation du carbone pyrolytique (PC), la présence de carbonates susceptibles d'être identifiés, soit comme fraction OC, soit comme fraction EC, à d'éventuelles réactions catalytiques pouvant affecter la séparation entre les fractions OC et EC ;
- par ailleurs, la présence de carbone organique photo-absorbant peut affecter la correction laser car cette espèce est supprimée du filtre ou pyrolysée en mode He, ce qui modifie la transmittance ;
- d'autres artefacts plus spécifiques en cas d'échantillonnage dans l'air ambiant peuvent se produire (présence de Na et K dans les filtres ou dans les matières prélevées, de certaines espèces donneuses d'oxygène) et sont soit susceptibles d'interférer avec le dosage des fractions EC et OC, soit de catalyser l'élimination de la fraction EC à basse température affectant ainsi son évolution thermique.

Incertitudes

Selon le protocole NIOSH 5040, la méthode est considérée comme ayant un biais nul. L'incertitude globale (overall precision) a été déterminée à partir d'échantillons réels d'émissions d'échappement de moteurs diesel prélevées dans une zone de chargement (14 répétitions de l'essai). L'écart-type de répétabilité a été estimé à 5,6% (Sr), pour un niveau de 240 µg de la fraction EC/ échantillon (équivalent à 250 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 8 heures à 2 L/min). De plus, à partir d'échantillons préparés en laboratoire par génération de particules diesel (4 niveaux de concentrations en EC de 23 à 240 µg.m⁻³ (2,7 à 27 µg.cm⁻²), l'incertitude élargie a été déterminée à ± 16,7% au niveau de la charge minimale (« pointwise accuracy »), avec une fidélité globale de 8,5%. Cette incertitude diminue lorsque la concentration augmente (le protocole précise que la variance était à peu près proportionnelle à la concentration moyenne et que par conséquent, l'écart-type de répétabilité diminuait avec l'augmentation de la concentration). Le protocole NIOSH précise également que pour l'ensemble des essais l'incertitude élargie (« accuracy ») était inférieure à ±25%.

La norme EN 16909 présente, en annexe, un exemple de détermination de l'incertitude de mesure dans l'air ambiant (sur des filtres dont la surface d'impaction est égale à 13,9 cm²) pour une concentration de 5 µg.m⁻³, conduisant à une valeur de 47%.

Ainsi, la méthode d'analyse thermo-optique, qui se caractérise par un suivi de la variation des propriétés optiques de l'échantillon au moyen d'une source laser, permet d'identifier la formation du carbone pyrolytique et de corriger (en transmission ou en réflexion) les concentrations des fractions OC et EC, ce que ne peut réaliser une méthode d'analyse thermique sans suivi optique.

Les données de validation issues du protocole NIOSH 5040 et de la norme EN 16909, pour la mesure de la fraction EC, permettent de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

Toutefois, le taux de récupération de la fraction EC n'a pas été déterminé. En effet, l'absence d'étalon primaire certifié pour les fractions OC et EC conduit à ne pouvoir déterminer le rendement de récupération que sur la fraction TC (carbone total). De même que pour la méthode d'analyse thermique (méthode 1), il n'y a pas de donnée sur la capacité de piégeage des filtres en fibres de quartz utilisés.

Au vu des données disponibles, la méthode d'analyse de la fraction EC des particules provenant des émissions d'échappement de moteurs diesel est classée en catégorie 2.

6.4.2.2.3 Classement de la méthode de mesure

Compte tenu que :

- *parmi les dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire recommandés par le protocole NIOSH 5040, les cyclones sont classés en catégorie 1A au regard de leurs performances vis-à-vis du prélèvement des particules diesel, les experts du CES recommandent de privilégier les cyclones Higgins-Dewell (HD) qui se distinguent par des géométries et débits différents, avec l'utilisation de filtres de diamètre 25 mm pour une meilleure sensibilité de la mesure lorsque les ambiances paraissent peu polluées. Dans le cas d'ambiances soupçonnées comme fortement polluées, les cyclones Dorr-Oliver avec un filtre de diamètre 37 mm sont à privilégier pour limiter le risque de saturation de la mesure ;*
- *la méthode d'analyse, dans les conditions du protocole NIOSH 5040 complété par la norme NF EN 16909 (protocole EUSAAR 2) est classée en catégorie 2 ;*

la méthode de mesure, sous réserve de mettre en oeuvre un dispositif de prélèvement de type cyclone (DO ou HD) pour le prélèvement de la fraction conventionnelle alvéolaire sur filtre en fibres de quartz et d'analyser la fraction EC par analyse thermo-optique par dosage du méthane généré, est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

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

Les fractions conventionnelles utilisées pour la mesure de la concentration en particules dans l'air intérieur ou extérieur sont différentes : il s'agit des fractions PM₁₀ et PM_{2,5}. Elles sont définies comme la masse totale de particules prélevées, déterminée par une méthode de référence ou équivalente à la méthode de référence pour des diamètres aérodynamiques (D_{ae}) inférieurs à 10 et à 2,5 µm respectivement. Par ailleurs, le terme de particules ultrafines (PUF) désigne généralement les particules de diamètre inférieur à 0,1 µm (ou 100 nm), également appelées nanoparticules.

Concernant la composition chimique des particules, la norme NF EN 16909 utilisant le protocole d'analyse EUSAAR 2 décrit la méthode thermo-optique pour la mesure de la fraction EC, correspondant à la méthode d'analyse de la méthode 2 précédemment évaluée. Le prélèvement est à réaliser sur filtre dans la fraction PM_{2,5} selon la norme NF EN 12341 (2017).

Le guide méthodologique du LCSQA décrit la mesure de la composition chimique des particules submicroniques non réfractaires (NR-PM₁) dont l'espèce majoritaire est le carbone suie ou carbone élémentaire par Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM).

6.5 Conclusions et recommandations

Deux méthodes ont été évaluées pour mesurer les émissions d'échappement de moteurs diesel :

- méthode 1 : prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire – Analyse des fractions OC, EC et TC par coulométrie associée à un programme thermique ;
- méthode 2 : prélèvement des particules sur dispositif de prélèvement de la fraction adéquate – Analyse de la fraction EC par analyse thermo-optique – détection FID.

D'une manière générale ces méthodes consistent à réaliser un prélèvement d'aérosol sur filtre en fibres de quartz ou de verre contenu dans un dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire (méthode 1) ou de fraction spécifique (méthode 2).

Les **prélèvements** sont à réaliser sur des filtres en fibres de quartz, aptes à supporter, sans modification de leur état, les températures supérieures à 800°C lors de l'analyse.

Le CES souligne que l'efficacité des dispositifs de prélèvement de la fraction alvéolaire évalués dans le cadre de l'évaluation des méthodes de mesure pour les poussières sans effet spécifique (PSES) est proche de la courbe conventionnelle pour les tailles de particules issues des émissions diesel car elles sont caractérisées par une distribution granulométrique comprise entre 0,05 et 1 µm. Les performances de ces dispositifs pour les particules ultrafines et l'affranchissement des interférences potentielles d'autres particules carbonées de taille plus importante, ont conduit à considérer ces dispositifs comme adaptés au prélèvement des particules diesel.

Les cyclones Higgins-Dewell (HD) qui se distinguent par des géométries et débits différents, sont à privilégier avec l'utilisation de filtres de diamètre 25 mm pour les ambiances paraissant peu polluées. Dans le cas d'ambiances soupçonnées comme fortement polluées, les cyclones Dorr-Oliver avec un filtre de diamètre 37 mm sont à privilégier.

Les techniques d'analyse doivent permettre d'analyser la fraction de carbone élémentaire (EC) sur laquelle porte la VLEP-8h.

Les **méthodes d'analyse** reposent sur le principe général de traitement thermique du filtre sur lequel l'aérosol a été prélevé et sur la stabilité thermique du carbone au cours de l'analyse. Les programmes thermiques définis par les différents protocoles et normes se caractérisent par des paramètres qui diffèrent sur les valeurs de température appliquées, les durées, le nombre de cycles de traitement.

Les résultats obtenus par les méthodes 1 et 2 ne sont pas comparables en raison des différences d'analyse du carbone élémentaire natif et du carbone pyrolytique (PC) formé durant l'analyse :

- la méthode 1 est basée sur l'analyse thermique avec détection coulométrique, décrite par trois protocoles (- DFG Method 1 (2005), DGUV ZH1/120.44 (1995) et Métropol M341 (2016) –) et la norme NF EN 14530, avec un processus direct de séparation des fractions OC et EC. La formation du carbone pyrolytique (PC) non graphitisé par thermolyse et pyrolyse à partir d'une partie de la fraction OC va se retrouver comptabilisée avec la fraction EC ;
- la méthode 2 consiste en une analyse thermo-optique de l'échantillon puis un dosage par ionisation de flamme du méthane formé par réduction du CO₂, lequel se forme lors des processus thermiques appliqués à l'échantillon. Elle est décrite par le protocole NIOSH 5040 et complétée par la norme NF EN 16909 relative à la mesure des fractions OC et EC dans l'air ambiant et utilisant le protocole d'analyse EUSAAR 2. Elle met en œuvre un suivi optique de la transmittance du filtre en temps réel par une diode laser qui permet de suivre les modifications des propriétés optiques de l'échantillon, lorsque la fraction de carbone pyrolytique (PC) se forme puis se consume, permettant ainsi d'effectuer une correction du biais qu'il génère sur la fraction EC.

L'évaluation des méthodes aux fins de mesurer les émissions d'échappement de moteurs diesel a été menée en considérant pour les différents protocoles recensés :

- la capacité du dispositif de prélèvement à capter la fraction alvéolaire de l'aérosol (Anses, 2020a) ;
- les performances de la technique d'analyse (domaine d'application) ;
- les données de validation disponibles en comparaison aux exigences de la norme EN 482.

Cette évaluation a conduit à classer en catégorie 3 (méthode non recommandée), la méthode 1 principalement en l'absence de données de validation pour les critères essentiels relatifs aux taux de récupération, à la capacité de collecte des filtres et aux incertitudes. De plus, cette méthode

manque de spécificité pour l'analyse de la fraction EC car il n'est pas possible de discriminer le carbone pyrolytique qui peut se former au cours de l'analyse.

Le CES recommande la méthode 2, classée en catégorie 2 (méthode indicative, Tableau 33), pour effectuer les contrôles réglementaires de la VLEP-8h définie pour les émissions d'échappement de moteurs diesel. Les données de validation sont partielles, notamment en l'absence de matériau de référence primaire traçable pour l'analyse du carbone élémentaire et du carbone organique. Aucune distinction analytique absolue entre le carbone élémentaire et le carbone organique n'est possible. De ce fait, une partie des données de validation attachées à la méthode 2 sont issues de mesures de carbone total, extrapolant ces valeurs à la mesure du carbone élémentaire, différencié au sein du carbone total.

Tableau 33 : Méthode recommandée pour la mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h		
			Dispositif de prélèvement	Méthode d'analyse ⁽¹⁾	Evaluation globale
2	Prélèvement de la fraction alvéolaire par un dispositif de type cyclone sur filtre en fibres de quartz Dosage de la fraction EC par analyse thermo optique par transmittance	NIOSH 5040 (2016). NF EN 16909 (2017)	1A	2	2

6.6 Bibliographie

Airparif (2014). Airparif actualité n°42. Le carbone suie : enjeu présent et futur. https://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/NUMERO42.pdf

Anses (2017) Emissions des véhicules routiers diesel en France considérant la monographie n°105 du CIRC sur la cancérogénicité des émissions d'échappement. Note d'appui scientifique et technique. Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France

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 – Rapport d'expertise collective – Mars 2020 – rapport soumis à consultation publique.

Chow J. C., John G. Watson, Dale Crow, Douglas H. Lowenthal & Thomas Merrifield (2001) Comparison of IMPROVE and NIOSH Carbon Measurements, *Aerosol Science and Technology*, 34:1, 23-34, DOI: [10.1080/02786820119073](https://doi.org/10.1080/02786820119073)

Chow J.C., John G. Watson, L.-W. Antony Chen, M.C. Oliver Chang, Norman F. Robinson, Dana Trimble & Steven Kohl (2007) The IMPROVE_A Temperature Protocol for Thermal/Optical Carbon Analysis: Maintaining Consistency with a Long-Term Database, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57:9, 1014-1023, DOI: [10.3155/1047-3289.57.9.1014](https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.9.1014)

Directive (UE) 2008/50 du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

Directive (UE) 2019/130 du Parlement européen et du Conseil du 16 janvier 2019 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

Jung H. & David B. Kittelson (2005) Measurement of Electrical Charge on Diesel Particles, *Aerosol Science and Technology*, 39:12, 1129-1135, DOI: [10.1080/02786820500430357](https://doi.org/10.1080/02786820500430357)

Santé Canada (2016) Human Health Risk Assessment for Diesel Exhaust. Supporting document for ISBN 978-0-660-04555-9 (English) and 978-0-660-04556-6 (French) publications by Health Canada

Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2018, mis à jour septembre 2019)

DFG (2005) Diesel particulate matter. Method number 1. *The MAK-Collection Part III: Air Monitoring Methods, Vol. 10*. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft. ISBN: 978-3-527-31601-4

DFG (2005) Diesel particulate matter. Method number 2. *The MAK-Collection Part III: Air Monitoring Methods, Vol. 10*. DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft. ISBN: 978-3-527-31601-4

DGUV ZH1/120.44E (1995). Methods for the determination of carbon in the respirable dust fraction – applicable for particulate diesel engine emissions in working areas. *Air Monitoring Methods, Vol.4*

INRS Métropol M-341 (2016) Particules émises par des moteurs diesel

NF EN 14530 (2005) Air des lieux de travail - Dosage des matières particulaires émises par les moteurs diesel - Exigences générales

NF EN 16909 (2017) Air ambiant - Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) prélevés sur filtre - Air ambiant - Mesurage du carbone élémentaire (EC) et du carbone organique (OC) déposés sur filtre

NIOSH 5040 (2016). NIOSH manual of analytical methods. 5th edition, Diesel Particulate Matter (as Elemental Carbon) Method 5040, Issue 2 dated 10 March 2016. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2014-151/pdfs/methods/5040.pdf>, consulté le 05/10/2020)

Site Web (consultés en février 2020) :

EUSAAR (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research)

<http://www.eusaar.net/>

<http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC55238>

IMPROVE : Interagency Monitoring of Protected Visual Environments

<http://vista.cira.colostate.edu/Improve/>

https://dieselnet.com/tech/dpm_size.php

7 Conclusions et recommandations du CES

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 5 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/130 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que :

- l'épichlorhydrine et le dichlorure d'éthylène disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 1B ;
- la 4,4'-méthylènedianiline, le dibromure d'éthylène et les émissions d'échappement de moteurs diesel disposent d'une méthode de mesure classée en catégorie 2.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES VSR pour chacune des 5 substances.

Concernant la 4,4'-méthylènedianiline, le CES VSR souligne également l'existence de la méthode de mesure décrite par le protocole OSHA ORG 57 consistant à effectuer un prélèvement actif sur un filtre imprégné d'acide sulfurique, une désorption eau puis une dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique suivie d'une analyse par GC/ECD. Cette méthode de mesure est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable mais la méthode d'analyse est très sensible et a été validée sur un domaine de concentration très bas : 0,001 à 0,2 fois la VLEP-8h. Le CES VSR recommande donc également de valider une méthode de prélèvement qui permettrait de prélever la fraction inhalable et serait compatible avec la technique analytique détaillée dans le protocole OSHA ORG-57 et qui serait plus adaptée aux niveaux d'exposition professionnelle rapportés dans la littérature (Weiss *et al.* 2011).

Tableau 34 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
Épichlorhydrine	106-89-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID ou ECD	Tube charbon actif (100/50 mg) Désorption CS ₂ Analyse par GC/FID	NIOSH 1010 (1994)	1B	L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2
			Tube charbon actif (500 mg) Désorption Acétone Analyse par GC/ECD	DFG1 (1982)		
Dichlorure d'éthylène	107-06-2	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif. Désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID ou ECD	Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : Disulfure de carbone Analyse : GC/FID	HSE-MDHS 96 (2000) HSE-MDHS 104 (2016) NIOSH 1003 (2003) INSHT MTA/MA-043/A99 (1999) NF ISO 16200-1 (2001)	1B	Il est nécessaire d'appliquer un débit de 0,05 L.min ⁻¹ pour couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le CS ₂ utilisé pour la désorption est classé reprotoxique de catégorie 2.
			Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : o-Xylène Analyse : GC/ECD	OSHA Org -03 (1979)		
			Support : Tube charbon actif (100/50mg) Solvant : Non précisé Analyse : GC/FID	IRSST 173-1 (1995)		
			Support : Tube charbon actif (400/200mg) Solvant : Disulfure de carbone Analyse : GC/FID	INRS-MétoPol M-395 (2004)		
				IFA 6976 (1991)		

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS					
Dibromure d'éthylène	106-93-4	Prélèvement actif sur tube charbon actif (100/50) – Désorption solvant (CS ₂) – Analyse GC/FID		INRS MétroPol M-403 (2014)	2	<p>La méthode est classée en catégorie 2 car l'incertitude élargie de la méthode n'a pas été déterminée et les seules données d'incertitude disponibles sont des écarts-types de répétabilité. L'influence des conditions environnementales et des interférents n'est pas mentionnée.</p> <p>Il est nécessaire d'abaisser le débit pour pouvoir effectuer un prélèvement de 30 L d'air sur 8 heures. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS₂) est classé reprotoxique 2</p>
4,4'-Méthylènedianiline	101-77-9	Actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique Désorption solvant (eau) Analyse HPLC/UV	Dispositif de prélèvement de la fraction inhalable : GSP	DGUV ZH 1/120.39 E-GSP 2-HPLC (1994)	2	<p><u>Prélèvement</u> : le dispositif de prélèvement est indicatif de la fraction inhalable et donc classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à cette fraction conventionnelle.</p> <p><u>Analyse</u> : la méthode d'analyse est classée en catégorie 2, en raison de données de validation partielles. Il est nécessaire de mettre en œuvre les conditions du protocole DGUV ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC et d'effectuer 3 prélèvements successifs de 2h30 à l'aide d'un préleveur de la fraction inhalable GSP au débit de 3,5 L.min⁻¹, puis une extraction à l'eau et une analyse par HPLC/UV</p>

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS				
Émissions d'échappement de moteurs diesel	-	Prélèvement de la fraction alvéolaire par un dispositif de type cyclone sur filtre en fibres de quartz Dosage de la fraction carbone élémentaire (EC) par analyse thermo-optique par transmittance	NIOSH 5040 (2016) NF EN 16909 (2017)	2	<p><u>Prélèvement</u> : les performances des cyclones pour les particules ultrafines et l'affranchissement des interférences potentielles d'autres particules carbonées de taille plus importante, ont conduit à considérer ces dispositifs comme adaptés au prélèvement des particules diesel.</p> <p>Les cyclones Higgins-Dewell (HD) qui se distinguent par des géométries et débits différents, sont à privilégier avec l'utilisation de filtres de diamètre 25 mm pour les ambiances paraissant peu polluées. Dans le cas d'ambiances soupçonnées comme fortement polluées, les cyclones Dorr-Oliver avec un filtre de diamètre 37 mm sont à privilégier. La méthode de prélèvement est donc classée en catégorie 1A dans le cadre de la présente expertise.</p> <p><u>Analyse</u> : les données de validation sont partielles, notamment en l'absence de matériau de référence primaire traçable pour l'analyse du carbone élémentaire et du carbone organique. Aucune distinction analytique absolue entre le carbone élémentaire et le carbone organique n'est possible. De ce fait, une partie des données de validation sont issues de mesures de carbone total, extrapolant ces valeurs à la mesure du carbone élémentaire, différencié au sein du carbone total. C'est pourquoi la méthode d'analyse est classée en catégorie 2.</p>

Date de validation du rapport d'expertise collective par le comité d'experts spécialisé : 22/10/2020.

ANNEXES

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la 4,4'-méthylènedianiline (MDA) dans l'air des lieux de travail

Annexe 1.1 : Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique - Dispositif de prélèvement de type CFC, GSP ou IOM. Désorption avec une solution spécifique, par HPLC avec détection UV

Tableau 35 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - MDA

Méthode n° 1: Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique. Dispositif de prélèvement de type CFC ou GSP. Désorption avec une solution spécifique, par HPLC avec détection UV		Metropol M112 (INRS)	ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC (DGUV).	HSE MDHS 75/2
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		aérosol	aérosol	aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Actif	Actif
	Système de prélèvement	Filtres (2) en microfibres de quartz imprégnés avec 500 µl ac. sulfurique 1,5 M contenus dans un dispositif CFC	Filtre en fibres de verre imprégné ac. sulfurique (0,5 mol/L) contenus dans un dispositif GSP	Filtre en fibres de verre imprégné d'acide sulfurique. IOM ou dispositif de prélèvement équivalent
	Débit	1 L.min ⁻¹	3,5 Lmin ⁻¹	2 L.min ⁻¹
	Volume	240 L	500 L	200 L maximum
	Durée	Jusqu'à 8 h		100 min maximum. Nécessité de multiplier les prélèvements successifs pour couvrir 8h.
	Préparation échantillon	Désorption 10 mL d'acétonitrile + ac.sulfurique (1 goutte)	4 mL d'eau distillée +ultrasons	Désorption du filtre avec 2 mL de solution de NaOH dans méthanol
Analyse	Technique d'analyse	HPLC et détection UV	HPLC et détection UV	HPLC et détection UV
	Paramètres analytiques	Colonne Phase inverse C18 détection UV 210 nm	Colonne Phase inverse C18 détection UV 240 nm	Conditions précisées pour la MOCA : Column dimensions 100 mm x 4.5 mm ID Column packing S3 ODS2 Column temperature °C 20 °C Mobile phase 60:40 methanol:buffer Flow rate 0.8 ml.min ⁻¹ UV detector 242 nm

Tableau 36: Données de validation de la méthode 1 - MDA

Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtre(s) imprégné(s) d'acide sulfurique. Dispositif de prélèvement de type CFC ou GSP. Désorption avec une solution spécifique, par HPLC avec détection UV	Métropol M112 (INRS)	ZH 1/120.39 E- GSP 2-HPLC (DGUV)	HSE MDHS 75/2
Domaine de validation	0,015 à 0,21 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé	0,01 à 0,2 mg.m ⁻³ pour 500 L d'air prélevé	50 à 5500 µg.m ⁻³ pour 10L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Efficacité désorption non précisée	Efficacité désorption non précisée	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	N.a	N.a	N.a
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	N.a	N.a	N.a
Rétrodiffusion	N.a	N.a	N.a
Capacité / Volume de claquage	Non déterminé	Non déterminé	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Vérifiée jusqu'à 0,3 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé	Vérifiée jusqu'à 0,32 mg.m ⁻³ pour 500 L d'air prélevé	Procédure de calibration et de détermination de droite d'étalonnage décrite.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Etude sur 8 jours à 22°C ou 4 °C et 3 niveaux de concentrations les Kc variaient de 97 à 100%	Etude sur 21 jours à température ambiante et 3 niveaux de concentrations le Kc moyen est supérieur à 80 %.	Les filtres peuvent être conservés dans des récipients scellés pendant une semaine au maximum sans perte d'échantillon (les essais ne sont pas décrits, les coefficients de récupération ne sont pas renseignés).
Conditions environnementales	Non renseignées	Non renseignées Mesure possible du 3,3' diméthyl-MDA, O-toluidine, aniline.	NR
Sélectivité / Interférences	Sélectivité de l'HPLC	Sélectivité de l'HPLC, interférence du MDI et d'autres isocyanates	Les interférences des isocyanates sont mentionnées dans le cas de l'analyse de MDA.
Spéciation	N.a	N.a	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non mentionnée CV de 1,5 à 2,2%	Non mentionnée Ecart type relatif de 0,9 à 4,9%
	Limite de détection	0,5 µg/filtre soit 0,002 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé	0,5 µg/filtre soit 0,002 mg.m ⁻³ pour 500 L d'air prélevé
	Limite de quantification	3,5 µg/filtre soit 0,015 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé	4,2 µg/filtre soit 0,008 mg.m ⁻³ pour 525 L d'air prélevé
Informations complémentaires	-	-	

Annexe 1.2 : Méthode 2 : Prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette ouverte, désorption KOH, analyse HPLC avec détection UV et électrochimie

Tableau 37 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - MDA

Méthode n° 2 : Prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette ouverte, désorption KOH, analyse HPLC avec détection UV et électrochimie		NIOSH 5029
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Filtres en fibres de verre traités à l'acide contenus dans une cassette 37 mm ouverte
	Débit	1 à 2 L.min ⁻¹
	Volume	10 à 1000 L
	Durée	Jusqu'à 8 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 4 mL de KOH méthanol 0,1N juste après le prélèvement
	Technique d'analyse	HPLC et détection UV
	Paramètres analytiques	Colonne C18 détection UV 245 nm et électrode verre charbon 0,75-0,85 V / électrode Ag /Ag Cl

Tableau 38: Données de validation de la méthode 2 - MDA

Méthode 2 : Prélèvement actif sur filtre imprégné en cassette ouverte, désorption KOH, analyse HPLC avec détection UV et électrochimie		NIOSH 5029
Domaine de validation		0,0002 à 10 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération DE 80 à 94,5% pour des quantités déposées sur filtres par spiking variant de 0,037 à 3,7 µg.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		N.a
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		N.a
Rétrodiffusion		N.a
Capacité / Volume de claquage		Non déterminé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Vérifiée sur le domaine de 0,03 à 1,22 µg/mL pour la détection UV (1,2 à 48,8 µg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé) et pour la détection électrochimique (0,001 à 0,12 µg/mL soit de 0,04 à 4,8 µg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé)
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Stable au moins 60 jours à 20°C (Solution de désorption)
Conditions environnementales		Non renseignées
Sélectivité / Interférences		Sélectivité de l'HPLC, interférence du MDI
Spéciation		Oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non mentionnée
	Limite de détection	0,12 µg/filtre soit 1,2 µg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé avec détection UV et 0,007 µg/filtre soit 1,2 µg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé avec détection UV
	Limite de quantification	Non indiquée, estimée à 3 fois la Ld
Informations complémentaires		-

Annexe 1.3: Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné ac. sulfurique en cassette CFC, désorption eau, dérivation avec une solution d'anhydride heptafluorobutyrique HFAA), analyse par GC/ECD.

Tableau 39 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - MDA

Méthode n° 3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné ac. sulfurique en cassette CFC, désorption eau, dérivation HFAA, analyse par GC/ECD.		OSHA ORG-57
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Filtres en fibres de verre traités à l'acide sulfurique contenus dans une cassette 37 mm ouverte
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	100 L
	Durée	100 min
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 2 mL d'eau déionisée et dérivation HFAA
	Technique d'analyse	GC et détection capture d'électrons
	Paramètres analytiques	Colonne remplie 6 pieds x 2mm de diamètre 2mm, 3% OV101 sur Gas Chrom Q

Tableau 40: Données de validation de la méthode 2 - MDA

Méthode 3 : : Prélèvement actif sur filtre imprégné ac. sulfurique en cassette CFC, désorption eau, dérivation avec HFAA, analyse par GC/ECD.		OSHA-ORG 57
Domaine de validation		0,000081 à 0,0162 mg.m ⁻³ pour 100 L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération moyen de 91,8% pour une quantité de 0,814 µg (8,14 µg.m ⁻³ pour 100L d'air prélevé) déposée sur filtres par spiking et aspiration d'un volume d'air humide de 100L (RH 80%).
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		N.a
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		N.a
Rétrodiffusion		N.a
Capacité / Volume de claquage		Non déterminé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Vérifiée sur le domaine de 0,36 à 1,60 µg/échantillon pour 100 L d'air prélevé
Essais de conservation et de stockage avant analyse		Essais de conservation réalisés sur une durée de 9 jours à 2 °C ou à température ambiante. Les taux de récupération varient de 107,8% à 74,1% avec des taux plus faibles à température ambiante.
Taux de récupération après stockage		
Conditions environnementales		Non renseignées
Sélectivité / Interférences		Sélectivité de la GC, interférence du MDI
Spéciation		N.a
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	De l'ordre de 25 %
	Limite de détection	81 ng.m ⁻³
	Limite de quantification	81 ng.m ⁻³
Informations complémentaires		-

Annexe 1.4 : Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube gel de silice ou filtre imprégné ac. sulfurique contenu dans un dispositif GSP, désorption HCl, dérivation avec le dichlorhydrate de N-(naphtyl-1)éthylènediamine, le colorant azoïque obtenu est dosé par colorimétrie

Tableau 41 : Paramètres descriptifs de la méthode 4 - MDA

Méthode n° 4 : Prélèvement actif sur tube gel de silice ou filtre imprégné ac. sulfurique contenu dans un dispositif GSP, désorption HCl, dérivation avec le dichlorhydrate de N-(naphtyl-1)éthylènediamine, le colorant azoïque obtenu est dosé par colorimétrie		DGUV ZH 130.29E
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		aérosol
Actif / passif		Actif
Prélèvement	Système de prélèvement	Filtres en fibres de verre traités à l'acide sulfurique contenus dans un dispositif GSP Tube de gel de silice (500 mg) imprégné d'acide sulfurique
	Débit	Tube Gel de silice 0,66 L.min ⁻¹ GSP 3,5 L.min ⁻¹
	Volume	Tube Gel de silice 320 L GSP 525 L
	Durée	Tube Gel de silice 8 heures GSP 150 minutes
	Préparation échantillon	Désorption 4 à 5 mL HCl suivant le support et réaction de couplage avec le dichlorhydrate de N-(naphtyl-1)éthylènediamine
Analyse	Technique d'analyse	Colorimétrie
	Paramètres analytiques	Colorimétrie 590 nm, cuve 1cm trajet optique

Tableau 42: Données de validation de la méthode 4 - MDA

Méthode 4: Prélèvement actif sur tube gel de silice ou filtre imprégné ac. sulfurique contenu dans un dispositif GSP, désorption HCl, dérivation avec le dichlorhydrate de N-(naphtyl-1)éthylènediamine le colorant azoïque obtenu est dosé par colorimétrie		DGUV ZH 130.29^E
Domaine de validation		0,025 à 0,4 mg.m ⁻³ pour respectivement 320 L et 140 L d'air prélevé (Tube gel de silice) 0,008 à 0,1 mg.m ⁻³ pour 500 L d'air prélevé (Filtre-GSP)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération > 95% pour une concentration atmosphérique de 1,28 mg.m ⁻³ 140 L d'air prélevé Tube gel de silice Taux de récupération > 95% pour des concentrations de 10, 50 and 100 µg.m ⁻³ (500 L d'air prélevé Filtre-GSP)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		N.a
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		N.a
Rétrodiffusion		N.a
Capacité / Volume de claquage		Non déterminé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Vérifiée sur les domaines d'application des 2 supports de prélèvement
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Pas d'indication pour le tube de gel de silice Pour le filtre, il est indiqué que les prélèvements sont stables au moins 3 semaines avec une conservation à température ambiante.
Conditions environnementales		Non renseignées
Sélectivité / Interférences		Méthode non sélective, interférences des amines aliphatiques primaires, des isocyanates aromatiques et des phénols.
Spéciation		N.a
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	De l'ordre de 25 %
	Limite de détection	Non renseignées
	Limite de quantification	0,025 mg.m ⁻³ tube gel de silice 0,008 mg.m ⁻³ filtre-GSP
Informations complémentaires		-

Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'épichlorhydrine dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant-Désorption solvant-Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté

Tableau 43 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - épichlorhydrine

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné- désorption solvant – dérivation- analyse HPLC - UV		NIOSH 1010	DFG 1	HSE MDHS 96	HSE MDHS 104	INSHT MTA/MA- 032/A98	IFA 6585	BGI 505.8	ISO 16200-1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz							
Prélè- vement	Actif / passif	Actif							
	Systè- me de prélè- vement	Tube de charbon actif 100/50mg	Tube de charbon actif 500 mg	Tube de charbon actif 100/50mg	Tube de charbon actif 100/50mg	Tube de charbon actif 100/50mg	Tube Dräger type B de charbon actif (300/700mg)	Tube de charbon actif 100/50mg	Tube de charbon actif 100/50mg
	Débit	0,01 L.min ⁻¹ à 0,2 L.min ⁻¹	20-25 L.h ⁻¹	Entre 20 et 200 mL.min ⁻¹	Entre 50 et 100 mL.min ⁻¹	< 0,2 L.min ⁻¹	20 L.h ⁻¹ (2h) 4 L.h ⁻¹ (8h)	Non renseigné	< 200 mL.min ⁻¹
	Volum- e	2-30L	20 L	Non renseigné	1 à 10 L	Non renseigné	Max 40L	10 L	1-10L
	Durée	Non renseigné	1 heure	Max 8 h	Quelques minutes à 8 h	Dépend des valeurs réglementaire s	2-8 h	Non renseigné	8 h
Analys- e	Prépar- ation échant- illon	Désorption solvant CS ₂ 1 mL 30 min + agitation	Désorption solvant acétone		Désorption solvant CS ₂ 1 mL 30 min + agitation	Désorption solvant CS ₂ / 2-butanol (5%V/V) 1 mL 30 min + agitation	Désorption solvant CS ₂ 5 mL (0,5 -2 h)	Désorption solvant CS ₂ 1 mL + agitation	Désorption solvant CS ₂ 1 mL 30 min + agitation
	Techni- que d'anal- yse	GC-FID	GC-ECD	GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	GC-FID	GC-FID	GC-FID	GC-FID
	Param- ètres analyti- ques	Colonne 1,8m x 2mm 80/100 chromosor b 135°C	Colonne 10% SP 1000 100°C	Colonne P-1 ou BP10 50 m x 0,22 mm 50-200 °C à 5°C/min	Colonne PDMS 50 m x 0,25 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C		Colonnes capillaires 50 m 50 °C 8 min puis 50-80°C 5 °C/min 80°C 5 min puis	Colonne 3 m x 3,2 mm 10% FFAP 120°C	Colonne P-1 ou BP10 50 m x 0,22 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 200 °C

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné- désorption solvant – dérivation- analyse HPLC - UV	NIOSH 1010	DFG 1	HSE MDHS 96	HSE MDHS 104	INSHT MTA/MA- 032/A98	IFA 6585	BGI 505.8	ISO 16200-1
						80-180°C 5 °C/min		
Domaine de validation	Applicabilité 2 à 60 mg.m ⁻³ (V=20L) et validée sur le domaine 11,7 -43,1 mg.m ⁻³ (V=20L)	Non renseigné mais LD =0,05 mg.m ⁻³ et pas de claquage jusqu'à 50 mg.m ⁻³ (20L)	<i>Applicabilité 1 – 1000 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 10L</i>	<i>Applicabilité 1 – 1000 mg.m⁻³</i>	<i>Applicabilité 3 – 3000 mg.m⁻³</i>	0,5-59 mg.m ⁻³	Non renseigné mais LD =0,4 mg.m ⁻³ (V=10L)	<i>Applicabilité 1 – 1000 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 10L</i>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Sur le domaine 11,7 -43,1 mg.m ⁻³ (V=20L) efficacité de désorption de 90,5% Test réalisé sur le lot 105, PCB 20/40 nécessite correction des résultats avec coefficient de diffusion de 82% pour une quantité de 8,1 et 11,6 par tube	96% pour une concentration de ~5 mg.m ⁻³	<i>Non renseigné</i>	<i>Non renseigné</i>	<i>Non renseigné</i>	Rendement = 67 ±5 %	Non renseigné	<i>Non renseigné</i>
Capacité / Volume de claquage	Pas de claquage de la 1 ^{ère} section à V=44,4L pour un prélèvement de 43,1 mg.m ⁻³ à 0,185 L.min ⁻¹ Test réalisé sur le lot 105, PCB	Pas de détection d'épichlorhydrine dans le 2 nd tube jusqu'à 1 mg (50mg.m ⁻³ pour 20L)	<i>Non renseigné</i>	<i>Non renseigné</i>	<i>Non renseigné</i>	Non renseigné	Non renseigné	<i>Non renseigné</i>

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné- désorption solvant – dérivation- analyse HPLC - UV	NIOSH 1010	DFG 1	HSE MDHS 96	HSE MDHS 104	INSHT MTA/MA- 032/A98	IFA 6585	BGI 505.8	ISO 16200-1
	20/40 montre absence de claquage à 80% d'humidité pour V=49L et 40 µg.L ⁻¹							
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réalisation d'une courbe d'étalonnage	Réalisation d'une courbe d'étalonnage	<i>Non renseigné</i>	<i>Non renseigné</i>	<i>Non renseigné</i>	Non renseigné	Réalisation d'une courbe d'étalonnage	<i>Non renseigné</i>
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Conservation au moins 2 semaines à 25°C	Après prélèvement les échantillons peuvent être conservés au moins 2 semaines dans un endroit frais, à l'obscurité et au sec	<i>Réfrigération si analyse plus de 8 h après prélèvement</i>	<i>Bonne conservation à long terme (au réfrigérateur)</i>	<i>Après prélèvement les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur max 14 jours</i>	Après prélèvement les échantillons peuvent être conservés au moins 2 semaines à température ambiante	Non renseigné	<i>Réfrigération si analyse plus de 8 h après prélèvement</i>
Conditions environnementales	Test de claquage à 80% d'humidité	Si T>30°C RH>>80% nécessité de mettre 2 tubes en série	<i>L'humidité joue sur le prélèvement</i>	<i>L'humidité, la température et la présence d'autres COV jouent sur le claquage</i>	<i>L'humidité, (RH >60) joue sur le coefficient de désorption</i>	Non renseigné	Non renseigné	<i>L'humidité et la température impactent le volume de claquage</i>
Sélectivité / Interférences	Aucune interférence identifiée	1,3- Dichloropropène 1,3- Dichloropropane 1,2- Dichloroéthane interfèrent + liste d'autres composés avec concentration jusqu'à laquelle ils n'interfèrent	<i>Non renseigné</i>	<i>la présence d'autres COV joue sur le claquage</i>	<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention avec paramétrage analytique</i>	Non renseigné	Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention avec paramétrage analytique	<i>Les autres COV impactent le volume de claquage</i>

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné- désorption solvant – dérivation- analyse HPLC - UV		NIOSH 1010	DFG 1	HSE MDHS 96	HSE MDHS 104	INSHT MTA/MA- 032/A98	IFA 6585	BGI 505.8	ISO 16200-1
			pas						
Spéciation		-	-	-	-	-	-	-	-
Condi- tions de détermi- nation de VLEP- 8h	Estima- tion de l'incert- itude élargie	Justesse : 4,2%% Fidélité globale : 0,057 Incertitude ±14,3% Sur le domaine 12-43 mg.m ⁻³ (V=20L)	CV à 5 mg.m ⁻³ = 2,7% variation moyenne = 6,9% N=6	<i>Non renseigné e</i>	<i>Incertitude globale <30%</i>	<i>Répétabilité <15% Reproductibilit é <22%</i>	CV à 0,6 mg.m ⁻³ = 5,4% et CV à 59 mg.m ⁻³ = 1,4% N=6 et V=40L	CV ± 10% déterminé à partir des tubes chargés avec les solutions d'étalonnag e	<i>Non renseignée</i>
	Limite de détec- tion	40 µg par échantillon	0,013 mL.m ⁻³ (soit 0,05 mg.m ⁻³) pour V=20L	<i>Non renseigné e</i>	<i>Non renseignée</i>	<i>Non renseignée</i>	Non renseignée	0,4 mg.m ⁻³ pour V=10L	0,013 mL.m ⁻³ (soit 0,05 mg.m ⁻³) pour V=20L
	Limite de quantif- ication	Non renseignée	Non renseignée	<i>Non renseigné e</i>	<i>Non renseignée</i>	<i>Non renseignée</i>	0,5 mg.m ⁻³	Non renseignée	<i>Non renseignée</i>
Informations complémentair- es			La vérification de cette méthode avec un autre équipement a permis d'obtenir une limite de détection 10 fois plus faible	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informatio- ns non spécifique s à l'épichlorh- ydrine en <i>italique</i> Renvoi vers NIOSH 1010	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhyd- rine en <i>italique</i>	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydry- ne en <i>italique</i>	Protocole spécifique à l'épichlorhydry- ne	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrin- e en <i>italique</i> Renvoi vers NIOSH 1010	

Annexe 2.2 : Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique- Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté

Tableau 44 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 2 - épichlorhydrine

Méthode n° 2 – Prélèvement actif sur tube, désorption thermique, analyse par GC-FID, MS ou autre détecteur		HSE MDHS 72	HSE MDHS 104	NF EN ISO 16017-1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz		
Prélèvement	Actif / passif	Actif		
	Système de prélèvement	Tube adsorbant Tenax TA (200 mg) ou Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)	Tube adsorbant Tenax TA (200 mg) ou Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)	Tube adsorbant ayant une granulométrie comprise entre 0,18 mm et 0,25 mm (mesh 60-80).
	Débit	5 mL.min ⁻¹ pour 8 heures	Recommandé entre 20 et 100 mL.min ⁻¹	Non renseigné
	Volume	Typiquement de 2,5 L Max 13 L pour tube Tenax TA et max 49 L pour tube Chromosorb 106 (SSV)	Typiquement de 1 à 10L Max 13 L pour tube Tenax TA et max 49 L pour tube Chromosorb 106 (SSV)	1 à 10L
	Durée	Jusqu'à 8h	Jusqu'à 2h	Non renseignée
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique à 130°C pour les tubes Tenax TA et à 180 °C pour les tubes chromosorb 106 pendant 5 min (He) Piège -30°C jusqu'à 300°C	Désorption thermique à 130°C pour les tubes Tenax TA et à 180 °C pour les tubes chromosorb 106 avec 20-50 mL.min ⁻¹ pendant 3 à 10 min (He) Piège +10/-10°C jusqu'à 250-300°C	Température de désorption dépendante de l'adsorbant 30-50 mL.min ⁻¹ avec He Piège +20/-180°C jusqu'à 120°C
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	GC/FID, MS ou autre détecteur adapté
	Paramètres analytiques	Colonne P-1 ou BP10 50 m x 0,22 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Colonne PDMS 50 m x 0,25 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Par ex. Colonne PDMS 50 m x 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C
Domaine de validation		Applicabilité 0,2 – 100 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 2,5 L	Applicabilité 0,1 – 10 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 2h	Domaine d'applicabilité 0,0005-100 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération après stockage de 4 semaines = 107,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	Taux de récupération après stockage de 4 semaines = 107,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	Non renseigné
Capacité / Volume de claquage		Volume de rétention extrapolé à 20°C sur tube tenax TA= 26 L (SSV = 13 L) et sur tube Chromosorb 106 = 98 L (SSV = 49 L et SSV réduit d'un facteur 2 à forte humidité)	Volume de rétention extrapolé à 20°C sur tube tenax TA= 26 L (SSV = 13 L) et sur tube Chromosorb 106 = 98 L (SSV = 49 L) (SSV réduit d'un facteur 2 à forte humidité)	Renseigné pour composés autres que l'épichlorhydrine
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non renseignée	Non renseignée	Non renseignée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après		Conservation à température ambiante.	Conservation à température ambiante.	Réfrigération si analyse plus de 8 h après prélèvement

Méthode n° 2 – Prélèvement actif sur tube, désorption thermique, analyse par GC-FID, MS ou autre détecteur		HSE MDHS 72	HSE MDHS 104	NF EN ISO 16017-1
stockage		Taux de récupération après stockage de 4 semaines = 107,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	Taux de récupération après stockage de 4 semaines = 107,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	
Conditions environnementales		<i>Protocole qui convient aux atmosphères avec RH ≤ 95%</i>	<i>Une forte humidité diminue le volume de prélèvement de sécurité (safe sampling volume SSV) par 2</i>	<i>Forte humidité diminue SSV par 2 Protocole qui convient aux atmosphères avec RH ≤ 95%</i>
Sélectivité / Interférences		<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>	<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>	<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>
Spéciation		-	-	-
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV pour 6 réplicats = 5,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	CV pour 6 réplicats = 5,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	Fidélité et erreur systématique renseignées pour hexane
	Limite de détection	<i>Non renseignée</i>	<i>Non renseignée</i>	<i>Généralement >0,5 µg/m³ pour V=10L</i>
	Limite de quantification	<i>Non renseignée</i>	<i>Non renseignée</i>	<i>Non renseignée</i>
Informations complémentaires		Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>

Annexe 2.3 : Méthode 3 : Prélèvement passif sur support adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté
Tableau 45 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 3 - épichlorhydrine

Méthode n° 3 – Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID, MS ou autre		HSE MDHS 88	NF ISO 16200-2
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Passif	
	Système de prélèvement	Tube Dräger ORSA-5 Badge 3M 3500 Badge SKC-575	
	Débit	Tube Dräger ORSA-5: 6,18 cm ³ /min (C=théorique) Badge 3M 3500/20: 29,6 cm ³ /min (C=théorique) Badge SKC-575-002 avec anasorb 747 : 16 cm ³ /min (C=théorique)	
	Volume	NR	
	Durée	30 min - 8 heures	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption solvant CS ₂ 1,5 à 10 mL selon support et 30 min d'agitation	
	Technique d'analyse	GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	
	Paramètres analytiques	Colonne P-1 ou BP10 50 m x 0,22 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	
Domaine de validation		Applicabilité 1 – 1000 mg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Non renseigné	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non renseignées	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non renseignées	
Rétrodiffusion		Non renseignée	
Capacité / Volume de claquage		Non renseigné	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non renseignée	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Non renseignés	
Conditions environnementales		Sensibilité du prélèvement à forte humidité pour certains composés	

Méthode n° 3 – Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID, MS ou autre		HSE MDHS 88	NF ISO 16200-2
Sélectivité / Interférences		<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>	
Spéciation		-	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	<i>Non renseignée</i>	
	Limite de détection	<i>Non renseignée Données fabricant</i>	
	Limite de quantification	<i>Non renseignée</i>	
Informations complémentaires		Protocole générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>	

Annexe 2.4 : Méthode 4 : Prélèvement passif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID, MS ou autre détecteur adapté
Tableau 46 : Paramètres descriptifs et données de validation de la méthode 4 - épichlorhydrine

Méthode n° 4 – Prélèvement passif sur tube, désorption thermique, analyse par GC-FID, MS ou autre détecteur		HSE MDHS 80	HSE MDHS 104	NF EN ISO 16017-2
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz		
Prélèvement	Actif / passif	Passif		
	Système de prélèvement	Tube adsorbant Chromosorb 106	Tube adsorbant Chromosorb 106	Tube adsorbant Chromosorb 106
	Débit	0,65 cm ³ /min (E=calculé par sorption isotherme)	0,65 cm ³ /min (E=calculé par sorption isotherme)	0,65 cm ³ /min (E=calculé par sorption isotherme)
	Volume	/	/	/
	Durée	30min à 8h	15 min à 8 heures	30min à 8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique à 250°C pendant 5 min (He) Piège -30°C jusqu'à 300°C	Désorption thermique à 180 °C pour les tubes chromosorb 106 avec 20-50 mL.min ⁻¹ pendant 3 à 10 min (He) Piège +10/-10°C jusqu'à 250-300°C	Température de désorption 250-325°C 30-50 mL.min ⁻¹ avec He Piège +20/-180°C jusqu'à 120°C
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID, MS ou autre détecteur adapté	GC/FID ou autre détecteur adapté
	Paramètres analytiques	Colonne BP-1 ou BP10 50 m x 0,22 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Colonne PDMS 50 m x 0,25 mm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C	Par ex. Colonne PDMS 50 m x 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min puis 5 °C/min jusqu'à 250 °C
Domaine de validation		Applicabilité 1 – 1000 mg.m ⁻³	Applicabilité 1 – 1000 mg.m ⁻³	Domaine d'applicabilité 0,002-100 mg.m ⁻³ pour prélèvement de 8 heures et 0,03-300 µg.m ⁻³ pour prélèvement de 4 semaines
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Taux de récupération après stockage de 4 semaines = 107,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	Non renseigné	Non renseigné pour l'épichlorhydrine
Capacité / Volume de claquage		Non renseigné	Volume de rétention extrapolé à 20°C sur tube Chromosorb 106 = 98 L (SSV = 49 L) (SSV réduit d'un facteur 2 à forte humidité)	Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non renseignée	Non renseignée	Non renseignée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Conservation à température ambiante. Taux de récupération après	Conservation à température ambiante.	Non renseignés pour l'épichlorhydrine

Méthode n° 4 – Prélèvement passif sur tube, désorption thermique, analyse par GC-FID, MS ou autre détecteur		HSE MDHS 80	HSE MDHS 104	NF EN ISO 16017-2
		stockage de 4 semaines = 107,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)		
Conditions environnementales		<i>Protocole qui convient aux atmosphères avec RH ≤ 95%. Pas d'impact sur la vitesse de diffusion si mouvement d'air >0.01m/s Diminution de la vitesse de diffusion observée pour le benzène et attendue pour les autres composés quand la T° augmente</i>	<i>Forte humidité diminue SSV par 2</i>	<i>Il est nécessaire d'empêcher toute interférence de l'eau si RH>65%</i>
Sélectivité / Interférences		<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>	<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>	<i>Nécessité de s'affranchir des COV avec même temps de rétention par paramétrage analytique</i>
Spéciation		-	-	-
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV pour 6 réplicats = 5,5% (tube tenax TA dopé avec 10 µg)	Non renseignée pour épichlorhydrine	Non renseignée
	Limite de détection	Non renseignée	Non renseignée	Non renseignée
	Limite de quantification	Non renseignée	Non renseignée	Non renseignée
Informations complémentaires		Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>	Norme générique à l'analyse des COV avec indication ci-dessus de toutes les informations non spécifiques à l'épichlorhydrine en <i>italique</i>

Annexe 3 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du dichlorure d'éthylène dans l'air des lieux de travail

Annexe 3.1 : Méthode 1a : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC – FID/ECD

Tableau 47 : Paramètres descriptifs de la méthode 1a - dichlorure d'éthylène

Méthode 1a : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC – FID/ECD		HSE MDHS 96 & 104	NIOSH 1003 ISO 16200-1	INSHT MTA/MA- 043/A99	INRS MétroPol M- 395	IFA 6976	OSHA Org- 03	IRSST 173-1
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz						
Prélèvement	Actif / passif	Actif						
	Système de prélèvement	Tube verre avec extrémités scellées 70 à 110 x 6 à 8 mm od x 4 mm id Charbon actif Quantité de support dans la plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg	Tube charbon actif, quantité de support dans la plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg	Tube verre avec extrémités scellées 70 x 6 mm od x 4 mm id Charbon actif 20/40 mesh Quantité de support dans plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg	Tube verre avec extrémités scellées 110 mm x 8 mm id Charbon actif Quantité de support dans la plage de mesure 400 mg, dans plage de garde 200 mg	Tube charbon actif, quantité de support dans la plage de mesure 300 mg, dans plage de garde 700 mg	Tube verre avec extrémités scellées 70 mm x 6 mm od x 4 mm id Charbon actif 20/40 mesh Quantité de support dans la plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg	Tube charbon actif, quantité de support dans la plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg
	Débit	0,05 à 0,2 L.min ⁻¹ (§12) 0,02 à 0, 2 L.min ⁻¹ (§60)	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	≤100 mL.min ⁻¹	0,5 L.min ⁻¹	4 L.h ⁻¹ (0, 067 L.min ⁻¹)	0,2 L.min ⁻¹	≤0,2 L.min ⁻¹
	Volume	10 L	50 L maximum pour une concentration de 819 mg.m ⁻³ (domaine de validation), 5425 mg.m ⁻³ (domaine d'utilisation)	19 L dichloroéthan e seul, 91 HR% et 5 VLEP-8h. 11 et 16 L avec 85-86 HR%, aux débits respectifs de 0,20 et 0,05 L.min ⁻¹ à la concentration de 5 VLEP- 8h et en copollution avec 1,1 dichloroéthan e et 1,2 dichloropropa ne à 2 VLEP- 8h	30 L pour validation	32 L	10 L	20 L

Méthode 1a : prélèvement actif- désorption solvant – analyse GC – FID/ECD		HSE MDHS 96 & 104	NIOSH 1003 ISO 16200-1	INSHT MTA/MA- 043/A99	INRS MétroPol M- 395	IFA 6976	OSHA Org- 03	IRSST 173-1
	Durée	8 h	8 h	8 h	1 h pour validation	8 h	50 min	8 h
Analyse	Préparation échantillon	1 mL CS ₂ , 30 min avec agitation occasionnell e	1 mL CS ₂ , repos 30 min	1 mL CS ₂ contenant un étalon interne à 1 µL.mL ⁻¹ , 30 min avec agitation occasionnelle	5 mL CS ₂ , 30 min avec agitation	10 mL CS ₂ une nuit puis ajout de 2 étalons internes	1 mL ortho- xylène, 30 min avec agitation occasionnell e	Non précisée
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/ECD	GC/FID
	Paramètres analytiques	Colonne 50 m, 0,22 mm di, BP-1, 1-5 µL inj.	Colonne 30 m, 0,32 ou 0,53 mm di, BP-1, 1 µL inj.	Colonne 25 m di 0,2 mm, 5 µL inj.	Colonne semi-polaire ou polaire, 60 m 0,32 mm id, 1 µL inj.	Colonne polaire ou apolaire, 50 m 0,5 µL inj.	Colonne adaptée pour séparer le 1,2- dichloroéthan e des autres COV	Non précisés

Tableau 48 : Données de validation de la méthode 1a - dichlorure d'éthylène

Méthode 1a : prélèvement actif- désorption solvant – analyse GC – FID/ECD	HSE MDHS 96 & 104	NIOSH 1003 ISO 16200-1	INSHT MTA/MA- 043/A99	INRS MétroPol M-395	IFA 6976	OSHA Org-03	IRSST 173-1
Domaine de validation	Non précisé	195 à 819 mg.m ⁻³ pour 3 L soit 23,7 à 99,6 VLEP-8h (p.4) ; 1,4 à 6,0 VLEP-8h pour 50 L	1,92 à 41,88 mg.m ⁻³ pour 19 L (Tab. 1 & 3) soit 0,23 à 5,1 VLEP-8h	4 à 80 mg.m ⁻³ pour 30 L soit 0,49 à 9,73 VLEP-8h	18 à 305 mg.m ⁻³ pour 40 L soit 2,19 à 37,2 VLEP-8h	2,5 à 10 ppm, 10,3 à 41,1 mg.m ⁻³ pour 10 L soit 1,25 à 5 VLEP-8h	Non précisé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Non précisé	94 % pour 2,5 à 2500 µg/tube (p.4) ; 0,006 à 6 VLEP-8h pour 50 L	4 séries de 5 ou 6 tubes dopés avec 6,11, 30,51, 62,18 et 156,01 µg. Taux moyens de récupération entre 97,2 et 100,4 % avec coef. Variation max. de 3,07 %.	K _T (efficacité de piégeage et désorption) 3 séries de 3 tubes à 4, 40 et 80 mg.m ⁻³ : K _T moyen respectivement de 98,5, 97,2 et 97,3 % avec écart type < 1,4 %	Non précisé	L'efficacité de désorption avec 1 mL d'ortho-xylène testée sur 3 séries de 6 tubes respect. dopés avec 100,6, 201,1 et 402,2 µg de 1,2-dichloroéthane. Taux moyens de récupération sont respect. de 85,9, 87,1 et 90,7 %.	Non précisé
Capacité / Volume de claquage	Non précisé	≥ 819 mg.m ⁻³ pour 3 L soit 2,46 mg/100 mg CA	Dans une atmosphère à 91 HR%, 40,82 mg.m ⁻³ pour 19L soit 0,78 mg pour 100 mg CA	≥ 80 mg.m ⁻³ pour 30 L soit ≥ 2,4 mg pour 400 mg CA	≥ 37,2 VLEP-8h pour 40 L prélevés	A 5 VLEP-8h, sous un débit de 0,195 mL.min ⁻¹ : 15,8 L à 75 HR%, 14,3 L à 82 HR%, 11,9 L à 85HR%	Non précisé
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non précisée	Etalonnage externe donc linéaire	Etalonnage externe donc linéaire	Testée jusqu'à 2,4 mg par échantillon	Non précisée	Testée entre 0 et 402 µg.mL ⁻¹	Non précisée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Non précisés	Conservation acceptable sur 30 j déterminée par une étude de stabilité	7 et 14 j à T° amb. Et 2 niveaux de conc. 0,2 et 4,5 VLEP-8h, perte max. de 7,49 % à 0,2 VLEP-8h et 7 j.	K _C Taux de récupération, 2 séries de 3 tubes à 4 et 80 mg.m ⁻³ conservés 8 j à 20°C. K _C moyen respectivement de 95,5 et 97, % avec écart type ≤ 1,0 %	Max 14 j. T°C ? Taux de récupération ?	30 tubes dopés par génération gazeuse à la concentration de 20,5 mg.m ⁻³ sous une humidité supérieure à 87,9 HR% ont un taux de récupération supérieur à	Non précisés

Méthode 1a : prélèvement actif- désorption solvant – analyse GC – FID/ECD	HSE MDHS 96 & 104	NIOSH 1003 ISO 16200-1	INSHT MTA/MA- 043/A99	INRS MétroPol M-395	IFA 6976	OSHA Org-03	IRSST 173-1
						87,9 % au bout de 7, 9, 12 et 15 jours à température ambiante (hormis 84 % à 3 jours), supérieure à 85,4 % sur les mêmes périodes pour une conservation entre -5° et 0°C (hormis 82,2 % à 3 jours).	
Conditions environnementales	Non précisées	Un haut taux d'humidité diminue le volume de claquage	Etude de l'influence de l'humidité, du débit et de copolluants halogénés de structure proche du 1,2-dichloroéthane. A 85,9 HR% dans une atmosphère renfermant 192 µg.m ⁻³ de 1,1-dichloroéthane (≈0,5 VLEP-8h), 9,71 µg.m ⁻³ de 1,2-dichloroéthane (1,2 VLEP-8h) et 161,6 µg.m ⁻³ de 1,2-dichloropropane (≈0,5 VLEP-8h), l'efficacité de piégeage et désorption diminue légèrement à 92,4 %. En présence de 820 µg.m ⁻³ de 1,1-dichloroéthane (2 VLEP-8) et de 705 µg.m ⁻³ de 1,2-dichloropropan	Non précisées	Non précisées	A 5 VLEP-8h, sous un débit de 0,195 mL.min ⁻¹ : 15,8 L à 75 HR%, 14,3 L à 82 HR%, 11,9 L à 85HR%	Non précisées
Sélectivité / Interférences	Non précisées	Le choix de la colonne et des paramètres analytiques doivent permettre de surmonter les éventuelles interférences		Non précisées	Non précisées	Pas d'interfèrent connu. Le choix de la colonne et des paramètres analytiques doivent permettre de surmonter les éventuelles interférences analytiques	Non précisées

Méthode 1a : prélèvement actif- désorption solvant – analyse GC – FID/ECD		HSE MDHS 96 & 104	NIOSH 1003 ISO 16200-1	INSHT MTA/MA- 043/A99	INRS MétroPol M-395	IFA 6976	OSHA Org-03	IRSST 173-1
				e (2 VLEP-8h) dans une atmosphère à 86-87 HR% le volume de claquage pour une concentration de $42,3 \pm 0,3$ $\mu\text{g.m}^{-3}$ de 1,2- dichloroéthane (5,1 VLEP-8h) varie de 11 à 16L en fonction du débit de prélèvement, 11 L pour 0,2 L.min^{-1} , 16L pour 0,05 L.min^{-1} .				
Spéciation		Non précis ée	Idem	Choix de la colonne	Non précisée	Non précisée	Non précisée	Non précisée
Condi tions de déterm ination de VLEP- 8h	Estimation de l'incertitud e élargie	Non précis ée	Precision 0,079 (Overall) 0,012 (Measure ment) Bias : -2,0 % Accuracy : $\pm 15,7$ %	Coef. De variation attachés aux mesures durant la validation, 33 valeurs entre 0,35 et 6,63 %.	Coef. de variation attachés aux mesures durant la validation, 15 valeurs entre 0,6 et 1,4 %.	Non précisée	L'erreur standard sur la concentration cible est estimée à 6,7 %.	Non précisée
	Limite de détection	Non précis ée	0,7 μg par échantillon soit 0,014 mg.m^{-3} pour 50 L, $\approx 0,002$ VLEP-8h	-	3,6 μg soit 0,12 mg.m^{-3} pour 30 L, 0,015 VLEP-8h	-	-	Non précisée
	Limite de quantificati on	Non précis ée	LQ = $10/3 * \text{LD}$ soit 2,33 μg soit 0,047 mg.m^{-3} pour 50 L, $\approx 0,006$ VLEP-8h	LQ < 0,32 mg.m^{-3} pour 19 L, < 0,039 VLEP- 8h	LQ= $10/3 * \text{LD}$ soit 0,4 mg.m^{-3} pour 30 L, 0,05 VLEP-8h	0,9 mg.m^{-3} pour 40 L, 0,11 VLEP-8h	0,05 ppm soit 0,2 mg.m^{-3} pour 10 L, 0,025 VLEP-8h	Non précisée
Informations complémentaires		-	-	-	-	-	-	-

Annexe 3.2 : Méthode 1b : prélèvement actif– désorption solvant – analyse HS-GC – FID/ECD

Tableau 49 : Paramètres descriptifs de la méthode 1b - dichlorure d'éthylène

Méthode 1b : prélèvement actif– désorption solvant – analyse HS-GC – FID/ECD		DGUV ZH 1/120.48E & BGI 505.48
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube charbon actif, quantité de support dans la plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg
	Débit	0,02 à 0,067 L. min ⁻¹
	Volume	≤10 L
	Durée	8 h
Analyse	Préparation échantillon	1 mL du mélange 3 :1 diméthylacétamide/eau renfermant 1,4 dioxane en étalon interne
	Technique d'analyse	Espace de tête GC/FID
	Paramètres analytiques	Colonne métallique 3 m x 2,4 mm Carbo-pack B

Tableau 50: Données de validation de la méthode 1b - dichlorure d'éthylène

Méthode 1b : prélèvement actif– désorption solvant – analyse HS-GC – FID/ECD		DGUV ZH 1/120.48E & BGI 505.48
Domaine de validation		0,75 à 45 mg.m ⁻³ pour 10 L soit 0,09 à 5,5 VLEP-8h
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		>95 %, testé entre 0,75 à 45 mg.m ⁻³ et 3 à 4 L prélevés
Capacité / Volume de claquage		>0,45 mg par tube
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Non précisée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Non précisé
Conditions environnementales		Non précisées
Sélectivité / Interférences		Non précisées
Spéciation		Non précisée
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non précisée, seule la déviation standard est donnée pour 3 séries de 10 mesures à 7,5, 50 et 450 µg respect. 3,2, 2,3 et 1,5 %.
	Limite de détection	-
	Limite de quantification	0,08 mg.m ⁻³ pour 10 L, 0,01 VLEP-8h
Informations complémentaires		-

Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du dibromure d'éthylène dans l'air des lieux de travail

Annexe 4.1 : Méthode 1 : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC - FID

Tableau 51 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 – dibromure d'éthylène

Méthode 1 : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC - FID		OSHA ORG-02 (1979)	MDHS 96 NIOSH 1008 (1994)	INRS MétroPol M-403 (2014)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Vapeur		
Prélèvement	Actif / passif	actif		
	Système de prélèvement	<p>Tube verre avec extrémités scellées 7 cm x 6 mm od x 4 mm id Charbon actif 20/40 mesh SKC Lot 106 ou équivalent Quantité de support dans plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg</p>	<p>Tube verre avec extrémités scellées avec bouchons 7 cm x 6 mm od x 4 mm id contenant deux sections de charbon actif 20/40 mesh activés à 600°C Quantité de support dans plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg séparés par une mousse d'uréthane 2 mm . Une laine de verre silylée précède la partie avant et une mousse de 3 mm en uréthane termine la partie arrière. La perte de charge pour un débit de 1L.min⁻¹ doit être inférieure à 3,4 kPa. Les tubes sont disponibles commercialement. (SKC Lot 106 et MSA Lot 6)</p>	<p>Tube 70 mm diam 4 mm Charbon actif Quantité de support dans plage de mesure 100 mg, dans plage de garde 50 mg</p>
	Débit	0,2 L.min ⁻¹	0,02 à 0,2 L.min ⁻¹	0,2 L.min ⁻¹
	Volume	10 Litres	0,1 L à 25 Litres	30 Litres
	Durée	50 min	fct débits mis en œuvre	150 min
Analyse	Préparation échantillon	Solvant désorption xylène	Solvant de désorption: 10 mL benzène/méthanol (99/1 V/V) mélange 1 heure sous agitation	Solvant désorption xylène
	Technique d'analyse	GC/ECD	GC/ECD	GC/FID
	Paramètres analytiques	De nombreux types de colonnes peuvent être utilisés pour séparer l'EBD du xylène.	Colonne 1,8 m x 4mm ID, borosilicate glass packed with 3% OV-210 sur 80/100 Gas chromQ	Colonne semi-polaire Phase 50% Diphenyl 50% dimethylpolysiloxane Température injection

Méthode 1 : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC - FID	OSHA ORG-02 (1979)	MDHS 96 NIOSH 1008 (1994)	INRS MétroPol M-403 (2014)
	La colonne utilisée est une colonne en acier inoxydable (10 ft x 1/8 inch) remplie avec 20 % SP-2100/0,1% Carbovax 1500 sur 100/120 Supelcoport. Gaz vecteur utilisé Argon /Méthane (95%/5%). Débits gaz vecteurs argon/méthane 11 mL.min ⁻¹ air 250 mL.min ⁻¹ Température injection 200°C, Température du détecteur 150°C, Température du four 125°C, Détecteur à capture d'électrons Ni-63. injection 1 uL, temps élution 1,5 min	Gaz vecteur N ₂ , 35 m L.min ⁻¹ Température injection 175°C, Température du détecteur 315°C, Température de la colonne 50°C Gaz vecteur N ₂ , 35 m L.min ⁻¹	200°C, Température du détecteur 240°C, Température de la colonne 60°C,

Tableau 52: Données de validation de la méthode 1 - dibromure d'éthylène

Méthode 1 : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC - FID	OSHA ORG-02 (1979)	MDHS 96 NIOSH 1008 (1994)	INRS MétroPol M-403 (2014)
Domaine de validation	0,55 à 2,2 mg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevé	0,2 à 2,4 µg, soit 0,008 à 0,096 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 25L	0,08 à 1,6 mg.m ⁻³ Pour 30L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Efficacité de désorption testée avec 6 tubes de charbon SKC Lot 107 respectivement dopés avec 2,5, 5 et 10 L d'une solution contenant 1L/mL d'éthylène dibromide dans le xylène. Cela représente des concentrations de 0,55; 1,1 et 2,2 mg.m ⁻³ pour un volume d'air prélevé de 10 Litres. Dans ces conditions le taux récupération moyen est de 86,2% (85,9% pour 0,55; 88,2% pour 1,1 et 84,4% pour 2,2)	Efficacité de désorption testée sur 31 échantillons Taux de récupération moyen sur SKC lot 106 et MSA Lot 6 varie entre 0,85 et 0,93 (dopage non renseigné) Taux de récupération sur charbon dopé avec des quantités comprises entre 0,2 et 2,4 µg varie entre 0,91 et 0,93. Taux de récupération varie de 0,76 à 0,87 pour 0,1 µg EBR par échantillon	Non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Sans objet	Sans objet	Sans objet
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Sans objet	Sans objet	Sans objet
Rétrodiffusion	Sans objet	Sans objet	Sans objet

Méthode 1 : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC - FID	OSHA ORG-02 (1979)	MDHS 96 NIOSH 1008 (1994)	INRS MétroPol M-403 (2014)
Capacité / Volume de claquage	Avec un débit de 0,2 L.min ⁻¹ et 12 litres ou 18 litres d'air prélevés pour une concentration de 2,2 mg.m ⁻³ et 80% HR pas de claquage observé après désorption avec 1 mL de xylène .	Pas de claquage pour 200 µg d'éthylène dibromide prélevés à 0,6 L.min ⁻¹ sur charbon (<0,04 ug sur plage de garde soit 0,02% EBr). Capacité de stockage au moins de 21 mg sur tube de charbon SKC lot 105 en air sec (C=446 mg.m ⁻³) après 4 heures de prélèvement (48 L air) 0,5 µg (borne supérieure du domaine de mesure dans les conditions standards	Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité vérifiée	vérifiée sur la gamme 0,01 à 0,5 µg	Linéarité du détecteur vérifiée de 2,4 µg à 48 µg vérifiée pour 30 L d'air prélevés
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Echantillons doivent être conservés au réfrigérateur et analysés dès réception. Si conservation à température ambiante le taux de récupération est inférieur à 75% Echantillons générés à une concentration de 1 mg/m ³ dans une atmosphère de 80% HR. Stockage à température ambiante et dans une atmosphère réfrigérée pendant 16 jours. Taux de récupération moyen après 16 jours à température ambiante 72,4 % et réfrigérée 73,85 %.	Echantillons doivent être conservés à -25°C ou en dessous jusqu'au démarrage de l'analyse. Stabilité deux semaines à -25°C ou en dessous. Echantillons contenant 0,2 et 2 µg d'éthylène dibromide (débit 0,6 L.min ⁻¹) sont stables à une température inférieure à - 20°C pendant 13 et 12 jours respectivement.	Temps de conservation 8 jours à 20°C Taux de récupération 97,8% pour 2,4 µg (0,08 mg.m ⁻³ ; 30 L prélevés) Taux de récupération 96% pour 48 µg (1,6 mg.m ⁻³ ; 30 L prélevés)
Conditions environnementales	Etude de la capacité de piégeage et de stockage dans des conditions d'humidité élevée (80% HR)		Pas d'infos sur la capacité de piégeage et de stockage dans des conditions d'humidité élevée (80% HR)
Sélectivité / Interférences	Possibilités d'interférences avec d'autres solvants (pas d'infos)	Pas d'interférences identifiées. La colonne ou les conditions de séparation doivent être modifiées en cas de problème d'interférence. Indique une autre référence de colonne pouvant être utilisée.	Pas d'infos sur les possibilités d'interférences avec d'autres solvants
Spéciation	-	-	-

Méthode 1 : prélèvement actif– désorption solvant – analyse GC - FID		OSHA ORG-02 (1979)	MDHS 96 NIOSH 1008 (1994)	INRS MétroPol M-403 (2014)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Erreur standard sur la concentration cible estimée 9,3%	Précision globale 0,044 avec tubes SKC et MSA lot 106 Biais et précision globale non déterminés avec SKC lot 105.	Pas d'infos
	Limite de détection	0,005 mg.m ⁻³ (6,5x 10 ⁻⁴ ppm) pour un volume d'air recommandé 10 L débit: 0,2 L.min ⁻¹ <u>Détection analytique</u> 54 pg par injection de 1µL avec un coefficient de variation de 0,23	0,01 µg par échantillon	0,6 ng injectés soit 0,04 mg.m ⁻³ pour 30 L d'air prélevés 1,2 µg sur le dispositif
	Limite de quantification	LQ= 3,33 * LD	0,1 µg par échantillon (limite basse du domaine de mesure)	Non renseignée
Informations complémentaires		-	-	

Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure des émissions d'échappement de moteurs diesel dans l'air des lieux de travail

Annexe 5.1 : Méthode 1 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC, EC et TC par coulométrie

Tableau 53 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Méthode 1 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC, EC et TC par coulométrie		NF EN 14 530	DFG (2005) partie 1	DGUV 505 (1995)	Métropol M341 (2016)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		aérosol			aérosol
Prélèvement	Actif / passif	actif			actif
	Système de prélèvement	Préleveur de la fraction alvéolaire selon EN 481 ; filtres en fibres de quartz ou fibres de verre.	Préleveurs MGP II, PM 4F, FSP 10 (stationary) et cyclone Casella (personal). Filtres fibres de verre ou quartz.	Préleveurs MGP II, PM 4F (stationary). Filtres fibres de quartz ($\Phi = 47$ ou 70 mm).	Préleveurs avec cyclone Casella (personal). Filtres fibres de quartz.
	Débit	-	MGP II ; $46,5 \text{ L.min}^{-1}$ Cyclone Casella : 2 L.min^{-1}	MGP II : $46,7 \text{ L.min}^{-1}$ PM 4F : $66,7 \text{ L.min}^{-1}$	$1,7 \text{ L .min}^{-1}$
	Volume	-	MGP II ; $5,6 \text{ m}^3$ Cyclone Casella : 1 m^3	-	-
	Durée	-	MGP II ; 2 h Cyclone Casella : 8h	-	-
Analyse	Préparation échantillon	Pré traitement avant prélèvement et traitement après prélèvement adaptés aux étapes d'analyse.	Conservation au dessiccateur, conditionnement avant pesée. Traitement des filtres avec HCl 3% ($T=70^\circ\text{C}$ -1h) pour élimination des carbonates inorganiques	Avant analyse, traitement des échantillons avec HCl 3% ($45 \mu\text{L.cm}^{-2}$ filtre) à $T=70^\circ\text{C}$ ($t=1\text{h}$)	Si présence de carbonates inorganiques , prétraitement des filtres à HCl 3% puis séchage à l'étuve.
	Technique d'analyse	coulométrie	coulométrie	coulométrie	coulométrie
	Paramètres analytiques	4 protocoles pour analyse de OC/EC ou TC.	Réaction dans une solution de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Ph de 9,7 à 10). Solution tampon à $\text{pH}=10..$	Appareil COULOMAT 702 DR. Cellule d'électrolyse à deux compartiments. Un compartiment avec électrode de pH et un compartiment avec une anode. Compteur à impulsions.	Réaction dans une solution de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ — Précipité de BaCO_3 . Coulométrie afin de revenir au pH initial. Quantité d'électricité consommée = $f(\text{quantité de CO}_2)$. Appareil COULOMAT 702.

Tableau 54 : Données de validation de la méthode 1 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Méthode 1 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC, EC et TC par coulométrie		NF EN 14 530	DFG (2005) partie 1	DFGU 505 (1995)	Métropol M341 (2016)
Domaine de validation		-	-	-	-
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		Appliquer le processus opératoire à des filtres dopés (N=6) avec une substance carbonée (acide oxalique)	Filtres dopés avec 100 µL d'acide oxalique 0,05 M Taux de récupération moyen : 100,7%.	Tolérance sur le taux de récupération obtenu par dopage d'un filtre avec de l'acide oxalique : 95% minimum	-
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA	NA	NA	NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA	NA	NA	NA
Rétrodiffusion		NA	NA	NA	NA
Capacité / Volume de claquage		NA	NA	NA	NA
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		-	-	-	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		-	-	-	-
Conditions environnementales		-	-	-	-
Sélectivité / Interférences		Interférents: carbonates inorganiques (correction possible) Huiles légères, lubrifiants, solvants, carburants, fumée de cigarettes (surestimation de OC). Papier, bois, cellulose, Carbone, abrasion de caoutchouc (surestimation de EC).	Interférents : carbonates inorganiques (correction possible). Papier, abrasion de caoutchouc.	Interférents : carbonates inorganiques (correction possible).	Interférents : carbonates inorganiques (correction possible). Interférents analytiques : gaz acides du type SO ₂ (correction par traitement par la laine de Ag (T=400°C)).
Spéciation		Pas de spéciation	Pas de spéciation	Pas de spéciation	Pas de spéciation
Conditions de détermination de VLEP-	Estimation de l'incertitude élargie	Utiliser des blancs ou des échantillons conformes à EN 482. De l'ordre de 20% à	Répétabilité sur des échantillons prélevés : 13% (0,2 à 0,5	Exactitude sur des échantillons prélevés dans un domaine de TC de	-

8h		100 µg.m ⁻³ .	mg.m ⁻³ 19% (0,1 à 0,2 mg.m ⁻³)	0,1 à 0,2 mg.m ⁻³ : Déviation standard : 19%	
	Limite de détection	Application de la méthode à 6 blancs → LD. Entre 5 et 10µg /filtre de EC/ OC/TC	20µg.m ⁻³ (-prélèvement individuel de 8h à 2 L.min ⁻¹) 3,5 µg/m ³ (MGP II -prélèvement à poste fixe 8h à 46,5 L.min ⁻¹)	-	-
	Limite de quantification	Application de la méthode à 6 blancs → LQ. Entre 15 et 35 µg/filtre de EC/OC/TC	60µg.m ⁻³ (-prélèvement individuel de 8h à 2 L.min ⁻¹) 11 µg/m ³ (MGP II -prélèvement à poste fixe de 8h à 46,5 L.min ⁻¹)	2 µg.m ⁻³ (stationary – PM 4Fprélèvement de 8h à 66,7 L.min ⁻¹) 3 µg.m ⁻³ (MGP II -stationary -prélèvement de 8h à 46,5 L.min ⁻¹)	environ 5µg de EC/TC
	Informations complémentaires	2 méthodes de détermination : -Mesures séparées de OC, EC puis calcul de TC -Mesure directe de TC	Préparation des filtres avant prélèvement : purification dans un four plasma/O ₂ (450W-6h) ou dans un four. Conservation au dessiccateur, conditionnement avant pesée.	Le protocole comporte deux parties : Mesure directe de TC Mesures séparées de OC, EC puis calcul de TC	Préparation des filtres avant prélèvement : purification (élimination des matières carbonées résiduelles) dans un four à moufle (600°C- t=12h)

Tableau 55 : Description détaillée du traitement thermique des échantillons - émissions d'échappement de moteurs diesel

Protocole	Fraction à doser	Traitement thermique
DGUV-1ere partie	OC (1ère étape)	Désorption par balayage du filtre avec N ₂ (T=500°C) ou He (T=600°C) dans un four en quartz I (T=8min) puis passage dans la cellule coulométrique
	EC (2ème étape)	Oxydation par balayage du filtre avec O ₂ (T= 500°C -t=0,5 min) puis T=700°C- t=4-5 min. dans le four en quartz 1 Passage dans un four II contenant CuO (T=800°C) pendant 5-8 min. Passage dans un four III contenant de la laine de Ag (T=400°C). Puis passage dans la cellule coulométrique.
DGUV (1995)	OC (1ère étape)	Désorption par balayage du filtre avec N ₂ (T=500°C) dans un four en quartz I (t=8min). Passage dans un four II contenant CuO (T=800-900°C) puis dans un four III contenant laine de Ag (T=400-500°C) – débit N ₂ : 50 L/h.
	EC (2ème étape)	2 variantes 1° Oxydation par balayage du filtre avec O ₂ (T=450°C – t=2 min puis T=650°C – t=9min) dans le four en quartz I 2° Oxydation par balayage du filtre avec O ₂ (T=300°C – t=0,5 min puis T=800°C – t=4,5min) dans le four en quartz I Puis passage dans un four II contenant CuO (T=800-900°C) puis un four III contenant laine de Ag (T=400-500°C) – Débit : 50 L/h. Puis passage dans la cellule coulométrique
	TC	2 variantes : 1° Oxydation par balayage de O ₂ (T=450°C – t=2 min puis T=650°C – t=9 min) dans le four en quartz I 2° Oxydation par balayage de O ₂ (T=300°C – t=0,5 min puis T=800°C – t=4,5 min) dans le four en quartz I

		<p>Puis passage dans un four II avec une zone grille de Pt et CuO (variante 1) ou CuO (variante 2) à T=800-900°C.</p> <p>Puis passage dans un four III avec laine de Ag (T=400-500°C).</p> <p>Puis passage dans la cellule coulométrique</p>
Métropol M 341	OC	<p>Désorption par balayage du filtre avec N₂ (T=500°C) dans un four en quartz (t=8min).</p> <p>Passage dans un four II (catalyse) contenant CuO (T=800°C) puis dans un four III (élimination gaz acides) contenant laine de Ag (T=400°C) – débit N₂ : 50 L/h.</p>
	EC	<p>Oxydation par balayage du filtre avec O₂ (T=1000°C – t=5 min puis T=800°C – t=4,5min) dans le four en quartz I</p> <p>Puis passage dans le four II contenant CuO (T=800°C) puis le four III contenant laine de Ag (T=400°C) .</p> <p>Puis passage dans la cellule coulométrique</p>
Norme EN 14530	OC	<p>Désorption</p> <p>1ère variante : 1ère étape de chauffage (500°C – 0, 5 min) et 2ème étape de chauffage (500°C – 7,5 min).</p> <p>2ème variante : 1ère étape de chauffage (500°C – 2 min) et 2ème étape de chauffage (500°C – 9 min).</p> <p>3ème variante : 1ère étape de chauffage (800°C – 10min)</p> <p>4ème variante : 1ère étape de chauffage (800°C – 3 min) sans dénombrement, 5 min au moins.</p> <p>Balayage de N₂.</p>
	EC	<p>1ère variante : 1ère étape de chauffage (500°C – 0, 5 min) et 2ème étape de chauffage (800°C – 4,5 min).</p> <p>2ème variante : 1ère étape de chauffage (500°C – 2 min) et 2ème étape de chauffage (800°C – 9 min).</p> <p>3ème variante : 1ère étape de chauffage (800°C – 7min)</p> <p>4ème variante : 1ère étape de chauffage (800°C – 10 min) Balayage de O₂.</p>
	TC	<p>1ère variante : 1ère étape de chauffage (300°C – 3 min) et 2ème étape de chauffage (800°C – 4-5 min).</p> <p>2ème variante : 1ère étape de chauffage (500°C – 2 min) et 2ème étape de chauffage (800°C – 9 min).</p> <p>3ème variante : 1ère étape de chauffage (800°C – 7min)</p> <p>4ème variante : 2ème étape de chauffage (800°C – 10 min)</p> <p>Balayage de O₂.</p>

Annexe 5.2 : Méthode 2 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC et EC par analyse thermo optique

Tableau 56 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Méthode 2 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC et EC par analyse thermo optique		NIOSH 5040 (2016)/ NF EN 16909
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	actif
	Système de prélèvement	Cassette 3 pièces de 37 mm de diamètre ; filtre en fibres de quartz Préleveurs alternatifs possibles (impacteurs)
	Débit	2 à 4 L.min ⁻¹
	Volume	V _{mini} = 142 L ; V _{max} = 19 m ³
	Durée	-
Analyse	Préparation échantillon	Découper une partie du filtre (poinçon) de surface 1,5 cm ²
	Technique d'analyse	Analyse thermo optique
	Paramètres analytiques	Conditions analytiques selon les instructions du fabricant.

Tableau 57 : Données de validation de la méthode 2 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Méthode 2 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC et EC par analyse thermo optique		NIOSH 5040 (2016)/ NF EN 16909
Domaine de validation	6 à 630 µg.m ⁻³ (NIOSH) 1.8 à 338 µg.m ⁻³ en labo. (NF EN 16909)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	-	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NA	
Rétrodiffusion	NA	
Capacité / Volume de claquage	NA	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	-	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	NF EN 16909, les filtres ne doivent pas être conservés plus de 16 j sur le terrain et être analysés dans les 4 semaines suivant l'échantillonnage, si stockage à moins de 5°C conservation plus longue	
Conditions environnementales	-	
Sélectivité / Interférences	Intérférences avec de fortes charges de carbonates (correction par utilisation d'un cyclone). Intérférences des poussières de charbon (élimination par utilisation d'un cyclone à point de coupure submicronique)	
Spéciation	Pas de spéciation	

Méthode 2 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et dosage des fractions OC et EC par analyse thermo optique		NIOSH 5040 (2016)/ NF EN 16909
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Biais : considéré comme négligeable. Exactitude de la méthode étudiée entre 2 et 240 µg.m ⁻³ (soit entre 2,7 et 270 µg.cm ⁻² / filtre). Exactitude à 23 µg.m ⁻³ : 16,7% Overall precision : 0,085. Données obtenues à partir d'une génération en laboratoire de particules diesel.
	Limite de détection	LOD : 0,3 µg/ filtre estimée et vérifiée à partir de la courbe de régression sur des quantités comprises entre 0,23 et 2,82 µg de carbone/ filtre
	Limite de quantification	Non précisée ; LOQ estimée : (0,3*3,3)=1 µg/ filtre
Informations complémentaires		La technique d'analyse permet une différenciation entre les fractions OC et EC, via la température appliquée et par le suivi de la transmittance du filtre au moyen d'une source laser. Cela permet de corriger une fraction (C pyrolytique) qui est interférerait avec la fraction EC.

Tableau 58 : Programme thermique des différents protocoles NIOSH 5040 et 930, IMPROVE A et EUSAAR 2 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Protocole EUSAAR 2			Protocole NIOSH 930		
Mode	Etape	Température (°C) ; durée (s)	Mode	Etape	Température (°C) ; durée (s)
He	He 1	200 ;120	He	He 1	310 ; ~ 60
	He 2	300 ;150		He 2	475 ; ~ 60
	He 3	450 ;180		He 3	615 ; ~ 60
	He 4	650 ;180		He 4	900 ; ~ 90
He/O ₂ (2%)	He	Sans chauffage ; 30	He/O ₂ (2%)	He/O ₂ 1	600 ; ~ 45
	He/O ₂ 1	500 ;120		He/O ₂ 2	675 ; ~ 45
	He/O ₂ 2	550 ;120		He/O ₂ 3	750 ; ~ 45
	He/O ₂ 3	700 ;70		He/O ₂ 4	825 ; ~ 45
	He/O ₂ 4	850 ;80		He/O ₂ 5	930 ; ~ 120
Protocole IMPROVE A			NIOSH 5040		
Mode	Etape	Température (°C) ; durée (s)	Mode	Etape	Température (°C) ; durée (s)
He	He 1	120 ; ~ 150	He	He 1	250 ; ~ 60
	He 2	250 ; ~ 150		He 2	500 ; ~ 60
	He 3	450 ; ~ 150		He 3	650 ; ~ 60
	He 4	550 ; ~ 150		He 4	850 ; ~ 90
He/O ₂ (2%)	He/O ₂ 1	550 ; ~ 160	He/O ₂ (2%)	He/O ₂ 1	650 ; ~ 30
	He/O ₂ 2	700 ; ~ 160		He/O ₂ 2	750 ; ~ 30
	He/O ₂ 3	800 ; ~ 160		He/O ₂ 3	850 ; ~ 30
				He/O ₂ 4	940 ; ~ 120

Annexe 5.3 : Méthode 3 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et Dosage de la fraction TC par spectrométrie infra rouge non dispersif

Tableau 59 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Méthode 3 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et Dosage de la fraction TC par spectrométrie infra rouge non dispersif		NF EN 14 530	DFG (2005) partie 2
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		aérosol	aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Préleveur de la fraction alvéolaire selon EN 481 ; filtres en fibres de quartz ou fibres de verre.	Préleveurs MGP II, PM 4F, FSP 10 (poste fixe) et cyclone Casella (individuel). Filtres fibres de verre ou quartz.
	Débit	-	MGP II ; 46,5 L.min ⁻¹ Cyclone Casella : 2 L.min ⁻¹
	Volume	-	MGP II ; 5,6 m ³ Cyclone Casella : 1 m ³
	Durée	-	MGP II ; 2 h Cyclone Casella : entre 4 et 8h
Analyse	Préparation échantillon	Pré traitement avant prélèvement et traitement après prélèvement adaptés aux étapes d'analyse.	Avant analyse, traitement des échantillons avec H ₂ SO ₄ 10% puis séchage à T ambiante.
	Technique d'analyse	Analyse NDIR	Analyse NDIR
	Paramètres analytiques	2 protocoles pour analyse de OC/EC ou TC.	1 analyseur IR de CO + 1 analyseur IR de CO ₂ .

Tableau 60 : Données de validation de la méthode 3 - émissions d'échappement de moteurs diesel

Méthode 3 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et Dosage de la fraction TC par spectrométrie infra rouge non dispersif	NF EN 14 530	DFG (2005) partie 2
Domaine de validation	-	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Appliquer le processus opératoire à des filtres dopés (N=6) avec une substance carbonée (acide oxalique)	Filtres dopés avec plusieurs HAP (pyrène, Benz[a]anthracène, Benzo[e]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène). Taux de récupération moyen : 99% pour le TC.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NA	NA
Rétrodiffusion	NA	NA
Capacité / Volume de claquage	NA	NA
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	-	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	-	-

Méthode 3 : Prélèvement des particules sur dispositif de la fraction alvéolaire et Dosage de la fraction TC par spectrométrie infra rouge non dispersif		NF EN 14 530	DFG (2005) partie 2
Conditions environnementales		-	-
Sélectivité / Interférences		Interférents: carbonates inorganiques (correction possible) Huiles légères, lubrifiants, solvants, carburants, fumée de cigarettes (surestimation de OC). Papier, bois, cellulose, Carbone, abrasion de caoutchouc (surestimation de EC).	-
Spéciation		Pas de spéciation	Pas de spéciation
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Utiliser des blancs ou des échantillons conformes à EN 482. de l'ordre de 20% à 100 µg.m ⁻³ pour OC/EC/TC.	Répétabilité sur des échantillons dopés : 1,82% (de 840 à 2520 µg de TC/filtre)
	Limite de détection	Application de la méthode à 6 blancs → LD. 1 µg /filtre de OC 1,3 µg/filtre de EC	3 µg.m ⁻³ (–prélèvement individuel de 8 h à 2 L.min) 0,5 µg.m ⁻³ (MGP II –prélèvement à poste fixe de 8 h à 46,5 L.min ⁻¹)
	Limite de quantification	Application de la méthode à 6 blancs → LQ. 3,2µg /filtre de OC 4,2 µg/filtre de EC Pas de valeur pour TC	10 µg.m ⁻³ (prélèvement individuel de 8h à 2 L.min ⁻¹) 1,5 µg.m ⁻³ (MGP II - prélèvement à poste fixe de 8 h à 46,5 L.min ⁻¹)
Informations complémentaires		2 méthodes de détermination : -Mesures séparées de OC, EC puis calcul de TC -Mesure directe de TC	Préparation des filtres avant prélèvement : purification dans un four plasma/O ₂ (450W-6h) ou dans un four. Conservation au dessiccateur, conditionnement avant pesée.

Annexe 6 : Consultation publique

Ce rapport a fait l'objet d'une consultation publique sur le site internet de l'Anses du 27/07/2020 au 30/09/2020.

Les personnes ou organismes suivants ont fait parvenir leurs commentaires lors de la phase de consultation :

- Niosh (U.S. National Institute for Occupational Safety and Health)



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
F94701 Maisons-Alfort cedex
www.anses.fr
[@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)