



HAL
open science

Évaluation des méthodes de mesure de deux substances de la directive (UE) 2019/983

Benoît Oury, Catherine Hedouin-Langlet, Horacio Herrera, Nadine Locoge,
Virginie Matera, Jessica Queron, Olivier Ramalho, Caroline Rio, Michel
Sloim, Sophie Sobanska, et al.

► To cite this version:

Benoît Oury, Catherine Hedouin-Langlet, Horacio Herrera, Nadine Locoge, Virginie Matera, et al..
Évaluation des méthodes de mesure de deux substances de la directive (UE) 2019/983 : Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective. [0] Saisine n°2019-SA-0126, Anses. 2021, 123 p. anses-03805774

HAL Id: anses-03805774

<https://anses.hal.science/anses-03805774>

Submitted on 14 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0
International License



anses

Valeurs limites d'exposition
en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure de deux subs- tances de la directive (UE) n° 2019/983

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Mars 2021

Maisons-Alfort, le 2 mars 2021

AVIS

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

relatif à « l'évaluation des méthodes de mesure de 2 substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019 »

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

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

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

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

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

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)

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

La directive (UE) 2019/983 du Parlement et du Conseil du 5 juin 2019, modifiant la directive 2004/37/CE, établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 5 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes.

Parmi ces 5 agents, le béryllium, le cadmium et le formaldéhyde ont fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP (Anses, 2010, 2018a, 2018b). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesure de ces composés n'a pas été réalisée dans le cadre de la présente expertise, puisque déjà disponible.

Dans le cadre du protocole d'accord relatif aux VLEP et valeurs limites biologiques (VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique uniquement sur les substances suivantes :

- 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) (ou MOCA) (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³)
- acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³, fraction inhalable)

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

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

L'expertise relative à l'évaluation des méthodes de mesure au regard de VLEP établies dans le cadre de directives européennes relève depuis septembre 2020 du domaine de compétences du groupe de travail « Métrologie » (GT Métrologie). Ces travaux d'expertise, relevant précédemment du domaine de compétences du CES « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR) et confiés par l'Anses au GT Métrologie (mandatures 2017-2020 et 2020-2023) ont ainsi fait l'objet d'une présentation tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques au CES VSR (mandature 2017-2020) entre le 14/05/2020 et le 26/06/2020.

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport d'expertise collective intitulé « Evaluation des méthodes de mesure de 2 substances listées par la directive européenne (UE) 2019/983 » (janvier 2021).

Ce rapport d'expertise global a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance selon la méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur (Anses, 2020a).

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 d'évaluation des méthodes de mesure par substance

Substance		Date d'adoption	
Nom	N° CAS	Par le GT	Par le CES VSR
4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) (MOCA)	101-14-4	16/04/2020	14/05/2020
Acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques	-	07/05/2020	26/06/2020

Le rapport d'expertise global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VSR le 26 juin 2020. Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 9 octobre au 25 novembre 2020. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 4 du rapport d'expertise collective.

Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT Métrologie qui a adopté la version finalisée du rapport d'expertise collective le 25 janvier 2021.

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

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

Description de la méthode scientifique

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

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 2 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2019/983 au regard des valeurs établies par cette dernière a conduit aux conclusions suivantes :

- pour la MOCA, aucune des trois méthodes de mesure recensées n'est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, en raison notamment de dispositifs de prélèvement ne permettant pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol.
Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (qui serait par ailleurs classé au mieux en catégorie 2, Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71, à savoir une extraction solvant suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse avec détection par capture d'électrons, devrait permettre de mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation.
- l'évaluation des méthodes de mesure de l'acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic dans l'air des lieux de travail a été scindée en trois évaluations distinctes au regard de la forme des composés arséniés concernés à savoir :
 - l'arsenic (total) et ses sels non volatils (soit l'arsenic particulaire),
 - l'arsenic (As) et le trioxyde de diarsenic (As₂O₃) conjointement,
 - l'arsane (AsH₃, plus connu sous le nom d'arsine) seul ou conjointement avec l'arsenic et le trioxyde de diarsenic.

Pour l'arsenic total et ses sels non volatils, 2 méthodes de mesure classées en catégorie 2 sont recommandées pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. Ce classement est dû au dispositif de prélèvement préconisé qui est indicatif de la fraction inhalable (Cf. Anses, 2020b), les méthodes d'analyse étant par ailleurs validées ou partiellement validées (classées en catégorie 1A ou 1B).

Pour la mesure de l'arsenic et du trioxyde de diarsenic, une méthode de mesure, classée en catégorie 2 est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. Ce classement est dû au dispositif de prélèvement préconisé qui est indicatif de la fraction inhalable (Cf. Anses, 2020b), la méthode d'analyse étant partiellement validée (classée en catégorie 1B).

Concernant l'arsine, une méthode de mesure classée en catégorie 2 est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, en raison de données de validation partielle pour la méthode d'analyse sur une gamme de concentrations plus élevée que la gamme correspondant à 0,1 à 2*VLEP-8h.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesure recommandées pour chacune des substances.

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées pour les 2 substances listées par la directive européenne (UE) 2019/983

Substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre	Classement global de la méthode ^(a)	Commentaires complémentaires	
MOCA (CAS n°101-77-9)		Aucune méthode recommandée				L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71 (extraction solvant, dérivation HFAA, analyse GC/ECD) devrait permettre de mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation	
Arsenic	Arsenic particulaire et ses sels non volatils (en As total)	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC, capsules	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	NF ISO 15202-1, -2 et -3	Catégorie 2	<p><u>Prélèvement</u> : Les dispositifs de prélèvement sont indicatifs de la fraction inhalable et donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction conventionnelle.</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B.</p>
			Membrane MCE ou PVC	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	NIOSH 7300		
					NIOSH 7301		
					NIOSH 7302		
					NIOSH 7303		
					INRS MétroPol M124		
			Membrane PVC	NIOSH 7304			
Fibres de quartz	INRS MétroPol M122						
Membrane MCE	CFC + capsule interne	NIOSH 7306					

Substance		Principe de la méthode recommandée			Protocoles de mise en œuvre	Classement global de la méthode ^(a)	Commentaires complémentaires
		Prélèvement sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	OSHA 1006	Catégorie 2	<p><u>Prélèvement</u> : Les dispositifs de prélèvement sont indicatifs de la fraction inhalable et donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction conventionnelle.</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse, dans les conditions du protocole OSHA 1006, est classée en catégorie 1A pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.</p>
				CFC + capsule interne	IRSST MA 394		
	As, As ₂ O ₃ (en As total)	Prélèvement actif sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures (SAA avec prod. d'hydrures)	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	ISO 11041:1996	Catégorie 2	<p><u>Prélèvement</u> :</p> <p>En l'absence d'information complémentaire, le dispositif de prélèvement recommandé dans ces deux protocoles n'est pas classé et il convient de choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b), utilisable avec des filtres imprégnés et compatible avec un volume d'air de 960 L (comme l'IOM, le 7-hole, le GSP 3,5 ou le Button).</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B, sous réserve de prélever 960 L d'air.</p>
			Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃		INSHT MTA/MA-035/A96		

Substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre	Classement global de la méthode ^(a)	Commentaires complémentaires
	AsH ₃ (en As total)	Prélèvement actif sur tube adsorbant Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	NIOSH 6001	Catégorie 2	La méthode est classée en catégorie 2 en raison d'une détermination du taux de récupération et de désorption moyen réalisée par dopage sur une gamme de concentration supérieure à 0,1-2*VLEP-8h. Les interférences d'échantillonnage ne sont pas renseignées. Les données de conservation sont documentées mais les taux de récupération après stockage ne sont pas précisés.
<p>^(a) Le classement global correspond au classement de la méthode de mesure pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. Pour les substances sous forme d'aérosol ou en phase mixte, il correspond au classement le plus défavorable entre le classement du dispositif de prélèvement et celui de la méthode d'analyse.</p> <p>En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes</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) 2019/983, 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), MOCA, arsenic, acide arsénique, sels d'acide arsénique, arsenic inorganique, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise.

Directive (EU) 2019/983, 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), MOCA, arsenic, arsenic acid, arsenic acid salts, inorganic arsenic, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment.

BIBLIOGRAPHIE

Anses (2010) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Le béryllium et ses composés - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective – Octobre 2010.

Anses (2018a) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Le formaldéhyde - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective – Février 2018.

Anses (2018b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Le cadmium et ses composés - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective – Octobre 2018

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

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

Directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 avril 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).

CITATION SUGGÉRÉE

Anses. (2021). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Evaluation des méthodes de mesure de 2 substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019. Avis de l'Anses (saisine 2019-SA-0126). Maisons-Alfort : Anses, 12 p.

**Evaluation des méthodes de mesure de deux substances
de la directive (UE) 2019/983**

**Mission permanente VLEP
Saisine n°2019-SA-0126 – Directive (UE) 2019/983**

**RAPPORT
d'expertise collective**

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

Janvier 2021

Mots clés

4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), MOCA, arsenic, acide arsénique, sels d'acide arsénique, arsenic inorganique, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), MOCA, arsenic, arsenic acid, arsenic acid salts, inorganic arsenic, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment

Présentation des intervenants

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

GROUPES DE TRAVAIL

- GT métrologie (mandature 2017-2020)

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 (LCP)) – 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 (LCP) – 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.

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

- GT Métrologie (mandature 2020-2023) – 25 janvier 2021

Président

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

Vice-président

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

Membres

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

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

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

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

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

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

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

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

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ

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

- CES VSR – 26 juin 2020

Président

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

Membres

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

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

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

Mme Anne CHEVALIER – Retraitée 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

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

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

Contribution scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

Secrétariat administratif

Mme Elodie AMORIM – assistante - Anses

Mme Patricia RAHYR – assistante - Anses

Mme Sophie SADDOKI – assistante - Anses

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions	9
Sigles et abréviations	18
Liste des tableaux.....	19
Liste des figures	21
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise.....	22
1.1 Contexte.....	22
1.2 Objet de la saisine.....	23
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	24
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	25
2 4,4'-méthylènebis (2-chloroaniline) (MOCA)	26
2.1 Informations générales.....	26
2.1.1 Identification de la substance	26
2.1.2 Propriétés physico-chimiques	27
2.2 Réglementation	27
2.3 Utilisations professionnelles.....	28
2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	28
2.4.1 VLEP françaises	28
2.4.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2019/983	29
2.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	29
2.5.1 Recensement des méthodes de mesure	29
2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h.....	30
2.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique - Extraction solvant - Analyse par GC/ECD.....	32
2.5.2.2 Méthode 2 : prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H ₂ SO ₄ - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID	35
2.5.2.3 Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique – Extraction solvant - Analyse HPLC/UV.....	36
2.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	37
2.6 Conclusions et recommandations	37
2.7 Bibliographie	38
3 Acide arsénique et ses sels ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic	40
3.1 Informations générales.....	40
3.1.1 Identification de la substance	40
3.1.2 Propriétés physico-chimiques	40
3.2 Réglementation	42
3.3 Utilisations et situations d'exposition	44

3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	45
3.4.1 VLEP françaises	45
3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/983.....	45
3.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	46
3.5.1 Recensement des méthodes de mesure	46
3.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h.....	51
3.5.2.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels particuliers non volatils	59
3.5.2.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure conjointes d'As particulaire et As ₂ O ₃	73
3.5.2.3 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'AsH ₃ ou des composés particuliers de l'arsenic en présence d'As ₂ O ₃ et d'AsH ₃	81
3.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	84
3.6 Conclusions et recommandations	86
3.7 Bibliographie	91
4 Conclusions et recommandations globales	95
ANNEXES	99
Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail	100
Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'arsenic et ses sels inorganiques, As₂O₃ et AsH₃ dans l'air des lieux de travail	107
Annexe 3 : Spéciation des particules atmosphériques.....	120
Annexe 4 : Consultation publique	122
Annexe 5 : Suivi des actualisations du rapport	123

Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions

Relatif 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 deux 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) 2019/983 du Parlement et du Conseil du 5 juin 2019, modifiant la directive 2004/37/CE, établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 5 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes.

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

Parmi ces 5 agents, le béryllium, le cadmium et le formaldéhyde ont fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP (Anses, 2010, 2018a, 2018b). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesure de ces composés 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'-méthylènebis(2-chloroaniline) (ou MOCA) (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³)
- acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³, fraction inhalable)

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, la pertinence des valeurs fixées par la directive n'a pas été examinée.

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

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

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

- catégorie 3 : méthodes non recommandées. 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'-méthylènebis(2-chloroaniline) (MOCA)	101-14-4	16/04/2020	14/05/2020
Acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques	-	07/05/2020	26/06/2020

Le rapport global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VSR le 26/06/2020 pour mise en consultation publique.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 09/10/2020 au 25/11/2020. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 4. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT Métrologie qui a adopté cette version finalisée le 25/01/2021.

Résultat de l'expertise collective

Evaluation des méthodes de mesure de la MOCA

Trois méthodes de mesures de la MOCA dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- méthode 1 : prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique (H_2SO_4) – Extraction solvant - Analyse par GC/ECD (OSHA 71) ;
- méthode 2 : prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H_2SO_4 - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID (Blome-1984) ;
- méthode 3 : prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique – Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV (HSE MDHS 75/2).

La méthode 1 fournit des données de validation complètes. Les conditions décrites par le protocole OSHA 71 permettent de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h, mais avec un prélèvement de 100 min au débit de 1 L.min⁻¹. Toutefois, le dispositif de prélèvement préconisé dans le protocole OSHA 71 (CFC seule) n'est pas recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable. La méthode 1 est donc classée en catégorie 3.

La méthode 2 est classée en catégorie 3 en raison d'un dispositif de prélèvement ne permettant pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol et de l'absence de la plupart des critères essentiels de validation.

La méthode 3, malgré un dispositif de prélèvement permettant de prélever la fraction inhalable, est classée en catégorie 3^(*) en raison de données de validation incomplètes.

Evaluation des méthodes de mesure de l'acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic

L'évaluation des méthodes de mesure de « l'acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic » dans l'air des lieux de travail a été scindée en trois évaluations distinctes au regard de la forme des composés arséniés concernés, à savoir :

- l'arsenic (total) et ses sels non volatils (soit l'arsenic particulaire),
- l'arsenic (As) et le trioxyde de diarsenic (As_2O_3) conjointement,
- l'arsane (AsH_3 , plus connu sous le nom d'arsine, nom utilisé dans la suite du document) (composé gazeux), seul ou conjointement avec l'arsenic et le trioxyde de diarsenic.

Arsenic total et sels d'arsenic non volatils

Six méthodes de mesure de l'arsenic total dans l'air des lieux de travail ont été évaluées :

- méthode 1 : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par ICP–AES (NF ISO 15202-1, -2, -3, NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304, INRS MétroPol M122, INRS MétroPol M124, NF X 43-275, NIOSH 7306, INRS MétroPol M125) ;
- méthode 2a : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par ICP–MS (NF ISO 30011, OSHA 1006, IRSST 394) ;
- méthode 3 : prélèvement actif sur filtre, analyse par spectrométrie de fluorescence X (HSE MDHS 91/2) ;
- méthode 4a : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET) (DGUV Information 213-503 Method 04³, IFA 6195 (2014 et mise à jour à paraître), INRS MétroPol M 120, NF X 43-275) ;
- méthode 5a : prélèvement actif sur filtres, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine (NIOSH 7900) ;
- méthode 7 : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA-F) (INRS MétroPol M-121, NF X 43-275).

La méthode 3 a été classée en catégorie 3 en raison notamment d'un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable et d'une méthode d'analyse ne permettant pas de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

Les méthodes 4a, 5a et 7 ont été classées catégorie 3^(*) pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison :

- d'un dispositif de prélèvement non évalué au regard de la fraction inhalable et d'une méthode d'analyse partiellement validée, notamment une capacité de rétention validée sur 2h (méthode 4a) ;
- de l'absence de critères essentiels de validation, notamment les incertitudes et le taux de récupération (méthodes 5a et 7).

³ Une mise à jour de ce protocole par la DGUV est actuellement en cours

La méthode 1 présente des données de validation complètes obtenues par dopage de supports, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation. Elle a été classée en catégorie 2, malgré une méthode d'analyse répondant aux principales exigences de la norme NF EN 482, en raison de dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction inhalable.

La méthode 2a présente des données de validation complètes obtenues par dopage sur de nombreux supports de collecte mais également par mise en solution d'échantillon certifié solide (poussières urbaines). Cette méthode a été classée en catégorie 2, malgré une méthode d'analyse parfaitement validée et répondant aux exigences de la norme NF EN 482, en raison de dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction inhalable.

Arsenic (As) et trioxyde de diarsenic (As₂O₃)

Trois méthodes de mesure conjointes de l'arsenic et du trioxyde de diarsenic (en As total) dans l'air des lieux de travail ont été évaluées :

- méthode 2b : prélèvement actif sur filtre + backup pad imprégné, minéralisation et extraction acide, puis analyse par ICP-MS (OSHA 1006) ;
- méthode 4b : prélèvement actif sur filtre imprégné, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET) (NIOSH 7901, DGUV Information 213-503 Method 04) ;
- méthode 5b : prélèvement actif sur filtres imprégnés, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures (ISO 11041:1996, INSHT MTA/MA-035/A96, INRS MétroPol M-283).

Les méthodes 2b et 4b ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, en raison de dispositifs de prélèvement non conformes vis-à-vis de la fraction inhalable et d'une méthode d'analyse indicative du fait de données de validation partielles. Ces méthodes devraient pouvoir être mises en œuvre avec un dispositif de prélèvement recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable et utilisable avec des filtres imprégnés tels que l'IOM, le GSP 3,5, le 7-hole ou le Button, sous réserve de validation.

La méthode 5b (spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures) décrite dans deux protocoles (INSHT MTA/MA-035/A96 et MétroPol M-283) et une norme (ISO 11041:1996) a été classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. En effet, bien que la méthode d'analyse présente des données de validation complètes au travers de la norme et du protocole INSHT (obtenues par dopage à l'aide de solution en considérant un volume d'air de 960 L) et réponde à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable n'est pas précisé. Les dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction inhalable, utilisables avec des filtres imprégnés et compatibles avec le volume d'air de 960 L, à savoir l'IOM, le GSP, le 7-hole et le Button, pourraient être mis en œuvre sous réserve d'une validation.

Arsine

Deux méthodes de mesure de l'arsine (en As total) dans l'air des lieux de travail ont été évaluées, l'une permettant le prélèvement de l'arsine (méthode 4c) et l'autre le prélèvement conjoint de l'arsine, de l'arsenic et du trioxyde de diarsenic (méthode 6).

- méthode 4c : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET) (NIOSH 6001).

- méthode 6 : prélèvement conjoint d'arsenic, de trioxyde de diarsenic et d'arsine sur filtres imprégnés, minéralisation acide et analyse par ICP – AES (INRS MétroPol M-134)

La méthode 4c présente des données de validation partielles. Elle permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h avec un volume d'air de 10 L. Cependant, les taux de récupération et de désorption ont été déterminés sur une gamme de concentration supérieure et les interférences d'échantillonnage ainsi que les taux de récupération après stockage ne sont pas renseignés. La méthode de mesure 4c est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h lorsque seule l'arsine est prélevée.

La méthode 6 a été classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme vis-à-vis de la fraction inhalable et de l'absence de certaines données essentielles de validation comme les données d'incertitudes.

Conclusions et recommandations de l'expertise collective

MOCA

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour la MOCA indique qu'aucune des trois méthodes de mesure recensées n'est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71⁴ devrait permettre de mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation.

Acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic

Concernant l'arsenic total et ses sels non volatils, 2 méthodes de mesure classées en catégorie 2 sont recommandées pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Concernant la mesure de l'arsenic et de As_2O_3 , une méthode de mesure, classée en catégorie 2 est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Concernant l'arsine, une méthode de mesure classée en catégorie 2 est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées pour l'ensemble de ces substances.

⁴ Analyse par chromatographie gazeuse détection ECD après étapes de solubilisation et de dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique (HFAA)

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées

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						
MOCA	101-77-9	Aucune méthode recommandée			L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71 (extraction solvant, dérivation HFAA, analyse GC/ECD) devrait permettre de mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation		
Arsenic	arsenic particulaire et ses sels non volatils (en As total)	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC, capsules	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	NF ISO 15202-1, -2 et -3	2	<p><u>Prélèvement</u> : Les dispositifs de prélèvement sont indicatifs de la fraction inhalable et donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction conventionnelle.</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B.</p>
			Membrane MCE ou PVC	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	NIOSH 7300		
			Membrane MCE		NIOSH 7301		
					NIOSH 7302		
					NIOSH 7303		
					INRS MétroPol M124		
			Membrane PVC		NIOSH 7304		
Fibres de quartz	INRS MétroPol M122						

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						
			Membrane MCE	CFC + capsule interne	NIOSH 7306		
		Prélèvement sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP-MS	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois CFC + capsule interne	OSHA 1006 IRSST 394	2	<u>Prélèvement</u> : Les dispositifs de prélèvement sont indicatifs de la fraction inhalable et donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction conventionnelle. <u>Analyse</u> : La méthode d'analyse, dans les conditions du protocole OSHA 1006, est classée en catégorie 1A pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.
As, As ₂ O ₃ (en As total)	-	Prélèvement actif sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃ Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	ISO 11041:1996 INSHT MTA/MA-035/A96	2	<u>Prélèvement</u> : En l'absence d'information complémentaire, le dispositif de prélèvement recommandé dans ces deux protocoles n'est pas classé et il convient de choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b), utilisable avec des filtres imprégnés et compatible avec un volume d'air de 960 L (comme l'IOM, le 7-hole, le GSP 3,5 ou le Button). <u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B, sous réserve de prélever 960 L d'air.

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					
AsH ₃ (en As total)	-	Prélèvement actif sur tube adsorbant Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	NIOSH 6001	2	La méthode est classée en catégorie 2 en raison d'une détermination du taux de récupération et de désorption moyen réalisée par dopage sur une gamme de concentration supérieure à 0,1-2*VLEP-8h. Les interférences d'échantillonnage ne sont pas renseignées. Les données de conservation sont documentées mais les taux de récupération après stockage ne sont pas précisés.
<i>En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes</i>						

Sigles et abréviations

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

BGI : Berufsgenossenschaften Informationen

CAS : Chemical Abstracts Service

CAS : Chemical Abstracts Service

CES : Comité d'Experts Spécialisé

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

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)

GC : Chromatographie phase gazeuse (Gas Chromatography)

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

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

ICP-AES : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif

IFA : Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

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

MCE: Mixed cellulose esters (mélanges d'esters de cellulose)

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)

SAA AET : spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite

SAA F : spectrométrie d'absorption atomique flamme

SCOEL : Scientific committee of occupational exposure limits

SFX : spectrométrie de fluorescence X

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 _____	11
Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées _____	15
Tableau 3 : Identification de la MOCA _____	26
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la MOCA _____	27
Tableau 5 : Classification de la MOCA _____	28
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	29
Tableau 7 : Principe détaillé des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail _____	30
Tableau 8 : Classement des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail _____	31
Tableau 9 : Identification de l'arsenic élémentaire _____	40
Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic élémentaire _____	40
Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques de différents sels d'arsenic inorganique en fonction de leur état d'oxydation (liste non exhaustive) d'après INERIS 2006 _____	41
Tableau 12 : Classification de l'arsenic _____	42
Tableau 13 : Classification du trioxyde de diarsenic _____	43
Tableau 14 : Classification de l'arsine _____	43
Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'As élémentaire, As + As ₂ O ₃ et AsH ₃ dans l'air des lieux de travail _____	48
Tableau 16 : Classement des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels non volatils dans l'air des lieux de travail _____	52

Tableau 17 : Classement des méthodes de mesure de As + As ₂ O ₃ dans l'air des lieux de travail _____	54
Tableau 18 : Classement des méthodes de mesure de AsH ₃ dans l'air des lieux de travail _____	55
Tableau 19 : Modes de minéralisation proposés pour les méthodes ICP-AES et ICP-MS _____	58
Tableau 20 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 déterminés pour 960 L d'air prélevé – ICP-AES _____	61
Tableau 21 : Limites de quantification déterminées pour 960 L d'air prélevé pour la méthode 1 – ICP-AES	61
Tableau 22 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 – ICP-AES _____	62
Tableau 23 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 4a – SAA-AET _____	70
Tableau 24 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 4b – SAA-AET _____	76
Tableau 25 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5b – production hydrure AA _____	79
Tableau 26 : taux de récupération – méthode 5b – production hydrure AA _____	79
Tableau 27 Taux de récupération et taux de désorption du protocole NIOSH 6001 _____	82
Tableau 28 : limites de détection pour l'analyse de l'arsenic des méthodes décrites par l'EPA _____	85
Tableau 29 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'arsenic particulaire et ses sels non volatils (en As total) dans l'air des lieux de travail _____	87
Tableau 30 : Méthodes recommandées pour la mesure conjointe de l'As et As ₂ O ₃ dans l'air des lieux de travail _____	89
Tableau 31 : Méthode recommandée pour la mesure de AsH ₃ (en As total) dans l'air des lieux de travail _	91
Tableau 32 : Méthodes de mesure recommandées _____	96
Tableau 33 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - MOCA _____	100
Tableau 34: Données de validation de la méthode 1 - MOCA _____	101
Tableau 35 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - MOCA _____	103
Tableau 36: Données de validation de la méthode 2 - MOCA _____	104
Tableau 37 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - MOCA _____	105
Tableau 38: Données de validation de la méthode 3 - MOCA _____	106
Tableau 39 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 - As _____	107
Tableau 40: Données de validation de la méthode n°1 - As _____	108
Tableau 41 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 - As _____	110
Tableau 42: Données de validation de la méthode n°2 - As _____	111
Tableau 43 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 - As _____	112
Tableau 44 : Données de validation de la méthode n°3 - As _____	112
Tableau 45 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 - As _____	113
Tableau 46 : Données de validation de la méthode n°4 - As _____	114
Tableau 47 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – As _____	116
Tableau 48 : Données de validation de la méthode n°5 – As _____	117
Tableau 49 : Paramètres descriptifs de la méthode n°6 – As _____	118

Tableau 50 : Données de validation de la méthode n°6 – As	118
Tableau 51 : Paramètres descriptifs de la méthode n°7 – As	119
Tableau 52 : Données de validation de la méthode n°7 – As	119

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2020a)	24
Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 de la MOCA comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8 h	32
Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels non volatils comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (méthodes d'analyse classées en catégorie 1A, 1B et 2) (en As total)	56
Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic total particulaire et As_2O_3 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total)	56
Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsine (AsH_3) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total)	57
Figure 6 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA	85

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 cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)). Ces dispositions sont complétées par l'arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles (publié au journal officiel du 17 décembre 2009).

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

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

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

La surveillance de la qualité de l'air intérieur se met en place progressivement notamment dans les établissements accueillant des enfants⁵. 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 SCOEL⁶ ou le RAC⁷), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par 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) 2019/983 du Parlement et du Conseil du 5 juin 2019, modifiant la directive 2004/37/CE, établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 5 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes.

Parmi ces 5 agents, le béryllium, le cadmium et le formaldéhyde ont fait l'objet d'une expertise antérieure par l'Anses pour élaborer des VLEP et recommander des méthodes de mesure associées à ces recommandations de VLEP (Anses, 2010, 2018a, 2018b). Aussi, une réévaluation des méthodes de mesure de ces composés 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'-méthylènebis(2-chloroaniline) (ou MOCA) (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³)
- acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³, fraction inhalable)

⁵ Comme prévu par le décret 2011-1728 du 2 décembre 2011 et le décret n° 2015-1000 du 17 août 2015

⁶ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

⁷ RAC : Committee for Risk Assessment

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.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 4. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le GT Métrologie qui a adopté cette version finalisée.

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

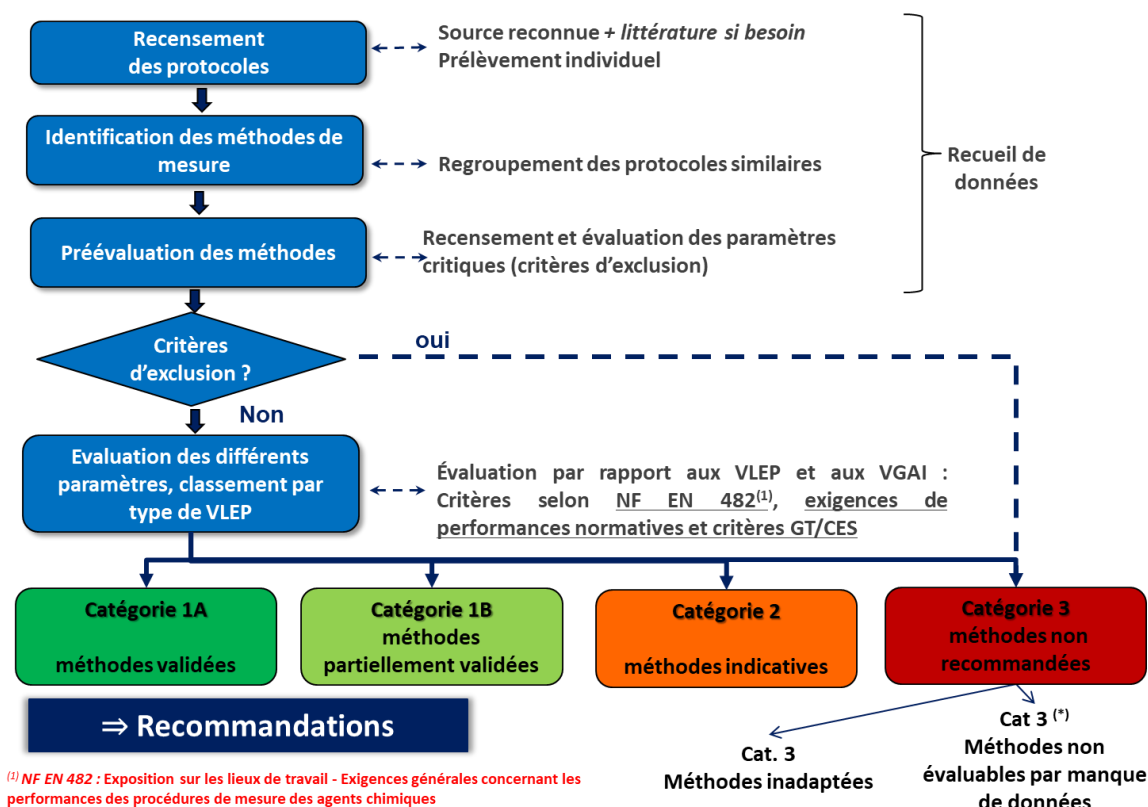


Figure 1 : Principe général (Anses, 2020a)

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

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

- catégorie 1A : méthodes validées (l'ensemble des critères de performance sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : méthodes partiellement validées (les critères essentiels de performance sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités, ou bien la méthode nécessite des ajustements devant faire l'objet d'une validation) ;
- catégorie 3 : méthodes non recommandées. 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, la pertinence des valeurs fixées par la directive n'a pas été examinée.

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).

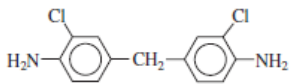
2 4,4'-méthylènebis (2-chloroaniline) (MOCA)

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

La 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) est communément appelée MOCA. C'est sous cette appellation que cette substance sera désignée dans la suite du rapport.

Tableau 3 : Identification de la MOCA

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	4,4'-méthylènebis (2-chloroaniline)	INRS, 2019
Synonymes	4-[(4-amino-3-chlorophenyl)methyl]-2-chloroaniline, Dichloro-3,3'diamino-4,4'diphénylméthane, 2,2'-dichloro-4,4'-méthylène-dianiline , 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphénylméthane MOCA, MBOCA	
N° CAS	101-14-4	
N°CE (EINECS ou ELINCS)	202-918-9	
Formule brute	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂	
Formule développée		
Famille chimique	amine	

INRS : Fiche toxicologique INRS n°292, 2019 (http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_292-3/FicheTox_292.pdf, consulté le 19/12/2019)

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la MOCA


Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Solide sous forme de cristaux incolores, de boulettes ou flocons brun clair, d'odeur légèrement aminée	INRS, 2019 HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	267,2	
Point d'ébullition (°C)	Décomposition avec ébullition vers 200 °C à Patm (décomposition avec émission de fumées toxiques d'oxydes d'azote et de chlorure d'hydrogène entre autres)	
Point de fusion (°C)	110 °C	
Densité relative (eau=1)	1,44	
Tension de vapeur	Très inférieure à 0,1 Pa à 20 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹)	Dans l'eau : Très faiblement soluble dans l'eau (environ 14 mg.L⁻¹) Dans les solvants organiques : benzène, éthanol, éther diéthylique Ainsi qu'à des degrés divers dans de nombreux solvants organiques : méthyléthylcétone (à chaud), acétone, esters et hydrocarbures aromatiques	
Coefficient de partage n-octanol/eau (log Pow)	3,9	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 11,11 mg.m ⁻³	
<p><i>HSDB</i> : National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Source=HSDB, https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/2629 (accessed on Dec. 19, 2019)</p> <p><i>INRS</i> : Fiche toxicologique INRS n°292, 2019 (http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_292-3/FicheTox_292.pdf, consulté le 19/12/2019)</p>		

2.2 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance peut provoquer le cancer, est nocive en cas d'ingestion, est très toxique pour les organismes aquatiques entraînant des effets néfastes à long terme.

Tableau 5 : Classification de la MOCA

CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	<p>Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4</p> <p>Cancérogénicité, catégorie 1B</p> <p>Dangers pour le milieu aquatique, - Danger aigu, catégorie 1</p> <p>Dangers pour le milieu aquatique, - Danger chronique, catégorie 1</p>	<p>H302 – Nocif en cas d'ingestion</p> <p>H350 – Peut provoquer le cancer</p> <p>H400 – Très toxique pour les organismes aquatiques</p> <p>H410 – Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme</p>	Danger	

(Source Echa <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.654>, consulté le 19/12/2019)

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

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre 1 000 et 10 000 tonnes par an. Elle est inscrite sur la liste des substances soumises à autorisation (Annexe XIV du règlement Reach).

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.654>, consulté le 19/12/2019).

2.3 Utilisations professionnelles

La MOCA est essentiellement utilisée comme additif (durcisseur, agent réticulant, agent d'allongement ou pré-polymère) dans la fabrication de résines polyuréthanes.

Cette substance est également utilisée en laboratoire comme « composé modèle » dans l'étude des cancérogènes.

(Source Fiche toxicologique INRS n°292, 2013

http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_292-3/FicheTox_292.pdf, consulté le 19/12/2019)) et HSDB : National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Source=HSDB, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/2629> (accessed on Dec. 19, 2019).

2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

2.4.1 VLEP françaises

La circulaire du ministère du Travail du 12 mai 1986 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes :

- VLEP-8h = 0,22 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

2.4.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2019/983

La directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 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 = 0,01 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.

La directive européenne ne précise pas quelle est la fraction conventionnelle prise en compte pour la valeur limite établie.

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 MOCA recensés dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de la MOCA 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 filtres en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ Extraction solvant Analyse par chromatographie en phase gazeuse - détection par capture d'électrons GC/ECD	OSHA 71 (1989)	/
2	Prélèvement actif Au travers de 1 barboteur contenant H ₂ SO ₄ Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à unedétection par ionisation de flamme (GC/FID ou GC/N-FID)	Blome-1984	/
3	Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégné de H ₂ SO ₄ Extraction solvant Analyse par chromatographie liquide à haute performance – détection par ultra-violet (HPLC/UV)	HSE MDHS 75/2	/

A noter que les protocoles OSHA 24 (prélèvement au travers d'un barboteur contenant 15 mL d'HCL 0,1 N puis une analyse par HPLC/UV) et DGUV Information 213-538 (prélèvement actif au travers de 1 à 3 barboteurs en série contenant H₂SO₄ puis une analyse par GC/FID ou GC/N-FID) initialement recensés ont, en réalité, été annulés respectivement par l'OSHA et la DGUV (DGUV, 2015). Le protocole OSHA 24 a été remplacé par le protocole OSHA 71 (OSHA, 2019). La méthode de prélèvement décrite par le protocole OSHA 24 n'a donc pas été évaluée et n'est plus mentionnée dans la suite du rapport. Les données du protocole DGUV Information 213-538 ne sont également pas reprises dans la suite du rapport.

Aucune méthode de mesures de la MOCA dans l'air intérieur n'a été recensée.

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 2.5.2.

Le Tableau 7 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 présenté dans l'Annexe 1.

Tableau 7 : Principe détaillé des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Méthode				référence
		support	Dispositif de prélèvement	Désorption/extraction	Analyse	
1	Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ Désorption solvant Analyse par GC/ECD	2 filtres en fibres de verre imprégnés H ₂ SO ₄	CFC	Eau déionisée, NaOH 0,5 N/Toluène (33/67), HFAA	GC/ECD	OSHA 71
2	Prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H ₂ SO ₄ Analyse par GC/FID ou GC/N-FID	Solution H ₂ SO ₄ 0,05M	1 barboteur suivi d'un filtre en fibres de verre	KOH 0,5M, extraction dichlorométhane	GC/FID	Blome-1984
3	Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ Analyse par HPLC/UV	Filtre en fibres de verre imprégné de H ₂ SO ₄	IOM Ou équivalent	NaOH 0,14 M dans méthanol (40/60)	HPLC/UV	HSE MDHS 75/2

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

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2019/983.

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 : **0,001 – 0,02 mg.m⁻³** pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

Compte tenu de la pression de vapeur de la MOCA, cette substance est préférentiellement présente sous forme particulaire dans l'air. La directive européenne ne précisant pas quelle est la fraction conventionnelle prise en compte pour la valeur limite établie, la fraction inhalable a été considérée par défaut.

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

L'évaluation des dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable au regard de leur conformité vis-à-vis de la fraction conventionnelle réalisée dans le cadre de l'expertise relative aux poussières sans effet spécifique (PSES) a conduit à en classer certains en catégorie 2 et d'autres en catégorie 3 (Anses, 2020b). Parmi les dispositifs de prélèvement classés en catégorie 2, l'IOM est préconisé dans la méthode 3 (Cf. Tableau 7 et Tableau 8). 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.

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.

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 8 : Classement des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h			
			Dispositif de prélèvement ⁽¹⁾	Analyse ⁽²⁾	Méthode globale	
1	Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique Extraction solvant Analyse par GC/ECD	2 filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique CFC Extraction Eau Puis soude et toluène	OSHA 71	3	2	3
2	Prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H ₂ SO ₄ Analyse par GC/FID ou GC/N-FID	Barboteur + H ₂ SO ₄ suivi d'un filtre en fibres de verre Alcalinisation puis extraction avec dichlorométhane	Blome-1984	3	3 ^(*)	3
3	Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique Extraction solvant	1 filtre en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique IOM Extraction NaOH dans méthanol	HSE MDHS 75/2	2	3 ^(*)	3 ^(*)

Analyse par HPLC/UV					
---------------------	--	--	--	--	--

* : méthode non évaluable en l'absence de données de validation
 / : le type de dispositif de prélèvement n'est pas mentionné
 (1) classement du dispositif de prélèvement au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle inhalable
 (2) Classement au regard de l'ensemble des autres paramètres d'évaluation

Le graphique ci-dessous présente le domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de la MOCA au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2019/983.

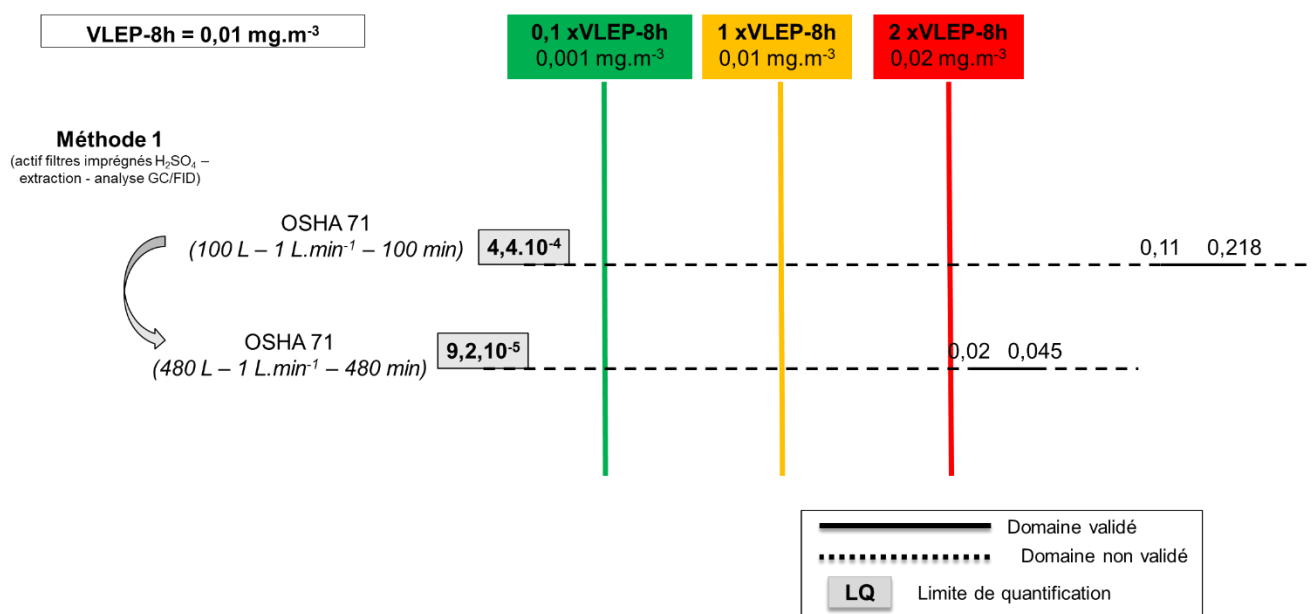


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode de mesure n°1 de la MOCA comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8 h

2.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique - Extraction solvant - Analyse par GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique. Les filtres sont solubilisés chimiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur capture d'électrons (GC-ECD).

Cette méthode est décrite au travers du protocole OSHA 71.

Le protocole OSHA 71 utilise 2 filtres en fibres de verre (Gelman, type A/E) insérés dans une cassette 37 mm. Les filtres sont imprégnés de 0,5 mL d'une solution d'acide sulfurique 0,26 N. Avant d'être insérés dans les cassettes, les filtres sont séchés 1 heure au four à 100°C. Le débit de prélèvement recommandé est de 1 L.min⁻¹, pour une durée de 100 minutes, soit un volume d'air prélevé de 100 L.

Pour le protocole OSHA 71, les filtres sont insérés dans un vial contenant 2 mL d'eau désionisée où sont ajoutés 1 mL de NaOH (0,5N) et 2 mL de toluène. Les vials sont agités pendant 10 minutes avant de laisser reposer pour que les deux phases se séparent. Il faut ensuite transférer 50 µL de la phase organique (toluène) dans un vial contenant 2 mL de toluène. Vingt-cinq µL

d'anhydride heptafluorobutyrique HFAA sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 10 s. Un temps d'attente de 10 min est nécessaire pour la formation des dérivés. Un millilitre d'une solution tampon est ajouté pour détruire l'excès de HFAA et pour extraire l'acide heptafluorobutyric formé. Après avoir agité 10 s, les deux phases sont séparées et la phase organique surnageante (toluène) est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons. La colonne doit permettre de séparer les dérivés des amines, le solvant et les interférents (15m x 0,32mm i,d SPB-5 fused silica. Supelco).

2.5.2.1.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement

Dans le cadre du protocole OSHA 71, le prélèvement est effectué à l'aide d'une cassette fermée. Ce dispositif n'est pas recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable.

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

2.5.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Domaine de validation :

La réponse de l'appareil a été testée pour des quantités de MOCA égales à 10,9, 21,8 et 43,6 µg (soit 109, 218 et 436 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 100 L). Les autres essais (stockage, efficacité de rétention, reproductibilité...) ont été réalisés par dopage à un seul niveau correspondant à 218 µg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé. Le domaine de validation est nettement supérieur à 2*VLEP-8h.

Capacité / volume de claquage:

La capacité du support ou le volume de claquage n'ont pas été déterminés. Toutefois, d'après les données de l'essai de rétention (retention efficiency) (Cf. plus loin), il est possible de prélever jusqu'à 21,8 µg de MOCA pour 100 L d'air prélevé à 1 L.min⁻¹, ce qui correspond à un prélèvement de 100 min à 0,218 mg.m⁻³.

Limite de détection :

Le protocole indique une limite de détection pour l'ensemble de la méthode de 43,8 ng sur le support, soit 440 ng.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé.

Limite de quantification :

La limite de quantification indiquée est de 44 ng sur le support soit 440 ng.m⁻³ pour un volume de prélèvement de 100 litres. Cette limite de quantification est inférieure à 0,1*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure a été validé pour une durée de prélèvement inférieure à 8 heures (100 minutes à 1 L.min⁻¹).

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, un risque de saturation du filtre en eau va être couru si l'atmosphère est humide avec entrainement 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 le protocole OSHA 71 sans validation préalable.

Efficacité de rétention :

Un essai de rétention a été réalisé en déposant 21,8 µg de MOCA sur un filtre sur lequel est ensuite passé 100 L d'air à 76% HR. Un filtre imprégné d'acide sulfurique sans MOCA est également inséré dans chaque cassette en position 2. Après analyse, il est retrouvé 101,5% de MOCA sur le 1er filtre et la quantité de MOCA est inférieure à LD sur le deuxième filtre. Il n'a pas été réalisé d'essai de prélèvement dans une atmosphère contrôlée.

Efficacité d'Extraction:

L'efficacité d'extraction a été déterminée après dopage par dépôt de 21,8 µg de MOCA sur 6 filtres, ce qui correspond à 0,218 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 100 L d'air. L'extraction liquide et les analyses ont été réalisées immédiatement. L'efficacité d'extraction moyenne est de 95,7%. Pour vérifier la stabilité, les échantillons ont été réanalysés 24h après. L'efficacité obtenue est de 93,5%.

Conditions environnementales :

Les essais de validation et de conservation ont été réalisés à température ambiante avec utilisation d'air à un taux d'humidité relative de 76%.

Conservation des échantillons :

Pour le protocole OSHA 71, 36 échantillons ont été préparés en déposant 21,8 µg de MOCA sur filtres (correspondant à 0,218 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 100L) puis passage de 100 L d'air à 76% HR. Six filtres ont été analysés immédiatement puis 15 ont été stockés au réfrigérateur à 0°C et 15 à température ambiante. Trois filtres stockés au réfrigérateur et 3 filtres stockés à température ambiante ont ensuite été analysés à 3, 5, 8, 12 et 15 jours. Les résultats sont très satisfaisants pour les 2 modes de stockage jusqu'à 15 jours (taux de récupération de 99,2 à 104,6 %).

Spécificité de la méthode - Interférents :

Le protocole OSHA 71 permet le dosage de MOCA et également de o-dianisidine et o-toluidine. Il indique que tous les composés pouvant réagir avec l'acide sulfurique sont des interférents potentiels.

Incertitudes :

Aucun des protocoles ne présente de données d'incertitudes élargies déterminées conformément à la norme EN 482, toutefois des données sont disponibles permettant d'apprécier les incertitudes associées à cette méthode de mesure.

Le protocole OSHA 71 mentionne que l'incertitude élargie de la méthode globale (prélèvement et analyse) est de ± 11,3%. Cette incertitude est calculée à partir de la précision élargie (intervalle de confiance à 95%) déterminée lors des essais de validation des conditions de stockage en estimant le SSE (standard error of estimate) et de l'incertitude additionnelle de 5% sur le débit de prélèvement.

La méthode d'analyse présente, au travers du protocole OSHA 71 des données de validation complètes satisfaisant à la plupart des exigences de la norme NF EN 482. Des données d'incertitudes élargies sont disponibles mais non déterminées selon la norme NF EN 482.

Toutefois, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, il est nécessaire de réaliser un prélèvement de 100 L d'air ce qui implique dans les conditions du protocole de réaliser des prélèvements successifs de 100 min pour couvrir la durée d'un poste de travail.

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

2.5.2.1.3 Classement de la méthode globale

La méthode de prélèvement étant classée en catégorie 3 et la méthode d'analyse en catégorie 2, la méthode consistant à effectuer un prélèvement sur filtre imprégné de H₂SO₄ puis une extraction solvant et une analyse par GC/ECD, telle que décrite dans le protocole OSHA 71, est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

A noter que le débit de 1 L.min⁻¹ préconisé dans le protocole OSHA 71 correspond à un prélèvement à l'aide d'une CFC. Les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable recommandés et classés en catégorie 2 dans l'expertise Anses relative aux PSES et utilisables avec un filtre imprégné mettent en œuvre un débit de prélèvement minimal de 2 L.min⁻¹ (Anses, 2020b). Ainsi l'utilisation d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable et la mise en œuvre des conditions opératoires analytiques du protocole OSHA 71 implique de devoir effectuer des prélèvements successifs d'au plus 50 min pour couvrir la durée d'un poste de travail. La prolongation de la durée de prélèvement préconisée par le protocole OSHA 71 doit faire l'objet d'une validation préalable.

2.5.2.2 Méthode 2 : prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H₂SO₄ - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID

La méthode, décrite par le protocole Blome 1984, consiste à effectuer un prélèvement d'air au travers de 1 barboteur contenant 15 mL d'H₂SO₄, puis une analyse par chromatographie gazeuse – détection par spectrométrie de masse (GC/FID) ou GC/N-FID.

Le protocole Blome-1984 mentionne que, dans certaines conditions, les particules de taille < 1 µm peuvent être difficilement collectées, et qu'il est conseillé de placer un filtre en aval du dispositif de prélèvement pour garantir une rétention quantitative dans tous les cas.

2.5.2.2.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement*

Il est précisé qu'un filtre en fibres de verre non imprégné doit être positionné en aval du barboteur pour s'assurer de l'efficacité de rétention du dispositif de prélèvement lorsque des aérosols sont présents.

Les barboteurs ne permettent pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol. La méthode de prélèvement est donc classée en catégorie 3.

2.5.2.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Le domaine de validation de la méthode n'est pas mentionné. La limite de détection est indiquée : 0,004 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 140 L avec un détecteur N-FID et 0,08 mg.m⁻³ avec un détecteur FID. Aucune information n'est mentionnée concernant la capacité de piégeage. Le taux de récupération est compris entre 80 et 90% sur la gamme de 0,08 à 1,0 mg.m⁻³. Des coefficients de variation de ± 5,3% et ± 4,6% ont été déterminés à partir de 10 échantillons dopés respectivement avec 20 µg de MOCA pour une analyse en GC/N-FID ou 200 µg de MOCA pour une analyse en FID puis passage de 100 L d'air à 70 L.h⁻¹.

Les données disponibles ne permettent pas d'évaluer complètement la méthode. Ne sont notamment pas renseignés le domaine de validation et les incertitudes élargies. La méthode d'analyse est classée en catégorie 3^(*).

2.5.2.2.3 Classement de la méthode globale

La méthode consistant à effectuer un prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant de l'acide sulfurique puis une analyse par GC/FID ou GC/N-FID est classée en catégorie 3, en raison d'un dispositif de prélèvement ne permettant pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol et en raison de données de validation non disponibles telles que le domaine de validation et les incertitudes de mesure.

Il est par ailleurs à noter que cette méthode implique un prélèvement par barbotage avec une solution d'acide sulfurique ce qui, en terme de sécurité, pose un réel souci.

2.5.2.3 Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique – Extraction solvant - Analyse HPLC/UV

La méthode consiste à effectuer un prélèvement d'air au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné d'acide sulfurique, puis une extraction à l'aide d'hydroxyde de potassium puis une analyse par chromatographie gazeuse – détection par spectrométrie de masse (HPLC/UV). Cette méthode est décrite dans le protocole HSE MDHS 75/2. Cette méthode est applicable pour l'analyse d'amines aromatiques comme la MOCA mais également la 4,4'-méthylène dianiline (MDA, CAS 101-77-9), la phénylamine (CAS 62-53-3), la 2-chloroaniline (CAS 95-51-2) et l'ortho-toluidine (CAS 95-53-4).

2.5.2.3.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement

Le protocole HSE MDHS 75/2 recommande l'utilisation d'un préleveur de la fraction inhalable et mentionne l'IOM ou autre dispositif équivalent. L'IOM est considéré comme un dispositif indicatif de la fraction inhalable et est donc classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle (Anses, 2020b).

Le volume d'air maximal recommandé est de 200 L soit 100 min au débit de l'IOM (2 L.min⁻¹). Le protocole précise qu'il est nécessaire de multiplier les prélèvements successifs pour couvrir la période de 8h.

2.5.2.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Le protocole mentionne que cette méthode est applicable sur la gamme 50 à 5500 µg.m⁻³ pour 10 L d'air prélevés, ce qui permet de couvrir 2,5 à 275 µg.m⁻³ pour 200 L d'air prélevé (volume maximal recommandé).

Compte tenu de la limite haute du domaine d'application, il serait possible de prélever 960 L d'air (soit effectuer un prélèvement de 8h). Dans ce cas le domaine couvert serait de 0,5 à 57,3 µg.m⁻³ et la méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

Les seules données de validation mentionnées sont les suivantes ;

- limite de détection : 4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 10 L d'air prélevé ;
- limite de quantification : estimée à partir de la limite de détection à 0,66 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 200 L d'air prélevé. La limite de quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h. pour un prélèvement de 960 L d'air elle serait de 0,14 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- stabilité des échantillons : 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 ;
- incertitudes : l'incertitude globale est inférieure à 25% (aucun détail n'est mentionné sur la détermination).

Par contre, le protocole ne mentionne ni les données relatives à l'efficacité de rétention, ni celles relatives au volume de claquage, ni à l'efficacité d'extraction.

La méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 200 L, soit un prélèvement de 100 min. Toutefois, des données de validation essentielles ne sont pas renseignées comme l'efficacité de rétention et l'efficacité d'extraction. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3^(*).

2.5.2.3.3 Classement de la méthode globale

La méthode de prélèvement étant classée en catégorie 2 et la méthode d'analyse en catégorie 3^(*), la méthode consistant à effectuer un prélèvement sur filtre imprégné de H_2SO_4 puis une extraction solvant et une analyse par HPLC /UV, telle que décrite dans le protocole HSE MDHS 75/2, est classée en catégorie 3^(*) pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

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

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

2.6 Conclusions et recommandations

Trois méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail ont été évaluées.

- Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique – Extraction solvant - Analyse par GC/FID ou ECD
- Méthode 2 : Prélèvement actif au travers de 1 barboteur contenant H_2SO_4 - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID
- Méthode 3 : prélèvement actif sur filtre en fibre de verre imprégné d'acide sulfurique à l'aide d'un IOM – Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV

La méthode 1 décrite par le protocole OSHA 71 fournit des données de validation complètes. Les conditions décrites par ce protocole permettent de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h, mais avec un prélèvement de 100 min au débit de 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Toutefois, le dispositif de prélèvement préconisé dans le protocole OSHA 71 (CFC seule) n'est pas recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable. La méthode 1 est donc classée en catégorie 3.

La méthode 2 est classée en catégorie 3 en raison d'un dispositif de prélèvement ne permettant pas de prélever la fraction inhalable de l'aérosol et de l'absence de la plupart des critères essentiels de validation.

La méthode 3, malgré un dispositif de prélèvement permettant de prélever la fraction inhalable, est classée en catégorie 3^(*) en raison de données de validation incomplètes.

Ainsi, aucune méthode de mesure de la MOCA n'est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol⁸ (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71 devrait permettre de mesurer la MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation.

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) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 avril 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: octobre 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, 7p (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs75-2.pdf>, accédé le 27/03/2020).

OSHA (2019) - Sampling and Analytical Methods / Withdrawn Methods - <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/withdrawn.html>, accédé le 27/03/2020.

OSHA 71 (April 1988, updated July 1989) OSHA Sampling and analytical methods –o-Dianisidine – 4,4' Methylenebis(2-Chloroaniline) (OCA) – o-tolidine. <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org071/org071.html>, accédé le 15/10/2018).

OSHA ORG-24 (February 1981) - 4,4'-METHYLENE-BIS(O-CHLOROANILINE) [MOCA] – Withdrawn December 2019 - Provided for Historical Reference Only - <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/archive/org024/org024.pdf>, accédé le 27/03/2020

⁸ Dans l'expertise PSES certains dispositifs de prélèvement ont en effet été classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable

Blome, H. (2012). 4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline) [Air Monitoring Methods, 1991]. In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and). doi:[10.1002/3527600418.am10114e0001](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10114e0001), accédé le 15/10/2018.

DGUV Information 213-538 (BGI 505-38) - Method for the determination of 4,4'-Methylene-bis(2-Chloroaniline) - issue August 1987 - published in the series Analyses of Hazardous Substances in Air, Vol. 7 (2003). The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and). doi:[10.1002/3527600418.am10114e0007](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10114e0007), accédé le 15/10/2018.

DGUV Information 213-599 - Allgemeiner Teil Übersicht über die Analysenverfahren der DGUV Information 213-5xx-Reihe - Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen – Dezember 2015 – Berlin – 67p (<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/2976>, accédé le 27/03/2020).

3 Acide arsénique et ses sels ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 9 : Identification de l'arsenic élémentaire

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC) :	arsenic	Echa (https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.028.316)
N° CAS :	7440-38-2	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	231-148-6	
Famille chimique	Métalloïde	
Isotopes :	33 isotopes connus (nombre de masse de 60 à 92), seul ⁷⁵ As est stable	

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic élémentaire

Numéro atomique	33
Masse atomique (g.mol ⁻¹)	74,9216
Point de sublimation (°C)	613
Configuration électronique	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³
Valences	-3, à, +3, +5
Rayons ioniques (Å)	
As ³⁺	0,58
As ⁵⁺	0,46

Les quatre états d'oxydation les plus communs sont -3, 0, +3, +5.

Il existe plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic qui correspondent à des arsénates (+5), des arsénites (+3), des sulfures et sulfosels, des arséniures (-3) ou encore des oxydes.

Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques de différents sels d'arsenic inorganique en fonction de leur état d'oxydation (liste non exhaustive) d'après INERIS 2006

Valence :	Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Principaux usages	Solubilité dans l'eau
0	Arsenic (As)	7440-38-2	231-148-6	-		Substance insoluble
III	Trioxyde d'arsenic (As ₂ O ₃)	1327-53-3	215-481-4	Oxyde d'arsenic (III) Trioxyde de diarsenic Oxyde arsénieux Anhydride arsénieux	Synthèse de pesticides, de produits pharmaceutiques ou vétérinaires Agents de décoloration et d'affinage du verre et des émaux, de traitement du bois	Soluble
V	Pentoxyde de diarsenic (As ₂ O ₅)	1303-28-2	215-116-9	anhydride arsénique, pentoxyde de diarsenic		Substance très soluble
V	Arséniate de calcium (Ca ₃ (AsO ₄) ₂)	7778-44-1	-			Peu soluble
V	Arsénite de cuivre (CuHAsO ₃)	10290-12-7	-			Insoluble
III	Arsénite de sodium (NaAsO ₂)	7784-46-5	-	disodium arsenate		Très soluble
III	Trichlorure d'arsenic (AsCl ₃)	7784-33-0	-			Décomposé par l'eau pour former du trioxyde de diarsenic et du chlorure d'hydrogène
V	Arséniate de plomb (AsO ₄ PbH)	7784-40-9	232-064-2	Acid lead arsenate		-
-III	Trihydrure d'arsenic (AsH ₃)	7784-42-1	232-066-3	Arsine, Hydrogène arsénié	Dopage des semi-conducteurs Synthèse organique ⁴	Gaz soluble dans l'eau à hauteur de 200mL.L ⁻¹
	...					

Comme détaillé ultérieurement dans le paragraphe 3.5.1 les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en arsenic dans l'air des lieux de travail sont basées sur une « sélectivité » de l'arsenic et/ou de ses composés en fonction de son état physique (particulaire ou gazeux) ; on distingue ainsi les méthodes basées sur le prélèvement et l'analyse de l'As élémentaire/total particulaire (sans distinction de l'espèce/substance arséniée), l'AsH₃ (arsane, plus connu sous le nom d'arsine, nom utilisé dans la suite du rapport) et l'As₂O₃.

Les propriétés physiques de ces trois composés (As, AsH₃ et As₂O₃) sont :

- l'As total / élémentaire :
 - As élémentaire (« métal ») (valence 0) est solide et insoluble à température ambiante,
 - sels et composés particuliers d'As(V) et As(III) : variables selon les composés
- l'AsH₃ (arsine, valence -III) est un gaz (pression de vapeur de 1,47.10⁶ à 20°C) et est soluble dans l'eau (0,83 g/L à 20°C),
- l'As₂O₃ (trioxyde de diarsenic, valence +III) se présente sous la forme d'une poudre blanche ou de cristaux transparents, inodores, de saveur âcre et acide. Outre la forme amorphe, il existe 2 formes cristallines allotropes : l'arsénolite (la plus courante, forme cubique) et la claudétite (forme monoclinique). Le produit est soluble dans l'eau (pour 100 mL : 2 g à 25 °C ; 11,5 g à 100 °C) et pratiquement insoluble dans la plupart des

solvants organiques. Les points de sublimation du trioxyde de diarsenic sont de 135 °C (forme cubique) ou 193 °C (forme monoclinique).

Il est solide à température ambiante et présente une pression de vapeur de $8,5 \cdot 10^{-11}$ kPa à 20°C (INERIS 2010) ; 0,275 kPa à 220 °C et 8,8 kPa à 312,3 °C (INRS, 2016) et se sublime à 135°C (INRS, 2016, OSHA 1006). Le trioxyde de diarsenic est un composé amphotère avec prédominance, toutefois, de ses propriétés acides (ses solutions aqueuses sont faiblement acides).

L'anhydride arsénieux se dissout donc facilement dans les solutions basiques avec formation d'arsénites :



Il se dissout dans les acides (avec HCl, formation de trichlorure d'arsenic).


Une conversion rapide en pentaoxyde de diarsenic As_2O_5 s'effectue sous l'action d'oxydants tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène. La réaction est explosive, notamment avec le peroxyde d'hydrogène.

As_2O_3 peut se réduire en arsenic avec éventuellement la formation de gaz très toxiques d'arsine sous l'action de réducteurs, tels que l'hydrogène naissant en milieu acide.

3.2 Réglementation

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

Tableau 12 : Classification de l'arsenic

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 inhalation), catégorie 3	H331 : toxique par inhalation		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400 : très toxique pour les organismes aquatiques		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 1	H410 : très 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/85010> , consulté le 09/04/2020)

Tableau 13 : Classification du trioxyde de diarsenic

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
00	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 2	H300 : mortel en cas d'ingestion	Danger	
	Corrosion cutanée, catégorie 1B	H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves		
	Cancérogénicité catégorie 1A	H350 : peut provoquer le cancer		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400 : très toxique pour les organismes aquatiques		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 1	H410 : très 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/112594>, consulté le 09/04/2020)

Tableau 14 : Classification de l'arsine

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
00	Gaz inflammable, catégorie 1	H220 : gaz extrêmement inflammable	Danger	
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 2	H330 : mortel par inhalation		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition répétée, catégorie 2	H373** : risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400 : très toxique pour les organismes aquatiques		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 1	H410 : très 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/13816>, consulté le 09/04/2020)

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

- Arsenic : dossier d'autorisation pour 100 - 1 000 tonnes par an (<https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/22366>)
- Trioxyde de diarsenic : dossier d'autorisation pour 100 - 1 000 tonnes par an (<https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/14857>)
- Arsine : dossier d'autorisation pour 10 - 100 tonnes par an (<https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/11116>)

Réglementation Seveso :

- Arsenic Substance Seveso III, catégorie, H2 et E1
- Trioxyde de diarsenic : Substance Seveso III, catégorie Named, H2 et E1
- Arsine : Substance Seveso III, catégories Named, H2, P2, E1

Surveillance de la qualité de l'air :

- l'arsenic est un des polluants réglementés dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air. La directive 2004/107/CE fixe des valeurs réglementaires pour les HAP, l'As, le Cd, le Hg et le Ni.
- la valeur cible pour l'arsenic, dans les PM10, est de 6 ng.m⁻³ (moyenne, calculée sur une année civile, du contenu total de la fraction " PM10 ". Le volume d'échantillonnage est mesuré dans les conditions ambiantes) (Article R.221-1 du Code de l'Environnement).

3.3 Utilisations et situations d'exposition

Ces quelques notions sur les secteurs d'utilisation de l'arsenic et de ses composés sont issues du document INERIS (2008).

La majeure partie de l'arsenic anthropique atmosphérique provient des fumées émanant des industries de production de trioxyde de diarsenic et de la combustion de produits fossiles (charbons, pétroles, huiles) qui contiennent un pourcentage important d'arsenic.

Molénat *et al.* (2000) indiquent que la production d'arsenic se fait à 97% sous forme d'As₂O₃.

Applications industrielles ou agricoles : As et dérivés inorganiques

- complexe Cu, Cr, As (complexe « chromate copper arsenate » CCA) : traitement du bois,
- alliage plomb-antimoine-arsenic : batteries électriques (l'arsenic améliore la résistance à la corrosion électrique),
- semi-conducteurs (arséniure de gallium, AsGa),
- agent décolorant dans l'industrie du verre,
- pigments de peinture en association avec le cuivre: CuAsO₄H,
- fabrication de plombs de chasse, en association avec le plomb dont il augmente la dureté,
- alliages avec le cuivre, le plomb, l'or, pour augmenter leur dureté,
- empaillage des animaux et tannerie ,
- l'arséniate de plomb : pesticide,
- l'arséniate de sodium : production d'autres arséniates (arséniates de Ca et de Pb)
- le pentoxyde d'arsenic sert d'intermédiaire chimique pour la fabrication d'arséniates. Il est utilisé pour la fabrication d'herbicides et est employé comme défoliant (pour faciliter la récolte du coton)

Applications industrielles et exposition à l'arsine / AsH₃ (gaz)

L'arsine, peu utilisée dans l'industrie, trouve quelques applications dans l'industrie électronique (dopage des semi-conducteurs) et en synthèse organique. Mais de nombreuses opérations industrielles peuvent occasionner le dégagement d'hydrogène arsénié (INRS 2006) :

- traitement de minerais arsenicaux ou de minerais contenant des impuretés d'arsenic (zinc surtout, mais également cuivre, étain ou plomb) ; grillage de l'or ;
- fonderies de métaux ferreux, fonderies d'étain et de zinc, électrolyse... ;
- détartrage acide de chaudières ;
- bronzage d'art (traitement de pièces métalliques dans des solutions acides contenant de l'arsenic) ;
- restauration de peintures contenant des pigments arsenicaux ;
- oxydation humide d'AIA en alumine dans des structures à semi-conducteurs.

Applications industrielles et exposition à l'As₂O₃

Le trioxyde d'arsenic (As₂O₃) est le composé d'arsenic **le plus important commercialement** :

- lors de la fusion du plomb ou du cuivre, l'arsenic combiné avec ces métaux s'évapore et s'oxyde dans l'air en donnant naissance à des particules de trioxyde d'arsenic. Celles-ci sont recueillies et purifiées par grillage en présence de pyrite (FeS₂) ou de galène (PbS)
- produit de base pour la fabrication de nombreux composés d'arsenic. Il est également utilisé comme intermédiaire chimique pour la fabrication d'herbicides, de raticides, de fongicides et d'insecticides. Cependant, cette dernière application a diminué au profit des pesticides organochlorés et organophosphatés. Il est d'autre part utilisé pour la production d'arsenic élémentaire et en tannerie pour la conservation des peaux.

3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

3.4.1 VLEP françaises

Actuellement, il existe des VLEP indicatives non réglementaires pour deux composés de l'arsenic :

- Trioxyde de diarsenic, exprimé en As (As₂O₃) :
 - VLEP-8h : 0,2 mg.m⁻³ (circulaire du Ministère du Travail du 5 mars 1985)
 - VLCT-15min : non établie
- Arsine (AsH₃) :
 - VLEP-8h : 0,2 mg.m⁻³
 - VLCT : 0,8 mg.m⁻³ (circulaire du Ministère du travail du 21 mars 1983)

Il n'est pas établi de mention « peau ».

3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/983

La directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 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 pour « Acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic » :

- VLEP-8h = 0,01 mg.m⁻³ (fraction inhalable).
- VLCT-15min = non établie

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

Air des lieux de travail

Les protocoles recensés mettent en œuvre différentes méthodes de prélèvement et d'analyse :

- les méthodes de prélèvement permettent d'échantillonner l'arsenic et ses sels selon leur état physique :
 - état particulaire : As et certains sels
 - état gazeux : AsH₃
 - il persiste une ambiguïté sur le caractère volatil de l'anhydride arsénieux. En effet, à titre d'exemple, la norme NF ISO 15202 précise que : « *la méthode n'est pas applicable aux "composés inorganiques de métaux et métalloïdes qui sont des gaz permanents, tel l'arsine (AsH₃) ou des composés inorganiques de métaux et métalloïdes qui sont présents en phase vapeur aux températures ambiantes, tel le trioxyde d'arsenic (As₂O₃)...* » ... « *NOTE : Bien que la méthode ne décrive pas de mode opératoire de collecte de composés inorganiques de métaux et métalloïdes présents en phase vapeur, dans la plupart des cas cela est relativement facile à effectuer en utilisant un tampon de support qui a été prétraité pour capter le(s) composé(s) intéressant(s), par exemple un tampon en papier imprégné de carbonate de sodium pour recueillir le trioxyde d'arsenic (voir l'ISO 11041[2]).* » ... « *NOTE 2 L'ISO 15202 n'est pas applicable pour la détermination de l'anhydride arsénieux, dans la mesure où les vapeurs d'anhydride arsénieux ne sont pas recueillies en utilisant la méthode d'échantillonnage spécifiée dans l'ISO 15202-1* ».
- les méthodes analytiques permettent de doser l'élément As total, sans spéciation chimique.

Ainsi, il n'a pas été recensé de méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels dans l'air des lieux de travail qui permettent d'accéder à la spéciation (forme chimique) « directe » de l'arsenic.

Dans le rapport d'activités de l'école des mines de Douai relatif à la spéciation du Pb, Ni, Cd et As contenus dans les particules atmosphériques (Perdrix, 2000), il est précisé que « *les schémas de spéciation trouvés dans la littérature scientifique reposent encore majoritairement sur les techniques d'analyse chimique globales, et en particulier sur les extractions chimiques séquentielles, bien que celles-ci manquent parfois de sélectivité et de sensibilité* ». Ainsi dans le cas particulier de la spéciation de l'arsenic dans des particules atmosphériques d'air ambiant, il est fait référence dans ce rapport au schéma de spéciation de Spini et al. (1994) qui propose de déterminer les espèces de l'arsenic les plus courantes dans l'air ambiant. Il permet de quantifier les proportions respectives d'arsenic particulaire et gazeux, d'As(III), d'As(V), d'As élémentaire, d'arsenic organique (MMA, DMA, TMAO, MeAsH₂, Me₂AsH et Me₃As) et d'arsine (cf. Annexe 3).

Dans la plupart des articles récents traitant le cas des particules atmosphériques prélevées dans l'air ambiant, la spéciation fait référence non pas à la forme chimique de l'arsenic mais à ses degrés d'oxydation, à savoir As(III) et As(V). Ainsi les méthodes décrites dans la littérature permettent de quantifier As total, As(III) et As(V). (Sanchez – Rodas *et al.*, 2015 ; Lewis *et al.*, 2012)

Ainsi, le groupe de travail a considéré que l'évaluation porterait à la fois sur l'As total, l'As₂O₃, et l'AsH₃, seules substances arséniées identifiées dans les méthodes recensées et faisant bien partie de la désignation de la substance devant être expertisée à savoir « Acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic ». A noter que, dans certains protocoles, la conversion As(V) en As(III) est prise en compte afin d'analyser la totalité de l'arsenic prélevé.

Pour réaliser son évaluation, le groupe de travail a donc distingué d'une part les méthodes de mesure permettant de prélever l'As et ses sels sous forme particulaire, d'autre part les méthodes

de mesure permettant de prélever conjointement l'As, ses sels sous forme particulaire, et As_2O_3 et enfin les méthodes de mesure permettant de prélever l'arsine ou l'arsine conjointement avec As, ses sels et As_2O_3 .

Le champ d'application des 6 méthodes de mesure de la concentration en arsenic (et formes associées) dans l'air des lieux de travail recensées au regard de ces substances arséniées est donc précisé dans le tableau suivant. Toutes les méthodes/protocoles font référence à un prélèvement actif de la fraction inhalable.

Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'As élémentaire, As + As₂O₃ et AsH₃ dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Désorption / Extraction	Analyse	Substance échantillonnée		
							As, sels part. (non volatils)	As ₂ O ₃	AsH ₃
1	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)	NF ISO 15202-1	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC, capsules	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	Différents mélanges d'acides	ICP-AES	X	-	-
		NF ISO 15202-2							
		NF ISO 15202-3							
		NIOSH 7300	Membrane MCE ou PVC	CFC					
		NIOSH 7301	Membrane MCE ou PVC						
		NIOSH 7302	Membrane MCE						
		NIOSH 7303	Membrane MCE						
		NIOSH 7304	Membrane PVC						
		NIOSH 7306	Membrane MCE	CFC + capsule interne					
		INRS MétroPol M122	Fibres de quartz	CFC					
		INRS MétroPol M124	Membrane MCE	CFC					
		INRS MétroPol M125	Membrane MCE	CFC + capsule interne					
NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC	CFC							
2a	Prélèvement sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)	NF ISO 30011	Fibres de quartz, membrane ou capsule MCE ou PVC	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	Différents mélanges d'acides	ICP-MS	X	-	-
		OSHA 1006	Membrane MCE	CFC					
		IRSST MA- 394	Membrane MCE	CFC + capsule interne					
2b	Prélèvement sur filtre + backup pad imprégné Minéralisation acide Analyse par ICP-MS	OSHA 1006	Membrane MCE	CFC			X	X	
3	Prélèvement sur filtre Analyse par spectrométrie fluorescence X (SFX)	HSE MDHS 91/2	Membrane MCE	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	-	SFX	X	-	-

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Désorption / Extraction	Analyse	Substance échantillonnée			
							As, sels part. (non volatils)	As ₂ O ₃	AsH ₃	
4a	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	DGUV Information 213-503 Method 04 ⁹	Membrane MCE	GSP 10	Mélange d'acides	SAA-AET	X	-	-	
		IFA 6195 ¹⁰								
		INRS MétroPol M 120	Filtre en fibres de quartz	CFC						
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC	CFC						
4b	Prélèvement actif sur filtre imprégné Minéralisation acide Analyse par SAA – AET	NIOSH 7901	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃	CFC	Mélange d'acides et reprise HNO ₃ et sel de nickel	SAA-AET	X	X		
		DGUV Information 213-503 Method 4	Fibres de quartz imprégné Cs ₂ CO ₃	CFC	Mélange d'acides					
4c	Prélèvement sur tube adsorbant Désorption acide Analyse par SAA – AET	NIOSH 6001	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	-	HNO ₃ et reprise HNO ₃ et sel de nickel					
5a	Prélèvement sur filtres Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine	NIOSH 7900	Membrane MCE	CFC	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	SAA avec production arsine	X			
5b	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures	ISO 11041:1996	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI NaBH ₄	SAA avec prod. d'hydrures	(X)	X		
		INSHT MTA/MA-035/A96	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃							
		INRS MétroPol M-283	Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol	CFC	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI, NaBH ₄					

⁹ Une mise à jour de ce protocole par la DGUV est actuellement en cours.

¹⁰ Le protocole IFA 6195, publié en 2014, initialement évalué a fait l'objet d'une mise à jour par l'IFA. Cette mise à jour, transmise à l'Anses lors de la phase de consultation publique, devrait être publiée dans le courant du 1er trimestre 2021.

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Désorption / Extraction	Analyse	Substance échantillonnée		
							As, sels part. (non volatils)	As ₂ O ₃	AsH ₃
6	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	MétroPol M-134	Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol (QIAS) + filtre quartz imprégné AgNO ₃ (QIAG)	CFC	Eau ou mélange d'acides	ICP-AES	X	X	X
7	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA-F)	INRS MétroPol M-121	Filtre en fibres de quartz	CFC	Mélange d'acides	SAA-F	X		
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						

Ces méthodes de mesure de l'arsenic sont spécifiques du domaine de l'air des lieux de travail. Elles font l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 3.5.2.

Les méthodes 1, 2a, 3, 4a, 5a et 7 sont orientées vers le prélèvement et l'analyse de l'arsenic élémentaire et ses sels particuliers non volatils, les méthodes 2b, 4b et 5b permettent de prélever et d'analyser conjointement As₂O₃ et l'arsenic élémentaire, la méthode 4c permet de prélever et d'analyser l'arsine et la méthode 6 permet de prélever et d'analyser conjointement l'arsine, As₂O₃ et l'arsenic élémentaire.

Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation figure dans l'Annexe 2.

Air intérieur :

Aucune méthode de mesure de l'arsenic dans l'air intérieur n'a été recensée. Les méthodes de mesure de l'arsenic dans l'air ambiant ainsi que leurs principales caractéristiques sont présentées dans la partie 3.5.3.

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

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 1 à 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ 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 de la directive européenne.

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

Tableau 16 : Classement des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels non volatils dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Minéralisation	Analyse	Classement			
							prélèvement	analyse	méthode globale	
1	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	NF ISO 15202-1	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC, capsules	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	Différents mélanges d'acides	ICP-AES	(**)	1B	2	
		NF ISO 15202-2								
		NF ISO 15202-3								
		NIOSH 7300	Membrane MCE ou PVC	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois			2			
		NIOSH 7301	Membrane MCE ou PVC							
		NIOSH 7302	Membrane MCE							
		NIOSH 7303	Membrane MCE							
		NIOSH 7304	Membrane PVC							
		INRS MétroPol M122	Fibres de quartz							
		INRS MétroPol M124	Membrane MCE							
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC							
		NIOSH 7306	Membrane MCE	CFC + capsule interne						
INRS MétroPol M125										
2a	Prélèvement sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP–MS	NF ISO 30011	Fibres de quartz, membrane ou capsule MCE ou PVC	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	Différents mélanges d'acides	ICP-MS	(**)	1A	2	
		OSHA 1006	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois						2
		IRSST 394	Membrane MCE	CFC + capsule interne						
3	Prélèvement sur filtre Analyse par spectrométrie fluorescence X	HSE MDHS 91/2	Membrane MCE	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	-	SFX	3	3	3	

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Minéralisation	Analyse	Classement		
							prélèvement	analyse	méthode globale
4a	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par SAA – AET	DGUV Information 213-503 Method 04	Membrane MCE	GSP 10	Mélange d'acides	SAA-AET	3(*)	2	3(*)
		IFA 6195							
		INRS MétroPol M 120	Filtre en fibres de quartz	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	Mélange d'acides		2	3(*)	
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						
5a	Prélèvement sur filtres Minéralisation acide\$ Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine	NIOSH 7900	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	SAA avec production arsine	2	3	3
7	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par SAA-F	INRS MétroPol M-121	Filtre en fibres de quartz	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	Mélange d'acides	SAA-F	2	3(*)	3(*)
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						
(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b)									
\$ Minéralisation par HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄									

Tableau 17 : Classement des méthodes de mesure de As + As₂O₃ dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Minéralisation	Analyse	Classement		
							Prélèvement	Analyse	Méthode globale
2b	Prélèvement sur filtre + backup pad imprégné Minéralisation acide Analyse par ICP-MS	OSHA 1006	Fibres de quartz, membrane ou capsule MCE ou PVC	CFC	Différents mélanges d'acides	ICP-MS	3	2	3
4b	Prélèvement actif sur filtre imprégné Minéralisation acide Analyse par SAA – AET	NIOSH 7901	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃	CFC	Mélange d'acides et reprise HNO ₃ et sel de nickel	SAA-AET	3	2	3
		DGUV Information 213-503 Method 04	Fibres de quartz imprégné Cs ₂ CO ₃		Mélange d'acides				
5b	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par SAA + production d'hydrures	ISO 11041:1996	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI NaBH ₄	SAA avec prod. d'hydrures	(**)	1B	3 ^(*) → 2 ^(a)
		INSHT MTA/MA- 035/A96	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃						
		MétoPol M-283	Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol	CFC	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI, NaBH ₄	3			

(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b)

(a) Prélèvement à adapter (Cf. § 3.5.2.2.3.3)

Tableau 18 : Classement des méthodes de mesure de AsH₃ dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Désorption/Minéralisation	Analyse	Classement		
							Prélèvement	Analyse	Méthode globale
4c	Prélèvement sur tube adsorbant Désorption acide Analyse par SAA – AET	NIOSH 6001	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	-	HNO ₃ et reprise HNO ₃ et sel de nickel	SAA-AET	2		
6	Prélèvement sur filtre imprégnés Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	MétoPol M-134	Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol (QIAS) + filtre quartz imprégné AgNO ₃ (QIAG)	CFC	Eau ou mélange acides	ICP-AES	3	3	3

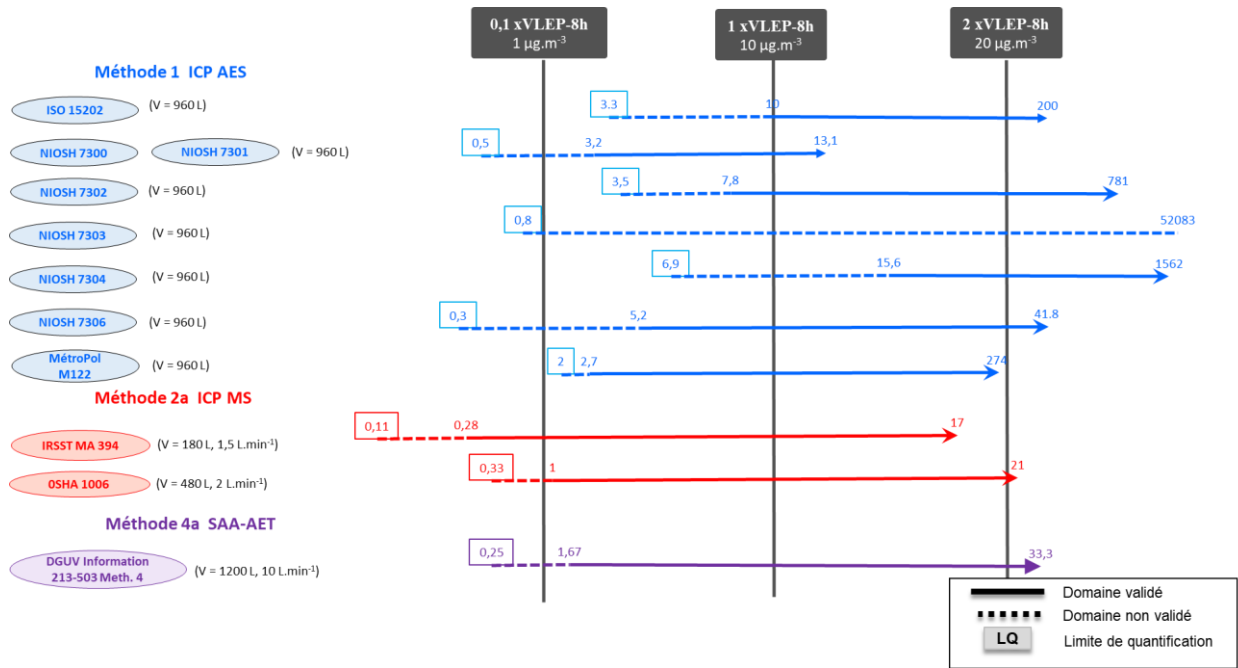


Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels non volatils comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (méthodes d'analyse classées en catégorie 1A, 1B et 2) (en As total)

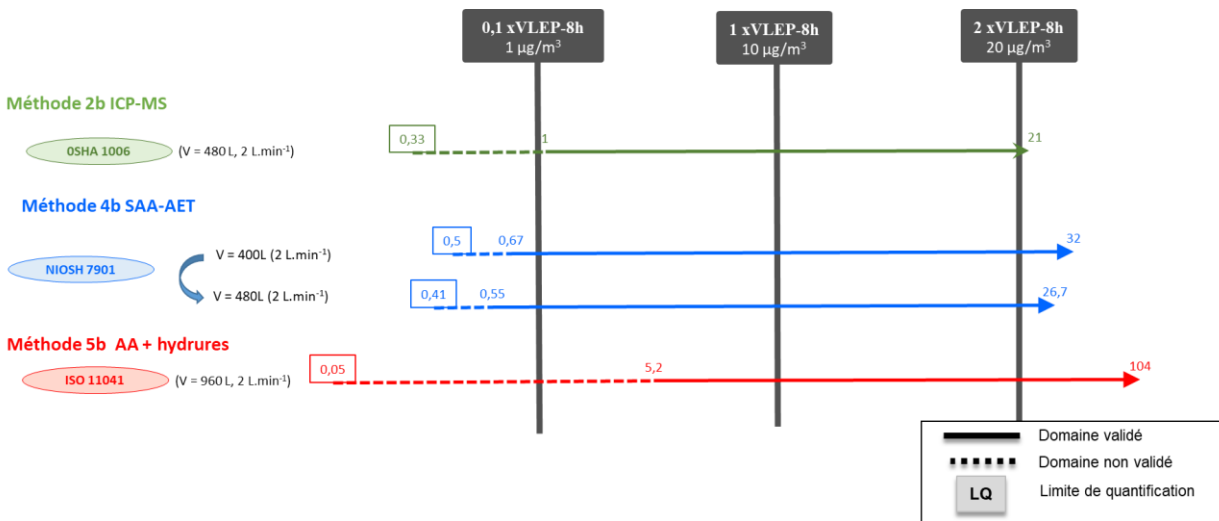


Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic total particulaire et As₂O₃ comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total)

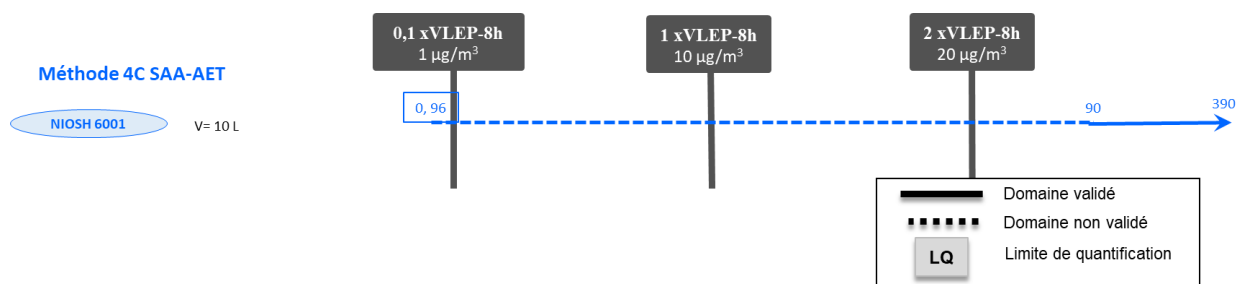


Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsine (AsH₃) comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total)

Remarques générales :

- Remarque concernant la validation des méthodes de mesure :

- comme souvent dans le cas d'espèces minérales, les méthodes de mesure de l'arsenic, ses sels et ses composés inorganiques, ont toutes été validées par dopage de filtres, sans génération d'atmosphères de concentrations connues. De ce fait, le dispositif de prélèvement n'est jamais pris en compte dans la détermination des données de validation.

- Remarques concernant les modes de minéralisation :

- différents modes de minéralisation sont proposés dans les protocoles/méthodes recensés. Ces modes de digestion sont notamment fonction du support utilisé et de l'aspect supposé réfractaire des particules collectées. Ces protocoles, dans la limite de ces deux items, sont néanmoins transposables d'une méthode d'analyse à l'autre (à quelques exceptions près, notamment, par exemple, s'agissant de l'utilisation de HClO₄+HNO₃ qui est déconseillé dans le cas de l'analyse par ICP-MS). Le détail des modes de digestion proposés dans les différents protocoles est présenté dans le Tableau 19 et en **Annexe 2** de ce document ;
- les performances des différents protocoles **notamment les limites de quantification/détection** sont fonction de ces modes de digestion. C'est pourquoi l'évaluation des différentes méthodes sera implicitement liée aux modes de digestion proposés dans le protocole associé. En conclusion, les LD/LQ de chacun des protocoles ne sont en aucun cas transposables car elles sont dépendantes de plusieurs facteurs dont le mode de mise en solution (mode de chauffage, volumes et nature des acides utilisés, volume d'extraction total), le support de prélèvement et bien entendu la méthode d'analyse (sensibilité de l'appareillage).

- Remarques concernant la prise en compte du dépôt sur les parois :

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

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

Tableau 19 : Modes de minéralisation proposés pour les méthodes ICP-AES et ICP-MS

ICP AES	ICPMS
HNO ₃ HClO ₄ / plaque chauffante / Vol final 25 mL (NIOSH 7300)	HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl et un chauffage micro-ondes (OSHA)
HNO ₃ et HCl / plaque chauffante / Vol final 25 mL (NIOSH 7301)	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃ (IRSST)
HNO ₃ / micro-ondes / Vol final 25 mL (NIOSH 7302)	
HNO ₃ et HCl / bloc chauffant / Vol final 25 mL (NIOSH 7303)	
HNO ₃ / micro-ondes / Vol final 50 mL (NIOSH 7304)	
NIOSH 7306 ≈ 7300, 7301, 7302 ou 7303)	
Mise en solution (NF ISO 15202) :	NF ISO 30011 renvoie à NF ISO 15202 :
HNO ₃ +HCl plaque	HNO ₃ +HCl plaque
HF+HNO ₃ ultrasons	HF+HNO ₃ ultrasons
H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque
HClO ₄ +HNO ₃ plaque	HClO ₄ +HNO ₃ plaque (-> non conseillé)
HNO ₃ ± HF μ-ondes	HNO ₃ ± HF μ-ondes

- **Remarques concernant les dispositifs de prélèvement :**

L'évaluation des dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable au regard de leur conformité vis-à-vis de la fraction conventionnelle réalisée dans le cadre de l'expertise relative aux PSES a conduit à en classer certains en catégorie 2 et d'autres en catégorie 3 (Anses, 2020b). Parmi les dispositifs classés en catégorie 2, la cassette 37 mm (CFC) avec capsule interne est préconisée dans la méthode 1 et 2a (Cf. Tableau 15).

Certains protocoles mentionnent d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable conforme aux exigences de la norme NF EN 13205 mais ne précisent pas le type de préleveur. Dans ces conditions, le dispositif de prélèvement n'a pas été classé dans la présente expertise, et la nécessité d'utiliser un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b) est précisée.

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

Méthodes avec filtre imprégnés :

Dans le cas de l'utilisation d'une CFC seule 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. De ce fait, le dispositif de prélèvement CFC utilisé avec des filtres imprégnés est classé en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

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 substance devant être prélevée sur un filtre imprégné car un tel dispositif n'existe pas.

- **Remarques concernant la capacité de piégeage (rétention) et rendement de minéralisation :**

Dans les référentiels normatifs applicables aux métaux, métalloïdes (EN 482, EN 21832) il est mentionné que « *le biais associé au taux de récupération analytique est éliminé lors de la mise au point de la méthode analytique, mais cela n'est pas toujours possible. Conformément à l'ENV 13005, s'il est significatif, il convient de corriger le biais sur les résultats de mesurages. Cependant, cela est souvent impossible dans la pratique, par exemple dans des procédures de mesure de métaux et de métalloïdes dans des échantillons d'air prélevé sur les lieux de travail, du fait de la variation du biais analytique avec la matrice d'échantillon. Le biais analytique doit par conséquent être estimé et traité comme une composante d'incertitude* ».

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

Dans les méthodes recensées ici, le taux de récupération est principalement évalué par dopage des supports avec des solutions. Le groupe a donc opté pour un classement de la méthode évaluée, au regard de ce critère, au plus favorable, en 1B.

- **Remarques concernant l'influence des conditions environnementales et interférences sur la capacité de piégeage :**

Cette influence doit être précisée : température, humidité, orientation du dispositif de prélèvement... » (Anses, 2020a). Sans mention particulière, la méthode est classée en catégorie 2. Les conditions environnementales sont peu décrites dans les méthodes recensées.

- **Remarques sur la conservation des échantillons :**

Les méthodes concernant la mesure de l'arsenic élémentaire ne présentent pas de données, les métaux étant généralement considérés comme stables dans des conditions de stockage appropriées. L'As élémentaire étant conservatif, le groupe de travail a considéré que ce critère n'est pas un critère d'exclusion (critère non pris en compte dans l'évaluation). Les métaux et métalloïdes étant généralement stables chimiquement, les composantes d'incertitudes liées au stockage et au transport de l'échantillon ne sont pas des critères pris en compte dans l'évaluation des méthodes (Anses, 2020a), hormis dans le cas de l'arsine.

Le classement qui suit est basé sur l'évaluation de l'analyse de l'arsenic élémentaire (quelle que soit l'espèce prélevée) et est exprimée en As.

3.5.2.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels particuliers non volatils

3.5.2.1.1 Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par ICP – AES

La méthode 1 est décrite par 6 protocoles du NIOSH, 3 protocoles INRS MétroPol et deux normes (NF X 43-275 et NF ISO 15202 déclinée en trois parties). Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable sur un support de prélèvement. Le support, après prélèvement, est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'émission couplée à un plasma induit (ICP-AES).

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

Les dispositifs de prélèvement préconisés pour l'ensemble des protocoles décrits ci-après sont :

- une cassette fermée (CFC) avec : filtre en fibres de quartz (NF ISO 15202, INRS MétroPol M122, NF X 43-275) filtre en esters de cellulose (NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, NF ISO 15202, INRS MétroPol M124, NF X 43-275), PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304, NF X 43-275). Ce dispositif, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202 (Anses, 2020b) ;
- une cassette fermée avec capsules MCE (NIOSH 7306, INRS MétroPol M 125). Ce dispositif, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable (Anses, 2020b) ;
- un échantillonneur de la fraction inhalable conformément aux dispositions de l'EN 13205 (NF ISO 15202), sans plus de précision. La norme NF ISO 15202 mentionne que le dépôt sur les parois doit être pris en compte selon le dispositif de prélèvement utilisé (Cf. § Remarques générales).

Le débit recommandé est également variable en fonction du dispositif de prélèvement recommandé par le protocole : 1-4 L.min⁻¹ pour les protocoles NIOSH, 2 L.min⁻¹ pour les protocoles INRS MétroPol et non précisé pour la norme ISO. Il en est de même pour les volumes recommandés : 960 L pour les protocoles INRS MétroPol et la norme NF X 43-275, de 5 à 2 000 L pour la majorité des protocoles du NIOSH sauf NIOSH 7303 (de 8 à 5 000 000 L) et NIOSH 7306 (de 32 à 2 000 L). Le volume n'est pas précisé dans la norme NF ISO 15202.

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

3.5.2.1.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Les méthodes de mises en solution sont précisées dans le Tableau 19.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités d'arsenic variables selon les protocoles. Le tableau suivant présente le domaine de validation propre à chaque protocole recalculé en considérant un volume d'air prélevé de 960 L correspondant à un prélèvement de 8 heures à 2 L.min⁻¹. Ce volume d'air est compris dans la gamme des volumes d'air recommandés par chaque protocole et ce débit de prélèvement correspond au débit le plus courant pour les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable, également compatible avec la CFC seule ou avec capsule interne mise en œuvre dans les protocoles du NIOSH.

Tableau 20 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 déterminés pour 960 L d'air prélevé – ICP-AES

Protocole	Quantité d'As (µg/filtre)	Volume d'air prélevé (L)	Concentration atmosphérique (µg.m ⁻³)	n * VLEP - 8h
7300 7301 MCE	3,08 – 12,9	960	3,2 - 13,4	0,3 - 1,3
7300 7301 PVC	3,1 - 12,7		3,2 - 13,2	0,3 - 1,3
7302	7,5 - 750		7,8 - 781	0,8 - 78,1
7303	0,75 ^(a) - 50 000		0,8 - 52083	0,08 - 5 208
7304	15 - 1500		15,6 - 1 562	1,6 - 156
7306	5 - 40,1		5,2 - 41,8	0,5 - 4,2
NF ISO 15202	-		10 - 200	1 - 2
INRS MétroPol M 122 ^(b)	2,63 - 263		2,7 - 274	0,3 – 27
INRS MétroPol M 124 et M 125	NR	NR	NR	NR

^(a) Erreur sur la LQ dans le protocole : 0,75 en lieu et place de 0,075
^(b) valeurs recalculées pour 960 L d'air. Dans le protocoles les concentrations sont calculées pour 480 L d'air prélevé.
NR : non renseigné

Selon le Tableau 20, le domaine de validation de cette méthode est variable et dépend des conditions de mises en œuvre des protocoles. Il ne couvre généralement pas 0,1 *VLEP-8h avec un prélèvement de 960 L d'air dans les conditions de l'ensemble des protocoles, à l'exception du protocole NIOSH 7303. L'ensemble des protocoles, hormis les protocoles NIOSH 7300 et 7301, permettent d'atteindre 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 960 L d'air.

Limite de quantification :

Les limites de quantification mentionnées dans les protocoles (en gras) ou calculées d'après la limite de détection (en italique) sont synthétisées dans le tableau suivant. Elles sont généralement inférieures à 0,1*VLEP-8h, excepté pour les protocoles NIOSH 7302, NIOSH 7304 et NF ISO 15202-3.

Tableau 21 : Limites de quantification déterminées pour 960 L d'air prélevé pour la méthode 1 – ICP-AES

Protocole	LD (µg/filtre)	Vol. minéralisation final (mL)	LD ^(a) (ng.mL ⁻¹)	LD ^(b) (µg.m ⁻³)	LQ ^(b) (µg.m ⁻³)	n * VLEP – 8h
NIOSH 7300 7301 (MCE)	0,14	25	5,6	<i>0,15</i>	<i>0,5</i>	0,05
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,14	25	5,6	<i>0,15</i>	<i>0,5</i>	0,05
NIOSH 7302	1	25	<i>40</i>	<i>1,04</i>	<i>3,5</i>	0,35
NIOSH 7303	<i>0,225</i>	25	9,0	<i>0,23</i>	<i>0,8 ^(c)</i>	0,08
NIOSH 7304	2	50	<i>40</i>	<i>2,08</i>	<i>6,9</i>	0,69
NIOSH 7306	0,099	NR	<i>NR</i>	<i>0,10</i>	<i>0,3</i>	0,03
NF ISO 15202-3 ^(d)	<i>0,475</i>	25	19	<i>0,49</i>	<i>3,3</i>	0,33
INRS MétroPol M 122 ^(e)	<i>0,48</i>	15	<i>32</i>	<i>0,5</i>	<i>2</i>	0,2
INRS MétroPol M124 ^(f)	NR	NR	<i>~ 10</i>	NR	NR	-
INRS MétroPol M 125	<i>NR</i>	<i>NR</i>	<i>NR</i>	<i>NR</i>	<i>NR</i>	-

en gras : valeurs données dans le protocole ; en italique : valeurs calculées ; NR : non renseigné
^(a) concentration dans la solution de minéralisation
^(b) concentration atmosphérique – si non renseignée dans le protocole, estimée à partir de la LD par : $LQ = 3,3 * LD$
^(c) erreur dans le protocole : il est indiqué LD = 0,075 µg/filtre au lieu de 0,75 µg/filtre
^(d) avec des membranes en esters de cellulose / chauffage micro-ondes décrit dans l'annexe G de la norme
^(e) les valeurs sont données dans le protocole pour 480 L d'air prélevé et un volume de minéralisation de 5 mL :
LD = 0,001 mg.m⁻³, LQ = 0,004 mg.m⁻³
^(f) limite de détection instrumentale

Taux de récupération :

Les taux de récupération ont été évalués par dopage des supports (Cf. Tableau 22). Ces rendements ne tiennent donc pas compte de l'efficacité de captage et du rendement de minéralisation (dépôts solubles).

Tableau 22 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 – ICP-AES

Protocole	Gamme testée : en µg d'As/filtre	Taux de récupération
NIOSH 7300 (MCE)	3,08 – 12,9	94,9 – 93,9%
NIOSH 7301 (MCE)	3,08 – 12,9	97,6 – 95,1 %
NIOSH 7300 (PVC)	3,1 – 12,7	100,7- 96,9 %
NIOSH 7301 (PVC)	3,1 – 12,7	78,2 – 80,2 %
NIOSH 7302	7,5 – 750	101 – 107 %
NIOSH 7303	0,75(*) – 50 000	90-110 %
NIOSH 7304	15 – 1 500	115,05 – 105,17 %
NIOSH 7306	5 – 40,1	99,4 à 102 %
INRS MétroPol M-122	2,63 - 263	80 à 95%

(*) Erreur dans le protocole : 0,75 en lieu et place de 0,075

Conservation des échantillons : pas de données disponibles.

Linéarité du détecteur :

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

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic la moins interférée. Les longueurs d'onde utilisées dans les différents protocoles sont les suivantes : 193,606 nm axial (ISO), 189 nm (INRS MétroPol M-122, NIOSH 7300 en axial, NIOSH 7301, NIOSH 7306), 193,8 nm (NIOSH 7302, NIOSH 7304) ou non précisé (NIOSH 7303, INRS MétroPol M124 et M125). Les logiciels de pilotage de l'instrument permettent également de corriger une interférence entre deux éléments par un facteur de correction inter-élément. Les interférences analytiques n'ont pas été étudiées de manière spécifique. Au vu de la sélectivité de la technique d'analyse, ce critère n'est pas jugé déterminant.

Incertitudes :

Les incertitudes, déterminées par dopage des supports, pour les différents protocoles sont les suivantes :

- NIOSH 7300, 7301 : ne mentionnent que des taux de recouvrement et la LD (cf. Tableau 21 et Tableau 22) ;
- NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-ondes), deux types de supports sont distingués :

- ✓ membranes en MCE : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur 2,5 à 750 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) : respectivement : -0,2249, 0,554 % et ± 23,4 % ;
- ✓ membranes en PVC : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur 5,025 µg/filtre (à 1500 µg/filtre (n= 5 ou 6 sans précision des concentrations), respectivement : 0,063 , 0,0461% et ± 14,3% ;
- NIOSH 7303 : le protocole ne rapporte pas de données d'incertitude mais mentionne que la méthode est validée pour une charge allant jusqu'à au moins 0,05 g de matériau brut (bulk material) avec des taux de recouvrement compris entre 90 et 110 % ;
- NIOSH 7306 : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur la plage de 5 à 40,1 µg/ech : 0,0141, 0,052 % et ± 10,7% respectivement (essai interlaboratoires, n=23) ;
- INRS MétroPol M122 : écart-type de répétabilité déterminé par 10 mesures d'un étalon dans la matrice fibres de quartz (concentration de la solution : 1,5 mg.mL⁻¹ soit 0,024 mg.m⁻³ pour 960 L d'air prélevés et V_{extraction} = 15 mL) : 2,1% ;
- la norme ISO 15202 précise que des expériences de laboratoire ont été réalisées pour démontrer que la procédure de mesurage dans son ensemble est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 concernant l'incertitude globale des mesurages réalisés pour comparaison avec les valeurs limites, notamment pour l'arsenic. La méthode a été jugée conforme aux exigences de la norme NF EN 482 en considérant un débit d'échantillonnage de 2 L.min⁻¹ pour les mesurages réalisés en vue d'une comparaison avec la valeur limite moyenne de 8 heures pondérée en temps (durée de prélèvement de 30 min à 8 heures). Cependant, ces expériences ont été réalisées sur la base d'une comparaison avec les valeurs limites anglaises (10 à 200 µg.m⁻³), équivalente à 10 fois la VLEP-8h inhalable proposée.

Pour le contrôle de la VLEP-8h inhalable recommandée, la méthode a été évaluée pour le domaine de concentration allant de 0,08 – 5208 fois la VLEP-8h selon le protocole avec un prélèvement de 960 L d'air (soit 8 heures au débit de 2 L.min⁻¹). Mais les données pour le calcul de l'incertitude sont disponibles dans les protocoles ayant un domaine de validation allant de 0,5 à 4 fois la VLEP-8h recommandée. Les limites de quantification permettent néanmoins d'atteindre 0,1*VLEP-8h, excepté pour les protocoles NIOSH 7302 et 7304, INRS MétroPol M122 et ISO 15202. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée essentiellement par dopage des supports avec des solutions, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.

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

3.5.2.1.1.3 Classement de la méthode de mesure

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

3.5.2.1.2 Méthode 2a : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide- Analyse par ICP – MS

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable sur un filtre. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-

MS). Deux protocoles (OSHA 1006, IRSST MA-394) et une norme (ISO 30011) préconisent cette méthode.

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

Le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable n'est pas précisé dans la norme NF ISO 30011, celle-ci renvoyant à la norme NF ISO 15202-1 pour le prélèvement (Cf. méthode 1, §3.5.2.1.1.1).

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

Différents supports de prélèvement sont décrits dans la norme ISO 30011 (filtres en esters de cellulose, fibres de quartz, PVC et PTFE) alors que l'OSHA préconise des membranes en esters de cellulose et l'IRSST des capsules en esters de cellulose.

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

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

3.5.2.1.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Les méthodes de mises en solution sont précisées dans le Tableau 19.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités d'arsenic correspondant aux concentrations suivantes :

- la norme ISO 30011 n'apportant aucune précision sur le domaine de validation, ce protocole ne sera donc pas pris en compte dans le reste de l'évaluation ;
- IRSST : entre 0,28 µg.m⁻³ à 17 µg.m⁻³ pour 180 L d'air prélevé, ce qui couvre 0,03 à 1,7 fois la VLEP-8h, soit en convertissant en quantité sur le filtre (en prenant en compte le volume de 180 litres) un domaine qui va de 0,05 à 3,1 µg par support. Ainsi, en considérant un volume de prélèvement de 960 L, le domaine couvre 0,05 à 3,18 µg.m⁻³ ;
- OSHA : 1 à 21 µg.m⁻³ (V = 480 L), soit 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, soit en convertissant en quantité sur le filtre (en prenant en compte le volume de 480 litres) un domaine qui va de 0,48 à 10,1 µg par support. Ainsi, si on considère un volume de prélèvement de 960 L, le domaine couvre 0,5 à 10,5 µg.m⁻³ ;

Le domaine de validation de l'OSHA couvre donc l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec un prélèvement de 480 L d'air soit de 4 heures au débit de 2 L.min⁻¹. De plus, la sensibilité de la méthode la rend particulièrement intéressante et donc applicable sous conditions de dilutions appropriées.

Le protocole IRSST ne permet pas d'atteindre 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 180 L d'air (2h à 1,5 L.min⁻¹).

Cependant, dans ces deux cas, les volumes de prélèvement préconisés ne sont pas limitants et il est possible de prélever un volume d'air plus important. En effet, pour ces deux protocoles :

- que ce soit au volume préconisé ou pour 960 litres, la concentration basse du domaine de validation reste bien inférieure à 0,1 VLEP-8h ;

- la notion de claquage n'existant pas du fait de la nature de ces composés, la limite haute du domaine de validation mentionnée dans ces protocoles n'est pas une limite absolue et il devrait être possible de couvrir 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 960 L d'air, sous réserve de respecter la rétention maximale (R) du support pour éviter le colmatage¹¹.

Limite de détection:

Elles sont particulièrement faibles avec :

- OSHA : la limite de détection est de 0,049 µg / filtre, soit 0,102 µg.m⁻³ pour 480 L d'air prélevé ;
- IRSST : la limite de détection est de 0,056 µg.L⁻¹, soit 5,6 ng/filtre (volume de digestion de 10 mL et une dilution au 1/10), ce qui correspond à une limite de détection de 0,031 µg.m⁻³ pour 180 L d'air prélevé ;
- ISO : plusieurs limites de détection issues de plusieurs références, dont l'OSHA 1006, sont mentionnées : 0,0074 à 0,38 µg.L⁻¹.

Limite de quantification :

- OSHA : la limite de quantification est de 0,16 µg/filtre, soit 0,33 µg.m⁻³ pour 480 L d'air prélevé ;
- IRSST : la limite de quantification est de 0,19 µg.L⁻¹, soit 19 ng/filtre (volume de digestion de 10 mL et dilution au 1/10), soit 0,11 µg.m⁻³ pour 180 L.

Taux de récupération :

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

- ✓ le taux de recouvrement de membranes en esters de cellulose (MCE) dopées à 0,15, 0,5, 2,5, 5 et 10 µg (n=6 pour chaque niveau de concentration) (soit 0,31 à 20,8 mg.m⁻³ pour 480 L d'air prélevé) est de de 97,6 % toute charge confondue (avec une minéralisation HNO₃/H₂O₂/HCl et un chauffage micro-ondes et un taux variant de 90,1 à 101 % selon les concentrations). Le taux de recouvrement par minéralisation H₂SO₄/H₂O₂/HCl et chauffage par plaque est peu satisfaisant avec un rendement moyen de 11,2 % (et pour des concentrations de dopage allant de 2,5 à 10 µg) ;
- ✓ l'évaluation de l'efficacité de rétention à 5 µg d'As soluble avec dopage suivi d'une aspiration d'air humide 80 % humidité pdt 5 heures à 2 L.min⁻¹ (concentration équivalente de 8,3 mg.m⁻³) indique un taux de récupération de 99,0 % ;
- ✓ le taux de récupération du PAD (backup) dopé avec 5 µg d'As est de 101 % ;
- ✓ le taux de recouvrement des membranes MCE utilisées pour essuyer les parois dopées avec 5 µg d'As est de 103 % ;

¹¹ La rétention R désigne la densité surfacique de matière collectée sur un filtre, qu'il est recommandé de ne pas dépasser si l'on veut limiter les pertes de matière par choc, pendant le transport par exemple. (Anses, 2020b).

- ✓ la digestion du CRM 1648 (en plaque chauffante et micro-ondes) comportant 11,7 µg d'As (n=6) présente un taux de recouvrement de 105 %.

Le protocole IRSST MA-394 précise que le taux de récupération est de 97,3% sans plus d'information.

Conservation :

OSHA 1006 : la conservation a été testée par dopage des filtres avec As₂O₃ en solution (19,82 µg d'arsenic) et en cassettes (passage d'un flux d'air : 4h à 2 L.min⁻¹, HR = 80% et T = 22,2°C), puis stockage à température ambiante et analyse après 0, 3, 7, 10, 14, 17 jours. Les taux de recouvrement varient de 92,9 à 104% %.

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

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage est donnée pour une gamme allant de 0,1 à 10 µg (OSHA 1006) ; la limite haute a été testée à 1000 µg avec une erreur standard de 0,083.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique (sans distinction du composé). L'As présente un seul isotope stable (⁷⁵As). Les interférences doivent donc être générées à m/z=75. Les interférences isobariques et polyatomiques avec l'arsenic sont connues (notamment ⁴⁰Ar³⁵Cl = ⁷⁵As (+ ⁴⁰Ca³⁵Cl, ⁵⁹Co¹⁶O)) et peuvent être réduites en optimisant les paramètres d'introduction des échantillons (nébulisation, cellule de collision, ...), ou en éliminant la contribution de l'interférence (équations de correction). Ainsi, il est mentionné dans la norme ISO 30011 que « *Pour l'analyse des métaux et métalloïdes subissant l'interférence d'ions polyatomiques contenant du chlore, l'utilisation d'acide chlorhydrique ou perchlorique est déconseillée, à moins qu'une cellule de Collision/réaction ne soit employée.* ».

Incertitudes :

De nombreuses données sont disponibles selon les protocoles :

- IRSST MA-394: incertitude analytique (CVa) : 3,0 %, précision (Fidélité) : 2,7% (réplicabilité) et 3,5 % (répétabilité) ; justesse : 97,2 % ; récupération : 97,3 % (n= ?) ;
- OSHA 1006 : incertitude type composée relative (standard error estimate) : ± 5,75 %, Incertitude globale élargie (precision) : ±11,3% ;
- la norme ISO 30011 précise que la méthode s'est avérée conforme aux exigences relatives à l'incertitude spécifiées dans l'EN 482 en comparaison avec la Threshold Limit Value (TLV) établies par l'ACGIH, à savoir une TWA de 0,01 mg.m⁻³ pour l'arsenic et ses composés inorganiques. Ainsi, la méthode répond aux exigences en matière d'incertitude élargie sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.

Le protocole IRSST MA-394 est peu détaillé. La détermination du taux de récupération moyen a probablement été réalisée par dopage des supports avec des solutions, ne tenant

ainsi pas compte du rendement de minéralisation. De même, bien que les données de validation soient présentes, la procédure de détermination de ces données reste peu détaillée.

Dans les conditions du protocole OSHA 1006, la méthode a été validée sur un domaine de concentration allant de 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec un prélèvement d'air de 480 L, correspondant à un prélèvement de 4 heures au débit de 2 L.min⁻¹. La limite de quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h. Des données de validation très complètes sont disponibles. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage sur de nombreux supports de collecte (membrane de prélèvement, backup pads membrane d'essuyage des parois) mais également par mise en solution d'échantillon certifié solide (poussières urbaines). Les taux de récupération obtenus sur ces différents supports et moyens de dopage sont, par ailleurs, très satisfaisants. De plus, des données de conservation sont également documentées et les incertitudes élargies sont déterminées et conformes aux exigences.

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

3.5.2.1.2.3 Classement de la méthode de mesure

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

3.5.2.1.3 Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre - Analyse par spectrophotométrie fluorescence X

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

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

Le protocole mentionne que le prélèvement doit être effectué à l'aide d'un échantillonneur de la fraction inhalable (ou alvéolaire), en veillant à ne pas dépasser un taux de charge préconisé et fonction du diamètre de la membrane (< 0,5 mg pour Ø 25 mm et 1 mg pour Ø 37 mm). Toutefois, la granulométrie des particules est déterminante et influe sur les performances de cette méthode. Ainsi, afin de minimiser le biais analytique à moins de 10%, le diamètre des particules prélevées doit être, inférieure à 2,5 µm. Ce diamètre ne correspond pas aux diamètres aérodynamiques médians de la fraction conventionnelle inhalable (ni alvéolaire).

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

3.5.2.1.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse

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

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

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

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

Les seules données de validation rapportées sont :

- une limite de quantification de 1 µg, soit 4,2 µg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevés, ne permettant donc pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h dans ces conditions ;
- les incertitudes élargies déterminées pour 240 L d'air prélevé sur un domaine couvrant 1 à 2 fois la VLEP-8h : 32%, et 5 à 20 fois la VLEP-8h : 25,8%.

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

3.5.2.1.3.3 Classement de la méthode de mesure

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

3.5.2.1.4 Méthode 4a : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)

La méthode consiste à effectuer un prélèvement actif sur une membrane en esters de cellulose ou un filtre en fibres de quartz. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique / four graphite (SAA-AET).

Cette méthode est décrite par 5 protocoles différant essentiellement par le dispositif et le support de prélèvement préconisé :

- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 (2014) et IFA 6195 (mise à jour, à paraître)¹²: le prélèvement est effectué sur une membrane MCE à l'aide d'un GSP10. Les deux premiers protocoles présentent les mêmes données de validation ; le troisième présente des données sur une gamme plus restreinte ;
- INRS MétroPol M 120 et NF X 43-275 : le prélèvement est effectué sur un filtre en fibres de quartz (ou membrane MCE ou PVC pour NF X 43-275) à l'aide d'une CFC. Les deux protocoles ne présentent pas de données de validation.

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

Les protocoles IFA 6195 (2014 et mise à jour à paraître), DGUV Information 213-503 Method 04 préconisent une tête de prélèvement GSP-10 munie d'une capsule, avec une membrane en nitrocellulose de 37 mm de diamètre et de pores de 8,0 µm. Le débit et la durée de prélèvement recommandés sont respectivement 10 L.min⁻¹ et 2 heures.

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

La cassette fermée, mise en œuvre dans les protocoles INRS MétroPol M120 et NF X 43-275, est classée en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202 (Anses, 2020b).

3.5.2.1.4.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Modes de minéralisation :

La méthode de minéralisation consiste à effectuer une digestion du filtre dans un mélange d'acides (HNO₃/HCl – 65%/25% en volume) sous reflux pendant 2 heures à une température de 125°C (135°C pour la mise à jour du protocole IFA 6195). La solution est refroidie à 50°C puis diluée avec de l'eau ultrapure (rinçage de la colonne de reflux), le mélange est chauffé de nouveau rapidement pour homogénéisation puis refroidi à température ambiante. La solution peut être de nouveau diluée pour analyse puis conservée dans des flacons scellés – Des filtres sans prélèvement sont préparés de manière identique pour la fabrication des blancs.

Domaine de validation :

La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités d'arsenic variables (Cf. Tableau 23) préparées à partir d'une solution mère en As (Arsenic ICP standard) (concentration 1000 mg/L) pour les protocoles DGUV Information 213-503 Method 04 et IFA 6195 (2014). Dans le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître) le domaine de validation est vérifié par dopage des filtres par 10 mg d'oxyde d'arsenic (III) ou d'iodure d'arsenic(III). Les essais ont été également réalisés à l'aide de matériaux de référence solides sous forme de copeaux métalliques (100 mg) BAM D129-3 (teneur en As 0,0049%) et BAM D187-1 (teneur en As 0,018%) déposés sur les filtres.

¹² Le protocole IFA 6195, publié en 2014, initialement évalué a fait l'objet d'une mise à jour par l'IFA. Cette mise à jour, transmise à l'Anses lors de la phase de consultation publique, devrait être publiée dans le courant du 1^{er} trimestre 2021.

Tableau 23 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 4a – SAA-AET

Protocole	Quantité d'As ($\mu\text{g}/\text{filtre}$)	Vol recommandé (L)	débit $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	Concentration atmosphérique ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	n * VLEP - 8h
DGUV Information 213-503 Method 04 IFA 6195 (2014)	2 - 40	1200L (2h)	10	1,67 - 33,3	0,1 – 3,3
IFA 6195 (mise à jour à paraître)	0,2, 1 et 2	1200L (2h)	10	0,17, 0,83, 1,7	0,017-0,17

Limite de quantification :

La limite de quantification mentionnée dans le protocole DGUV est $0,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 1 200 L d'air prélevé ($< 0,1 \cdot \text{VLEP-8h}$), soit $0,3 \mu\text{g}$ sur le filtre.

La limite de quantification mentionnée dans le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître) est $0,031 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 1 200 L d'air prélevé ($< 0,1 \cdot \text{VLEP-8h}$), soit $0,37 \mu\text{g}$ sur le filtre.

Domaine de mesure accessible :

Pour les protocoles DGUV Information 213-503 Method 04 et IFA 6195 ((2014), compte tenu de la LQ ($0,3 \mu\text{g}$) et de la limite haute du domaine de validation ($40 \mu\text{g}$), le domaine $0,1$ à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$ est couvert dans les conditions du protocole pour un prélèvement de 2 heures.

La quantité maximale prélevée étant $40 \mu\text{g}$, il est possible de prélever jusqu'à 2 000 L d'air à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$, soit un prélèvement de 200 min au débit recommandé. Ainsi, en considérant un prélèvement de 3 heures au débit recommandé, le domaine de mesure accessible est de $0,17$ à $22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui permet de couvrir le domaine $0,1$ à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$.

Pour le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître) le domaine couvert pour lequel les données de validation (limite haute à $2 \mu\text{g}$) sont disponibles est $0,017$ à $0,17 \cdot \text{VLEP-8h}$ pour un prélèvement de 2 heures.

Taux de récupération :

Le taux de récupération lors de l'analyse est donné pour le protocole DGUV Information 213-503 Method 04 à 100% pour des filtres dopés avec une solution d'As (As total : $2-40 \mu\text{g}$ / filtre). En complément, la procédure de préparation des échantillons par dissolution acide a été vérifiée à partir de la dissolution de 1 mg d'As natif et 1 mg de As_2O_3 dissous dans la solution acide standard. Le taux de récupération est alors de 103% en As ou 98% d'As calculé pour la concentration en As_2O_3 .

Le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître) renseigne des taux de récupération de 69 à 112% lors de l'analyse de filtres dopés avec des solides d'oxydes d'arsenic, d'iodure d'arsenic et de matériaux de référence (BAM D129-3 et BAM D187-1) soit des masses de $0,2, 1$ et $2 \mu\text{g}$ d'As/ filtre pour chaque solide déposé.

Conservation des échantillons :

Le protocole DGUV recommande un temps de conservation des échantillons inférieur à 1 mois sans spécifier la température de conservation.

Le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître) recommande des temps de conservation variables selon les concentrations d'arsenic en solution. Pour une solution de 100 à $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit $1,6$ à $0,0016 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) le temps de conservation recommandé est de 2 jours. Pour une solution de 1000 à $100 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit 16 à $1,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) le temps de conservation préconisé est de 14 jours. Enfin pour une concentration en solution de 10000 à $1000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (soit 160 à $16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) le temps recommandé est de 30 jours.

Influence de l'humidité et de la température :

Le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître recommande pour des humidités relatives supérieures à 50 % (sans indication sur la température) d'utiliser des filtres doubles en fibre de quartz comme support d'échantillonnage sans données de validation disponibles pour ces nouvelles conditions d'échantillonnage.

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage (soit 0 à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$) est vérifiée pour le protocole DGUV.

La linéarité sur la gamme d'étalonnage (soit 0 à 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$) est vérifiée pour le protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître).

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic appropriée. La longueur d'onde utilisée est 193,7 nm. L'effet Zeeman est corrigé dans les protocoles DGUV Information 213-503 Method 04 et IFA 6195 (mise à jour à paraître. On considèrera toutefois qu'au vu de la sélectivité de la technique d'analyse, ce critère n'est pas déterminant.

La solution acide d'As est injectée avec une solution de Ni^{2+} (1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$) dans un rapport volumique 1/4. La solution de sel de nickel, modificateur de matrice, permet une meilleure séparation de l'analyte et de la matrice lors de l'étape de pyrolyse. De plus, elle permet d'augmenter la température de pyrolyse en limitant l'évaporation de l'analyte.

Incertitudes :

DGUV Information 213-503 Method 04 : L'incertitude de la méthode (déterminée par dopage des supports) est calculée par propagation d'erreurs de toutes les étapes de mesures, d'échantillonnage et transport ou conservation des échantillons. L'incertitude de l'analyse est évaluée à 10,3%. L'incertitude élargie de 26,14% est calculée pour une concentration de validation à 1,67 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

IFA 6195 (mise à jour à paraître: L'incertitude de la méthode (déterminée par dopage des supports avec des solides) est calculée par propagation d'erreurs de toutes les étapes de mesures, d'échantillonnage et transport ou conservation des échantillons. L'incertitude de l'analyse est évaluée à 11, 2,4 et 1,9 % pour des concentrations de validation respectives de 0,17, 0,83 et 1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les incertitudes élargies de 32,7, 16,6 et 14,8% sont calculée pour des concentrations de validation à 0,17, 0,83 et 1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$.

La méthode d'analyse a été validée dans les conditions des protocoles DGUV Information 213-503 Method 04 et IFA 6195 (membrane MCE) pour un domaine de concentration allant de 0,1 à 3,3 fois la VLEP-8h pour 1200 L d'air prélevé. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage et les taux de récupération sont très satisfaisants. Les incertitudes élargies sont conformes aux exigences de l'EN 482. Ainsi, dans ces conditions, la méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h inhalable en raison d'une capacité de rétention validée sur 2h.

Dans les conditions du protocole IFA 6195 (mise à jour à paraître, la méthode d'analyse a été validée pour un domaine de concentration allant de 0,017 à 0,17 fois la VLEP-8h pour 1200 L d'air prélevé. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage et les taux de récupération sont très satisfaisants. Les incertitudes élargies sont conformes aux exigences de l'EN 482. La durée de conservation des échantillons s'échelonne de 2 à 30 jours selon les concentrations. Ainsi, dans ces conditions, la

méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h inhalable en raison d'une capacité de rétention validée sur 2h.

Cette méthode d'analyse n'a pas pu être évaluée dans les conditions des protocoles INRS MétroPol M120 et NF X 43-275 (filtre en fibres de quartz) faute de données de validation disponibles.

3.5.2.1.4.3 Classement de la méthode de mesure

Dans les conditions des protocoles DGUV Information 213-503 Method 04 et IFA 6195, le dispositif de prélèvement GSP10 est classé en catégorie 3(*) au regard de la fraction inhalable et la méthode d'analyse en catégorie 2 en raison d'une capacité de rétention validée sur 2h. Dans les conditions des protocoles INRS MétroPol M-120 et NF X 43-275, la CFC est classée en catégorie 2 au regard de la fraction inhalable, sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois, et la méthode d'analyse n'a pas pu être évaluée en l'absence de données de validation.

De ce fait, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET) est classée en catégorie 3(*) pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode a été validée pour un volume d'air de 1200 L correspondant à une durée de prélèvement de 2 heures au débit de 10 L.min⁻¹.

3.5.2.1.5 Méthode 5a : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine

La méthode 5a est décrite dans le protocole NIOSH 7900.

Cette méthode consiste à prélever l'arsenic et ses sels sur une membrane en esters de cellulose à l'aide d'une CFC. Le filtre est ensuite dissous dans une solution acide. La solution est ensuite mélangée à une solution de tétraborate de sodium dans un système de production d'hydrures (arsine). La phase gazeuse est séparée de la phase liquide puis analysée par spectrométrie d'absorption atomique équipé d'une lampe à arsenic.

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

Le dispositif de prélèvement préconisé est une CFC avec une membrane en MCE de 37 mm et de pores de 0,8 µm. Le débit de prélèvement recommandé est de 1 à 3 L.min⁻¹.

La CFC est classée en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable, sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202.

3.5.2.1.5.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Modes de minéralisation :

La minéralisation du filtre s'effectue dans un mélange d'acides (HNO₃/H₂SO₄/HClO₄ dans les proportions volumiques 3/1/1) à 140°C. La concentration des acides n'est pas spécifiée (acide concentré est la seule mention). Le mélange est complété par 1 mL de HNO₃ ou HClO₄ puis chauffé à 140°C jusqu'à obtention d'une fumée épaisse de SO₃. Le mélange est refroidi puis transféré dans des flacons pour dilution puis conservation avant analyse.

Le protocole précise que la méthode est applicable sur le domaine 10 à 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 200 L d'air prélevé et 2 à 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 30 L d'air prélevé. La limite de quantification est de 0,05 μg d'As. Les données de conservation sont peu documentées. Aucune autre donnée de validation n'est disponible, notamment le taux de récupération. Le protocole précise également que les incertitudes n'ont pas été évaluées.

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

Compte-tenu de l'absence de critères essentiels de validation, notamment les incertitudes et le taux de récupération, la méthode d'analyse est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

3.5.2.1.5.3 Classement de la méthode de mesure

Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 2 sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois et la méthode d'analyse en catégorie 3, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre, une minéralisation acide puis une analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine est classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

3.5.2.1.6 Méthode 7 : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par SAA-F

La méthode consiste à effectuer un prélèvement actif sur filtre en fibres de quartz à l'aide d'une CFC. Le support après prélèvement est minéralisé en milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie d'absorption atomique atomisation flamme.

Cette méthode est décrite par le protocole INRS MétroPol M-121 et la norme NF X 43-275.

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

La cassette fermée mise en œuvre dans les protocoles INRS MétroPol M120 et NF X 43-275, est classée en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO 15202 (Anses, 2020b).

3.5.2.1.6.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Aucune donnée de validation n'est mentionnée dans les deux protocoles. La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3^(*).

3.5.2.1.6.3 Classement de la méthode de mesure

Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable et la méthode d'analyse en catégorie 3^(*), la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre, une minéralisation acide puis une analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA – F) est classée en catégorie 3^(*) pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.

3.5.2.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure conjointes d'As particulaire et As₂O₃

3.5.2.2.1 Méthode 2b: Prélèvement actif sur filtre + backup pad imprégné - Minéralisation acide- Analyse par ICP – MS

Cette méthode 2b est décrite par le protocole OSHA 1006. Elle consiste à effectuer un prélèvement à l'aide d'une cassette fermée contenant une membrane en esters de cellulose et un

backup pad en cellulose imprégné de carbonate de sodium pour prélever plus efficacement le trioxyde de diarsenic. La méthode d'analyse est celle décrite au § 3.5.2.1.2.2.

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

Le protocole de l'OSHA préconise l'utilisation d'une cassette fermée contenant une membrane en MCE et un backup pad imprégné de Na_2CO_3 .

Compte tenu de l'utilisation d'un backup pad imprégné, ce dispositif de prélèvement est classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.

3.5.2.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Cette méthode d'analyse a été détaillée en amont au § 3.5.2.1.2.2 et classée en 1A.

Des données de rétention du dispositif de prélèvement muni de la membrane en esters de cellulose et du backup pad imprégné de carbonate de sodium sont fournies. Il s'agit néanmoins de dopage par voie liquide (sous forme de sels solubles), les auteurs précisant qu'il leur est impossible de générer des particules sous atmosphère contrôlée. Ces tests ont également été menés sous atmosphère humide (80%). Les données sont disponibles dans l'évaluation détaillée de la méthode d'analyse (§ 4.2.1.2.2.)

La méthode d'analyse a été validée pour un domaine de concentration allant de 0,1 – 2 fois la VLEP-8h inhalable avec un prélèvement de 480 L d'air. Des données de validation très complètes sont disponibles. La détermination du taux de récupération moyen a notamment été réalisée par dopage de sels solubles sur de nombreux supports de collecte (membrane de prélèvement, backup pads imprégnés, membrane d'essuyage des parois), mais également par mise en solution d'échantillon certifié solide (poussières urbaines). Les taux de récupération obtenus sur ces différents supports et moyens de dopage sont très satisfaisants. De plus, des données de conservation sont également documentées. En revanche, seuls les essais dans l'étude de conservation ont été réalisés avec dopage d' As_2O_3 .

Ainsi, cette méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'il est nécessaire de prélever quantitativement As_2O_3 .

3.5.2.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

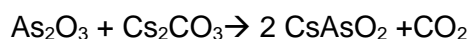
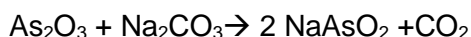
Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 3 et la méthode d'analyse en catégorie 2 dans les conditions du protocole OSHA 1006 (prélèvement de 480 L d'air), la méthode consistant à effectuer un prélèvement actif sur un filtre et un backup pad imprégné, une minéralisation acide puis une analyse par ICP – MS est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'il est nécessaire de prélever quantitativement As_2O_3 .

La méthode de mesure devrait pouvoir être mise en œuvre avec un dispositif de prélèvement recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable et utilisable avec des filtres imprégnés tels que l'IOM, le GSP 3,5, le 7-hole ou le Button, sous réserve de validation.

3.5.2.2.2 Méthode 4b : Prélèvement actif sur filtre imprégné – Minéralisation acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)

La méthode est décrite par les protocoles NIOSH 7901 et DGUV Information 213-503 Method 4. Elle est très similaire à la méthode 4a (Cf. § 3.5.2.1.4.2) : la méthode d'analyse est identique, toutefois, le prélèvement actif, au lieu d'être réalisé sur un filtre simple, est réalisé sur une membrane en esters de cellulose imprégnée d'une solution de Na_2CO_3 et de glycérol (+un tampon de sauvegarde) (NIOSH 7901) ou un filtre en fibres de quartz imprégné d'une solution de carbonate de césium et de glycérine (DGUV) dans une cassette fermée 37mm, afin de collecter l'arsenic, ses composés particulaires et As_2O_3 gazeux.

L'imprégnation du filtre permet l'oxydation d'As(III) en As(V) suivant les réactions :



Ensuite une extraction est effectuée avec un mélange d'acides puis une analyse par SAA-AET.

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

Dans les deux protocoles, le prélèvement est effectué à l'aide d'une CFC sur un filtre imprégné.

Ainsi, le dispositif de prélèvement est classé en catégorie 3 au regard de sa non-conformité à la fraction inhalable.

3.5.2.2.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Modes de minéralisation :

Pour le protocole DGUV, la méthode de minéralisation du filtre imprégné est en tout point identique à celle décrite dans le § 4.2.1.4.1.

Dans le protocole NIOSH 7901, la méthode de minéralisation consiste en une digestion dans l'acide HNO_3 1% (v/v) chauffé à 150°C jusqu'à quasi évaporation, puis une reprise du résidu par une solution de H_2O_2 30% (v/v) et un chauffage jusqu'à évaporation. Le résidu est repris dans une solution de Ni^{2+} (1000 μL) qui sert de modificateur de matrice. La solution de sel de nickel, modificateur de matrice, permet une meilleure séparation de l'analyte et de la matrice lors de l'étape de pyrolyse. De plus, elle permet d'augmenter la température de pyrolyse en limitant l'évaporation de l'analyte.

Le domaine de validation :

Pour le protocole DGUV : la méthode a été testée par dopage des supports avec des quantités d'arsenic (III) préparées par vaporisation de 10 mg de As_2O_3 déposé sur un filtre de quartz et chauffé à 550°C dans un four tubulaire. Les vapeurs de As_2O_3 générées sont collectées sur filtre de quartz suivi de 2 filtres en fibres de quartz imprégnés à 1 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le temps de prélèvement est de 2 heures. Les filtres sont minéralisés et analysés comme indiqué précédemment. Seul le taux de récupération est déterminé.

Pour le protocole NIOSH 7901, le domaine de validation est obtenu par génération d'aérosols à partir d'une solution de As_2O_3 .

Tableau 24 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 4b – SAA-AET

Protocole	Quantité d'As ₂ O ₃ (µg/filtre)	Vol recommandé (L)	Débit (L.min ⁻¹)	Durée (h)	Concentration atmosphérique (µg.m ⁻³)	n * VLEP - 8h
NIOSH 7901	0,268-12,8	400	2	3h20	0,67-32	0,07-3,2

Taux de récupération :

Le protocole NIOSH 7901 donne un rendement de collecte testé pour As₂O₃ de 42 à 67 % pour des filtres non traités en esters de cellulose (0,8 mm) et un rendement de 95% pour filtre traité au Na₂CO₃.

Pour le protocole DGUV, dans les conditions décrites précédemment, le taux de récupération de As₂O₃ sublimé est estimé ≥ 99,8% sur le filtre non imprégné en raison d'une probable condensation due à la différence de températures entre le générateur d'As₂O₃ et le support de prélèvement.

Conservation des échantillons :

Le protocole DGUV ne précise pas les conditions de conservation des échantillons.

Le protocole NIOSH 7901 mentionne que les échantillons sont stables sans aucune autre indication.

Linéarité du détecteur :

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

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic appropriée. La longueur d'onde utilisée est 193,7 nm. L'effet Zeeman est corrigé dans le protocole DGUV. Comme indiqué précédemment, l'ajout d'un modificateur de matrice permet une meilleure séparation de l'analyte et de la matrice lors de l'étape de pyrolyse. De plus, il permet d'augmenter la température de pyrolyse en limitant l'évaporation de l'analyte.

Limite de quantification :

La limite de quantification estimée d'après la limite de détection mentionnée dans le protocole NIOSH 7901 (0,06 µg/échantillon) est de 0,2 µg d'As par échantillon (0,06*10/3), soit 0,5 µg.m⁻³ pour 400L d'air prélevé. Cette limite de quantification est inférieure à 0,1*VLEP-8h.

Le protocole DGUV ne mentionne pas de limite de quantification pour la méthode avec les filtres imprégnés mais uniquement pour le filtre non imprégné (Cf. § 3.5.2.1.4.2).

Capacité/volume de claquage :

Le protocole NIOSH 7901 ne mentionne aucune étude de capacité ou de volume de claquage.

Interférences :

L'effet de l'humidité sur la capacité du support n'a pas été étudiée. Il n'est pas mentionné d'interférents.

Incertitudes :

DGUV : l'incertitude de la méthode 4b n'a pas été évaluée pour les filtres imprégnés.

Pour le protocole NIOSH 7901, l'incertitude élargie (accuracy) est évaluée à $\pm 11,9\%$ (déterminée par dopage des supports). Le biais (bias) est évalué à $-0,55\%$ et la fidélité globale (global precision) à $7,5\%$.

La méthode d'analyse dans les conditions du protocole NIOSH 7901 a été validée pour un volume de prélèvement de 400 L et un domaine de concentration allant de 0,07 – 3,2 fois la VLEP-8h inhalable. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage de membranes avec As_2O_3 et donne des taux de récupération satisfaisants. Les biais et incertitudes élargies sont indiqués dans le protocole NIOSH 7901. Cependant, les données de conservation sont peu documentées et l'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée.

Les données de validation du protocole DGUV Information 213-503 Method 4 sont incomplètes.

Au regard des éléments fournis dans le protocole NIOSH 7901, cette méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint d'As particulaire et d' As_2O_3 est nécessaire.

3.5.2.2.3 Classement de la méthode de mesure

Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 3 et la méthode d'analyse en catégorie 2 dans les conditions du protocole NIOSH 7901 (prélèvement de 400 L d'air), la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre imprégné, une minéralisation acide puis une analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET) est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint d'As particulaire et d' As_2O_3 est nécessaire.

La méthode de mesure devrait pouvoir être mise en œuvre avec un dispositif de prélèvement recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable et utilisable avec des filtres imprégnés tels que l'IOM, le GSP 3,5, le 7-hole ou le Button, sous réserve de validation. Les données de validation disponibles ayant été obtenues pour 400 L d'air prélevé, cela impliquerait un prélèvement de 200 min à l'aide d'un IOM ou de 100 min à l'aide d'un Button. Compte tenu de la capacité du support, des prélèvements successifs de 480 L (4h à l'aide d'un IOM ou 2h à l'aide d'un Button) devraient permettre de couvrir la gamme de 0,05 à 2,7 fois la VLEP-8h sur la durée d'un poste de travail.

3.5.2.2.3 Méthode 5b : Prélèvement actif sur filtres imprégnés – Minéralisation acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures

La méthode 5b est décrite dans les protocoles MétroPol M-283, INSHT MTA/MA-035/A96 et la norme ISO 11041:1996.

Cette méthode consiste à prélever l'arsenic et ses sels ainsi que As_2O_3 vapeur sur un filtre imprégné de Na_2CO_3 . Le filtre est ensuite dissous dans une solution acide. La solution est ensuite analysée par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures.

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

La norme ISO 11041:1996 et le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 indiquent qu'un dispositif permettant prélever la fraction inhalable des particules d'aérosols, telle que définie dans l'ISO 7708 ou l'EN 481 doit être utilisé, sans toutefois préciser le type de préleveur. Le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 précise qu'il doit également être conforme aux dispositions données dans les normes EN 13205 et CEN/TR 15230. Un dispositif de prélèvement individuel est préconisé. **En l'absence d'information complémentaire, le dispositif de prélèvement recommandé dans ces deux protocoles n'est pas classé et il convient de choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b).**

Le débit de prélèvement recommandé est de $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et la période d'échantillonnage doit être adaptée au débit et concentrations attendues. La norme et le protocole INSHT préconisent une membrane en esters de cellulose (pores de $0,8\mu\text{m}$) et un tampon de cellulose imprégné de Na_2CO_3 .

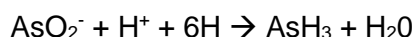
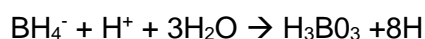
Le protocole MétroPol M-283 recommande l'utilisation de la CFC munie d'un filtre en fibres de quartz imprégné de Na_2CO_3 et de glycérol. **Ce dispositif est classé en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction inhalable.**

3.5.2.2.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Comme indiqué précédemment, la méthode 5b est décrite par 1 norme (ISO 11041) et 2 protocoles (MétroPol M-283, INSHT MTA/MA-035/A96). La norme ISO 11041 et le protocole espagnol INSHT MTA/MA-035/A96 présentant des données de validation identiques et le protocole INRS MétroPol M-283 ne mentionnant pas de données de validation, ce seront essentiellement les données de validation de la norme qui seront mentionnées dans le rapport. Les informations supplémentaires / spécifiques données par les deux autres protocoles seront ajoutées si nécessaire.

La méthode indirecte consiste à générer des hydrures sous forme d'arsine à l'aide d'un générateur spécifique puis d'analyser la quantité d' AsH_3 produite par absorption atomique. Il est à noter que l'arsine est un gaz toxique qui nécessite des précautions d'utilisation.

La production d'hydrures s'effectue en introduisant la solution à analyser, HCl concentré et du borohydrure de sodium dans le flacon du générateur. La production d'arsine résulte des réactions suivantes :



L'arsine produite est envoyée grâce à un gaz porteur inerte dans la cellule en silice du spectromètre AA.

Deux systèmes de production d'hydrures peuvent être utilisés, soit en flux continu, soit avec injection de flux pour analyse. Les informations sont données dans la norme ISO 11041 et le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 pour les deux systèmes.

Modes de minéralisation :

Chaque filtre et chaque tampon sont introduits dans un bécher. Il est indiqué qu'en cas de dépôt de particules sur les parois de l'échantillonneur, un rinçage des parois avec un minimum d'eau doit être effectué. La méthode de minéralisation du filtre et du tampon de cellulose imprégné consiste en une digestion acide dans un mélange H_2SO_4/HNO_3 (1/5) à 175°C. La solution est refroidie puis reprise avec H_2O_2 . La solution est de nouveau chauffée à 175°C jusqu'à apparition des vapeurs blanches de SO_3 . La solution est alors transférée dans une fiole de 10 mL et les récipients rincés à l'eau, le volume final de solution est de 10 mL. La solution de mesure est alors préparée en diluant une partie aliquote de la solution ci-dessus avec des quantités appropriées d'acide sulfurique dilué, d'acide chlorhydrique concentré et de solution d'iodure de potassium.

Le domaine de validation :

La méthode a été validée dans la norme ISO 11041 à partir de solutions d'étalonnages injectées dans le système de production d'hydrures. Ces données, rapportées à un volume d'air de 960 L d'air correspondant à un prélèvement de 8 heures au débit de 2 L.min⁻¹, sont précisées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 25 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5b – production hydrure AA

Protocoles	Quantité d'As (µg/échantillon)	Vol recommandé (L)	Débit L.min ⁻¹	Concentration atmosphérique (µg.m ⁻³)	n * VLEP - 8h
ISO 11041 INSHT	5 – 100*	960	2	5,2 - 104	0,5 - 10

* données pour des mesures à 197,2 nm.

Taux de récupération :

Les taux de récupération donnés dans la norme ISO 11041 et le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 sont identiques et indiqués pour plusieurs gammes de concentration initiales sur des filtres dopés et pour les deux méthodes de production d'hydrures (en flux continu et en injection de flux pour analyse).

Tableau 26 : taux de récupération – méthode 5b – production hydrure AA

Quantité d'As/filtre (µg)	Partie aliquote de solution de dosage (mL)	AA par production d'hydrures en flux continu	AA par production d'hydrures avec injection de flux pour analyse
5-100	0,1	100,7 %	99,3 %
0,5 – 10	0,1 (ISO 11041) ou 1 (INSHT MTA/MA-035/A96)	98,8 %	-
	1	-	102,7 %
0,020 – 0,060*	1	NR	97,9 %

* donné uniquement dans le protocole INSHT MTA/MA-035/A96

Conservation des échantillons :

D'après la norme ISO 11041, les solutions préparées peuvent être conservées pendant une durée maximale d'une semaine. Les conditions de conservation ne sont pas indiquées. Le protocole INSH MTA/MA-035/A96 ne mentionne aucune information concernant la conservation des échantillons.

Linéarité du détecteur :

Ni la norme ISO 11041, ni le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 ne donnent le domaine de linéarité du détecteur. Toutefois, il est à noter que la raie de l'arsenic à 193,7 nm est deux fois plus sensible que celle à 197,2 nm mais la norme ISO 11041 précise que cette dernière présente un domaine de linéarité plus étendu.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique (sans distinction du composé).

Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic appropriée. Les longueurs d'onde pouvant être utilisées sont 193,7 nm et 197,2 nm. Le choix de l'une ou l'autre est indiqué lorsque nécessaire.

Limite de quantification :

La limite de quantification instrumentale mentionnée dans la norme ISO 11041 et le protocole INSHT est de 1 ng.mL^{-1} , soit 50 ng/filtre pour un volume de partie aliquote de 5 mL correspondant à $0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour 960 L d'air prélevé (en tenant compte d'un facteur de dilution de 5).

Il est rappelé que la limite de détection pour la détermination de l'arsenic dépendra de la raie spectrale d'absorption choisie et du système de génération d'hydrures utilisés. Pour INSHT MTA/MA-035/A96 et la norme ISO 11041:1996, les valeurs sont données pour $\lambda = 197,2 \text{ nm}$ et le système de génération d'hydrures par injection pour analyse.

Incertitudes :

La norme ISO 11041 et le protocole INSHT mentionnent que la méthode ne présente pas de biais spécifique et que l'incertitude globale de la méthode telle que définie dans la norme EN 482 (en prenant en compte une variabilité du débit de prélèvement de 5%) se trouve dans les limites de spécification de 30%.

La méthode d'analyse, au travers des données de la norme ISO 11041 et du protocole INSHT MTA/MA-035/A96, a été validée pour un domaine de concentration allant de 0,5 – 10 fois la VLEP-8h inhalable, avec une limite de quantification inférieure à $0,1 \times \text{VLEP-8h}$, pour un prélèvement de 960 L d'air. Des données de validation très complètes sont disponibles. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par dopage de membranes et donne des taux de récupération très satisfaisants. Les données de conservation sont documentées et n'excèdent pas 8 jours. Les biais et incertitudes élargies sont documentés et conformes aux exigences de la norme NF EN 482.

Au regard des éléments fournis et sous réserve de prélever 960 L d'air, cette méthode d'analyse est classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint d'As particulaire et d'As₂O₃ est nécessaire.

3.5.2.2.3.3 Classement de la méthode de mesure

Puisque le dispositif de prélèvement est, soit non classé car le type de dispositif n'est pas précisé bien que mentionné comme devant être conforme à la fraction inhalable, soit classé en catégorie 3 dans le cas de la CFC et que la méthode d'analyse est classée en catégorie 1B sous réserve de prélever 960 L d'air, la méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtres imprégnés, puis une minéralisation acide et une analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrure devrait être classée en catégorie 3(*) pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint d'As particulaire et d'As₂O₃ est nécessaire.

Les données de validation de la méthode d'analyse ont été obtenues en considérant un volume d'air de 960 L. Ainsi, compte tenu des dispositifs de prélèvement recommandés pour le prélèvement de la fraction inhalable (classés en catégorie 2) et utilisables avec des filtres imprégnés, il pourrait être possible de réaliser un prélèvement de 8 heures à l'aide d'un IOM ou d'un 7-hole (au débit de 2 L.min⁻¹) ou deux prélèvements successifs de 4 heures à l'aide d'un Button (au débit de 4 L.min⁻¹) ou d'un GSP (au débit de 3,5 L.min⁻¹). Ainsi, la méthode consistant à effectuer un prélèvement actif à l'aide d'un IOM, d'un 7-hole, d'un GSP 3,5 ou d'un Button sur filtres imprégnés, puis une minéralisation acide et une analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint d'As particulaire et d'As₂O₃ est nécessaire.

3.5.2.3 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'AsH₃ ou des composés particuliers de l'arsenic en présence d'As₂O₃ et d'AsH₃

3.5.2.3.1 *Méthode 4c : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption acide - Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)*

Cette méthode est décrite par le protocole NIOSH 6001 et consiste à effectuer un prélèvement actif sur tube de charbon actif avec filtre en esters de cellulose placé en amont du tube afin de filtrer la matière particulaire, puis une désorption HNO₃ et enfin une analyse par SAA-AET.

Le protocole fait uniquement référence à l'arsine. Le protocole ne renseigne pas sur les éventuelles interférences avec d'autres composés volatils qui seraient présents dans l'air.

Le débit de prélèvement recommandé est 0,01-0,2 L.min⁻¹ pour une gamme de volume 0,1-10 L.

Désorption :

Les tubes sont désorbés par de l'acide nitrique (HNO₃) (0,001 M) et placés dans un bain à ultrasons, puis centrifugés.

Domaine de validation :

La méthode a été validée sur la gamme 0,094 to 0,404 mg.m⁻³ d'arsine pour 10 L air prélevés, soit 0,090 à 0,39 mg.m⁻³ d'arsenic pour 10 L d'air prélevé (0,90 à 3,88 µg d'arsenic sur le tube) ce qui couvre 9 à 39 fois la VLEP-8h.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,01 µg d'arsine sur le tube, soit 9,6 ng d'arsenic sur le tube, correspondant à une concentration de 0,96 µg.m⁻³ d'arsenic pour 10 L d'air prélevé. Cette limite de quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h.

Capacité du support – Volume de claquage :

Le protocole NIOSH 6001 rapporte qu'il n'a pas été observé de claquage du tube après 240 min de prélèvement à 0,227 L.min⁻¹ dans une atmosphère avec une concentration en arsine de 0,405 mg.m⁻³ correspondant à une capacité du support de 22 µg d'arsine ou 21,1 mg d'arsenic.

Taux de récupération :

Le taux de récupération et l'efficacité de désorption ont été déterminés sur deux lots de charbon actif dans des conditions de prélèvement différentes. Les données sont reportées dans le Tableau 27. Les effets de l'humidité relative et des interférences de prélèvement d'autres composés gazeux sur la capacité du support de prélèvement n'ont pas été évalués.

Tableau 27 Taux de récupération et taux de désorption du protocole NIOSH 6001

Conditions	AsH ₃ (µg.m ⁻³)	Gamme testée µg As/tube	µg AsH ₃ /tube	Taux de récupération (%)	Efficacité de désorption (%)
Charbon actif lot 105 10 L d'air prélevé débit : 0,227 L.min ⁻¹	94 - 404	0,9 – 3,88	0,94-4,04	93,7	90
		0,96	1		
		1,92	2		
		3,84	4		
Charbon actif lot 106 15 L d'air prélevé débit : 0,875 L.min ⁻¹	1 - 10	14,4 – 144,2	15 – 150	89,1	90
		0,014 – 0,19	0,015 – 0,2		

en gras : valeurs données ; en italique : valeurs calculées

Conservation des échantillons :

Le protocole NIOSH 6001 indique une stabilité des échantillons d'au moins 6 jours à 25°C, sans plus de précision.

Linéarité du détecteur :

La linéarité sur la gamme d'étalonnage n'est pas indiquée dans le protocole.

Spécificité de la méthode :

La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic la moins interférée. La longueur d'onde utilisée est 193,7 nm. Les interférences H₂ et D₂ sont corrigées dans le protocole NIOSH 6001.

Lors de l'analyse de l'échantillon, une solution de Ni²⁺ de 1000 µg. L⁻¹ est ajoutée comme modificateur de matrice. Celle-ci permet une meilleure séparation de l'analyte et de la matrice lors de l'étape de pyrolyse. De plus, elle permet d'augmenter la température de pyrolyse en limitant l'évaporation de l'analyte.

Interférences :

Les autres composés de l'arsenic (gaz ou aérosols) peuvent être prélevés sur le charbon actif et constitués une interférence positive si seule l'arsine doit être dosée. Un filtre en esters de cellulose en amont du tube de charbon actif peut être utilisé pour éliminer les aérosols. Le protocole précise que l'effet de l'humidité relative sur la capacité d'adsorption du charbon actif n'a pas été étudié.

Incertitudes :

La fidélité globale, le biais et l'incertitude élargie ont été évaluées sur la gamme de concentration en As : 0,09-0,4 mg.m⁻³ (V = 10 L, débit compris entre 0,01 et 0,2 L.min⁻¹) respectivement à 8,7%, - 6,13% et ± 23,2%. Le protocole rapporte également un biais de -11% sur la gamme 0,001-0,01 mg/m³ (prélèvement de 15min à un débit de 0,875 mL.min⁻¹).

La méthode présente au travers du protocole NIOSH 6001 les principales données de validation. La méthode a été validée pour un domaine de concentrations allant de 9 à 40 fois la VLEP-8h, avec une limite de quantification inférieure à 0,1*VLEP-8h (pour 10 L d'air prélevé). La détermination du taux de récupération et de désorption moyen réalisée par dopage montre des taux de récupération et de désorption satisfaisants mais déterminés sur une gamme de concentration supérieure à 0,1-2*VLEP-8h. Les interférences d'échantillonnage ne sont pas renseignées. Les données de conservation sont documentées mais les taux de récupération après stockage ne sont pas précisés. Les biais et incertitudes élargies sont indiqués.

Au regard des éléments fournis, cette méthode est classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsque seule l'arsine est prélevée.

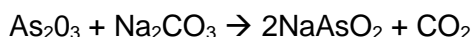
3.5.2.3.2 Méthode 6 : Prélèvement actif sur filtres imprégnés – Minéralisation acide - Analyse par ICP/AES

Cette méthode correspond au protocole MétroPol M-134 et consiste en un prélèvement actif conjoint de composés gazeux et particulaires à l'aide d'une CFC avec filtres imprégnés et une analyse par spectrométrie d'émission à plasma (ICP-AES).

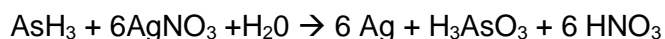
La méthode est décrite pour la détermination conjointe des substances : trioxyde de diarsenic (As₂O₃), arsine (AsH₃), arsenic (As), stibine (SbH₃) et phosphine (PH₃).

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

Le prélèvement est réalisé grâce à une cassette fermée dans laquelle 3 étages de filtres de quartz imprégnés sont insérés. Le premier filtre est imprégné de Na₂CO₃ et de glycérol afin de retenir les composés particulaires d'As et As₂O₃ gazeux



Les deux filtres en fibres de quartz placés en aval sont imprégnés de AgNO₃ et retiennent les composés gazeux notamment l'arsine.



Le prélèvement s'effectue pour un débit préconisé de 1 L.min⁻¹ et sur une durée de 8 heures.

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

Si seule l'arsine, est recherchée alors il n'est pas nécessaire d'utiliser un dispositif de prélèvement conforme à la fraction inhalable.

3.5.2.3.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse

Le filtre imprégné en AgNO₃ spécifique au prélèvement de l'arsine est traité avec de l'acide HNO₃ et eau et placé dans un bain à ultrasons à chaud (60°C) pendant 60 min. La solution est filtrée puis analysée.

Des données essentielles de validation ne sont pas disponibles dans le protocole MétroPol M-134, notamment les données d'incertitudes. Il est uniquement précisé que le taux de récupération des hydrures dans le cas de l'arsenic est de 98% ($\pm 1,5\%$) et que la quantité maximale retenue par les filtres imprégnés en AgNO_3 est supérieure à 400 μg en arsenic.

La méthode d'analyse est donc classée en catégorie 3.

3.5.2.3.3 Classement de la méthode de mesure

Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 3 et la méthode d'analyse en catégorie 3, la méthode de mesure conjointe de l'arsenic, de l' As_2O_3 et de l' AsH_3 consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtres imprégnés, puis une minéralisation acide et une analyse par ICP/AES 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

Aucune méthode de mesure de l'arsenic et de ses composés dans l'air intérieur n'a été recensée. Des méthodes de mesure de l'arsenic dans l'air ambiant ont été recensées ; toutefois l'applicabilité dans l'air intérieur est délicate en raison des dispositifs de prélèvement (encombrement, gêne sonore, volume de prélèvement, etc.).

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

Le LCSQA a publié un guide technique et méthodologique de l'analyse de l'As (et autres métaux lourds réglementés) dans l'air ambiant (LCSQA, 2011). Dans ce guide, le LCSQA recommande notamment :

- d'utiliser un préleveur à faible débit (Low Volume Sampler : LVS) permettant la modulation du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voire plus) ainsi que l'analyse de l'intégralité du filtre (diamètre 7 mm), limitant ainsi les risques de contamination ;
- de réaliser des prélèvements hebdomadaires ;
- d'utiliser des filtres en Téflon PTFE de diamètre 47 mm pour des prélèvements journaliers ou des filtres en fibres de quartz de diamètre 47 mm pour des prélèvements hebdomadaires ou plus.

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

- LD méthode : 0,06 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (10 ng/filtre)
- LQ méthode : 0,18 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (30 ng/filtre)

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

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

par particules chargées (PIXE), analyse par activation neutronique (NAA). Les protocoles de l'EPA précisent les modalités de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons (Cf. Figure 6).

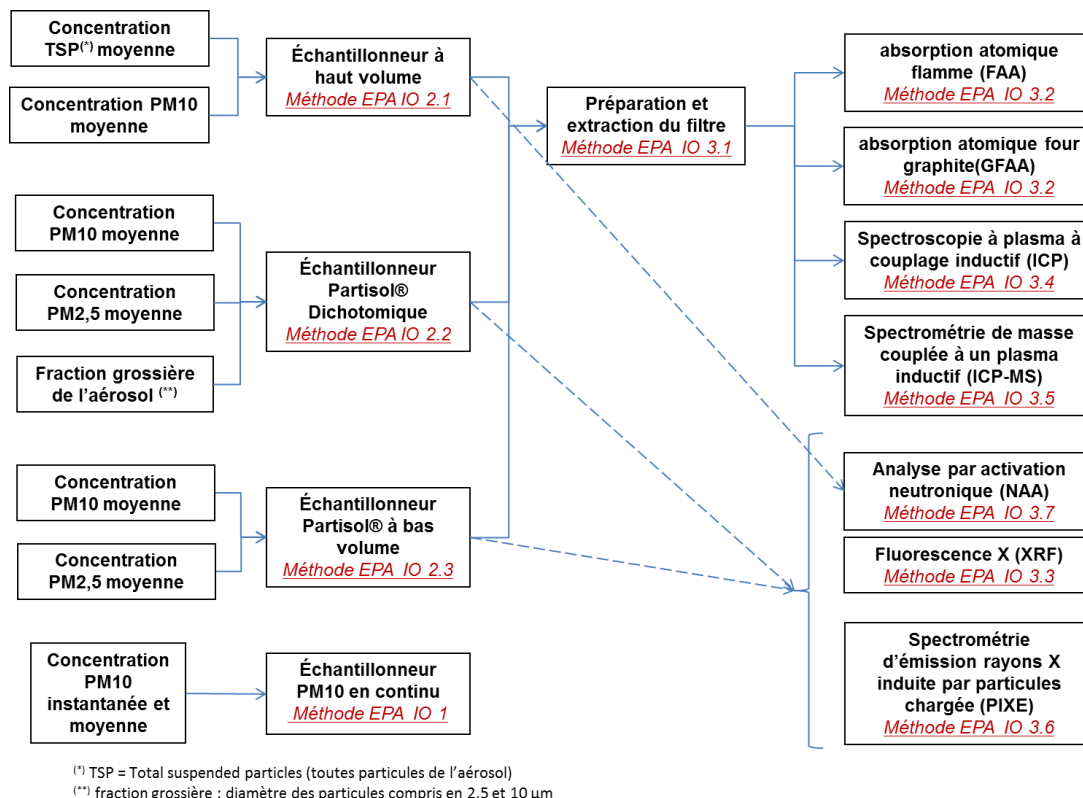


Figure 6 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA

Les limites de détection relatives à ces méthodes pour la détermination de l'arsenic sont mentionnées dans le tableau suivant.

Tableau 28 : limites de détection pour l'analyse de l'arsenic des méthodes décrites par l'EPA

Méthode d'analyse	Protocoles	limite de détection (ng.m ⁻³)	Remarques
FAA	EPA IO3.2	NR	-
GFAA	EPA IO3.2		
ICP	EPA IO3.4	5,5	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24h (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 20 mL.
ICP-MS	EPA IO3.5	0,30	Débit d'échantillonnage de 1,13 m ³ .min ⁻¹ pendant 24h (V=1627,2 m ³); facteur de 9 pour analyse partielle du filtre; minéralisation : 40 mL.
NAA	EPA IO3.7	0,09	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
XRF	EPA IO3.3	0,24	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
		2,44	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Nucléole® 37 mm, débit : 0,1 m ³ .h ⁻¹ .
PIXE	EPA IO3.6	5,42	Echantillonnage dichotomique, pendant 24h, filtre Téflon® 37 mm, débit : 0,9 m ³ .h ⁻¹ .
NR : non renseigné			

3.6 Conclusions et recommandations

L'évaluation des méthodes de mesure de « l'acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic » dans l'air des lieux de travail a été scindée en trois évaluations distinctes au regard de la forme des composés arséniés concernés à savoir :

- l'arsenic (total) et ses sels non volatils (soit l'arsenic particulaire),
- l'As et l'As₂O₃, conjointement,
- l'AsH₃ (composé gazeux) seul ou conjointement avec l'arsenic et le trioxyde de diarsenic.

Les recommandations qui suivent portent donc sur ces trois évaluations, toujours de manière distinctes.

Arsenic (total) et ses sels non volatils :

Six méthodes de mesure de l'arsenic total dans l'air des lieux de travail ont été évaluées :

- méthode 1 : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par ICP–AES
- méthode 2a : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par ICP–MS
- méthode 3 : prélèvement actif sur filtre, analyse par spectrométrie de fluorescence X
- méthode 4a : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)
- méthode 5a : prélèvement actif sur filtres, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine
- méthode 7 : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA-F)

La méthode 3 (analyse par spectrométrie de fluorescence X) a été classée en catégorie 3 en raison notamment d'un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable et d'une méthode d'analyse ne permettant pas de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

Les méthodes 4a, 5a et 7 ont été classées catégorie 3(*) pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison :

- d'un dispositif de prélèvement non évalué au regard de la fraction inhalable et d'une méthode d'analyse partiellement validée, notamment une capacité de rétention validée sur 2h (méthode 4a) ;
- de l'absence de critères essentiels de validation, notamment les incertitudes et le taux de récupération (méthodes 5a et 7).

La méthode 1, décrite par 3 protocoles INRS MétroPol, 6 protocoles NIOSH et deux normes (NF X 43-275 et NF ISO 15202 déclinée en trois parties), présente des données de validation complètes obtenues par dopages de supports, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation. Elle a été classée en catégorie 2, malgré une méthode d'analyse répondant aux principales exigences de la norme NF EN 482, en raison de dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction inhalable.

La méthode 2a, décrite par 2 protocoles (OSHA 1006, IRSST 394) et une norme (ISO 30011) présente des données de validation complètes obtenues par dopage sur de nombreux supports de collecte mais également par mise en solution d'échantillon certifié solide (poussières urbaines). Cette méthode a été classée en catégorie 2, malgré une méthode d'analyse parfaitement validée et répondant aux exigences de la norme NF EN 482, en raison de dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction inhalable.

Les méthodes 1 (analyse par ICP-OES) et 2a (analyse par ICP-MS) sont donc recommandées pour le prélèvement et l'analyse de l'arsenic (total) et ses sels non volatils.

Tableau 29 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'arsenic particulaire et ses sels non volatils (en As total) dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Classement ^(a)		
							prélèvement	analyse	méthode globale
1	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	NF ISO 15202-1, -2 et -3	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC, capsules	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	Différents mélanges d'acides	ICP- AES	(**)	1B	2
		NIOSH 7300	Membrane MCE ou PVC	CFC avec prise en compte du dépôt dur les parois			2		
		NIOSH 7301							
		NIOSH 7302	Membrane MCE						
		NIOSH 7303							
		INRS MétroPol M124							
		NIOSH 7304	Membrane PVC						
		INRS MétroPol M122	Fibres de quartz						
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						
NIOSH 7306	Membrane MCE	CFC + capsule interne							
2a	Prélèvement sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP-MS	OSHA 1006	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt dur les parois	Différents mélanges d'acides	ICP-MS	2	1A	2
		IRSST 394		CFC + capsule interne					

^(a) classement pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b)

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

As et As₂O₃

Trois méthodes de mesure conjointes de l'arsenic et du trioxyde de diarsenic (en As total) dans l'air des lieux de travail ont été évaluées :

- la méthode 2b : prélèvement actif sur filtre + backup pad imprégné, minéralisation et extraction acide, puis analyse par ICP–MS
- la méthode 4b : prélèvement actif sur filtre imprégné, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)
- la méthode 5b : prélèvement actif sur filtres imprégnés, minéralisation acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures

Les méthodes 2b et 4b ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, en raison de dispositifs de prélèvement non conformes vis-à-vis de la fraction inhalable et d'une méthode d'analyse indicative du fait de données de validation partielles. Ces méthodes devraient pouvoir être mises en œuvre avec un dispositif de prélèvement recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable et utilisable avec des filtres imprégnés tels que l'IOM, le GSP 3,5, le 7-hole ou le Button, sous réserve de validation.

La méthode 5b (spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures) décrite dans deux protocoles (INSHT MTA/MA-035/A96 et MétroPol M-283) et une norme (ISO 11041:1996) a été classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. En effet, bien que la méthode d'analyse présente des données de validation complètes au travers de la norme et du protocole INSHT, obtenues par dopage à l'aide de solution en considérant un volume d'air de 960 L et qu'elle réponde à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable n'est pas précisé. Les dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction inhalable, utilisables avec des filtres imprégnés, et compatibles avec le volume d'air de 960 L, à savoir l'IOM, le GSP, le 7-hole et le Button, pourraient être mis en œuvre sous réserve d'une validation.

La méthode 5b est donc recommandée pour le prélèvement et l'analyse de l'arsenic et de l'As₂O₃, à condition d'utiliser un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable compatible avec un filtre imprégné comme l'IOM, le 7-hole, le GSP 3,5 ou le Button.

Tableau 30 : Méthodes recommandées pour la mesure conjointe de l'As et As₂O₃ dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Classement ^(a)		
							prélèvement	analyse	Méthode globale
5b	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures	ISO 11041:1996	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI NaBH ₄	SAA avec prod. d'hydrures	(**)	1B	2 ^(b)
		INSHT MTA/MA- 035/A96	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃						
^(a) classement pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. ^(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b) ^(b) Prélèvement à réaliser avec un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (Cf. Anses 2020b), utilisable avec des filtres imprégnés, et compatibles avec un volume d'air de 960 L									

AsH₃ (arsine) :

Deux méthodes de mesure de l'arsine (en As total) dans l'air des lieux de travail ont été évaluées, l'une permettant le prélèvement de l'arsine (méthode 4c), et l'autre le prélèvement conjoint de l'arsine, d'arsenic et de trioxyde de diarsenic (méthode 6) :

- méthode 4c : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET).
- méthode 6 : prélèvement conjoint d'arsine, d'arsenic et de trioxyde de diarsenic sur filtres imprégnés, minéralisation acide et analyse par ICP – AES.

La méthode 6 a été classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en raison d'un dispositif de prélèvement non conforme vis-à-vis de la fraction inhalable et de l'absence de certaines données essentielles de validation comme les données d'incertitude.

La méthode 4c décrite par un protocole (NIOSH 6001) présente des données validation partielles. Elle permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h avec un volume d'air de 10 L. Cependant, les taux de récupération et de désorption ont été déterminés sur une gamme de concentration supérieure au domaine et les interférences d'échantillonnage ainsi que les taux de récupération après stockage ne sont pas renseignés. La méthode de mesure 4c est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h lorsque seule l'arsine est prélevée.

La méthode 4c, soit un prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption acide et analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET), est donc recommandée pour le prélèvement et l'analyse de l'arsine.

Tableau 31 : Méthode recommandée pour la mesure de AsH₃ (en As total) dans l'air des lieux de travail

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Classement pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
4c	Prélèvement sur tube adsorbant Désorption acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	NIOSH 6001	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	-	HNO ₃ et reprise HNO ₃ et sel de nickel	SAA-AET	2

3.7 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 –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) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 avril 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).

INERIS 2006 - Arsenic et ses dérivés inorganiques, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS –DRC-01-25590-00DF258. 78 p.

INERIS 2008 – INERIS, 2008. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Arsenic et composés inorganiques : Panorama des principaux émetteurs, 61 p. (<http://rsde.ineris.fr/>)

INERIS 2010 – - Arsenic et ses dérivés inorganiques, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS- DRC-09-103112-11453A. Version N°4 – 2010. 124p.

INRS, 2006. Arsenic et composés minéraux. Fiche toxicologique FT 192

INRS 2016 – Fiche toxicologique FT n°89 – Trioxyde de diarsenic (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_89, accédé en mars 2020)

Lewis et al. / Journal of the Air & Waste, Management Association 62 (2012) 2–17 - DOI: 10.1080/10473289.2011.608620

Molénat, N., Holeman, M., Pinel, R., 2000. L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformations. L'actualité chimique, 6, pp. 12-23.

Perdrix, E. Spéciation des particules atmosphériques. Etude n°4, Ecole des Mines de Douai, Département De Chimie et Environnement, Décembre 2000, p 1-33 (https://www.lcsqa.org/system/files/Etude4_0.pdf, accédé le 04/05/2020)

Sanchez-Rodas et al., Analytica Chimica Acta 898 (2015) 1e18 - .doi./10.1016/j.aca.2015.09.043

Spini G., Profumo A., Riolo C., Dalla Stella C., Zecca E. (1994) Speciation of arsenic in the atmosphere. Toxicological and Environmental Chemistry, 1994, vol. 46, pp.81-95.

Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2018, mis à jour mars 2020)

DGUV Information 213-503 Method 04 - Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen Verbindungen - Verfahren 04. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Juli 2014, Berlin, 24p. (<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/165>, accédé le 18/09/2018).

IFA 6195 - Arbeitsmappe Kennzahl: 6195 : Arsen und seine Verbindungen Lieferung: 01/2014 - IV/14. IFA (2014). 3p.

IFA 6195 - Messverfahren für Gefahrstoffe - Arsen und seine Verbindungen (Atomabsorptionsspektrometrie-Graphitrohrtechnik) – 6195 09.11.2020/Pi. 19p (transmis lors de la phase de consultation publique, à paraître)

INSHT MTA/MA-035/A96 (1996) - Determinación de arsénico, de sus compuestos en forma particulada y de vapores de trióxido de arsénico en aire - Método de generación de hidruros / Espectrofotometría de absorción atómica – 1996 – 13p. (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_035_A96.pdf/3c16566c-b8b4-4fd1-853c-86f4ae471e8ehttp://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_022_A91.pdf, accédé le 21/18/03/2019)

INRS MétroPol M-283 (2016). Arsenic et Trioxyde de di-arsenic. (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_283-1/FicheMetropol-METROPOL_283.pdf, accédé le 18/03/2019).

INRS MétroPol M-134 (2016). Arsenic-arsine-phosphine-stibine. (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_134-1/FicheMetropol-METROPOL_134.pdf, accédé le 18/03/2019)

INRS MétroPol M-120 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_120-1/FicheMetropol-METROPOL_120.pdf, accédé en mars 2020)

INRS MétroPol M-121 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_121-1/FicheMetropol-METROPOL_121.pdf, accédé en mars 2020)

INRS MétroPol M-122 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et analyse par spectrométrie d'émission à plasma (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_122-1/FicheMetropol-METROPOL_122.pdf, accédé en mars 2020)

INRS MétroPol M-124 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et analyse par spectrométrie d'émission à plasma (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_124-1/FicheMetropol-METROPOL_124.pdf, accédé en mars 2020)

INRS MétroPol M-125 (2016) - Métaux et métalloïdes - prélèvement en mode Actif sur cassette avec AccuCap® et analyse par spectrométrie d'émission à plasma, http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_125-1/FicheMetropol-METROPOL_125.pdf, accédé en mars 2020)

ISO 11041 (1996). Air des lieux de travail — Dosage de l'arsenic particulaire, des composés particuliers de l'arsenic et des vapeurs de trioxyde d'arsenic — Méthode par production d'hydrures et spectrométrie d'absorption atomique.

NF ENV 13005 Août 1999. Annulée le 12/04/2014 Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure.

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

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

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

NF ISO 21832 : Avril 2020 – Air des lieux de travail - Métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air - Exigences relatives à l'évaluation des procédures de mesure

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

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

NIOSH 6001 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Arsenic. Method 6001, Issue 2 dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6001.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7300 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Method 7300, issue 3: dated 15 March 2003 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7301 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) Method 7301, issue 3 dated 15 March 2003 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7301.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7302 (2014), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Elements by ICP (Microwave Digestion) Method 7302, issue 1 dated 21 July 2014 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7303 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Elements by ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion), Method 7303, issue 1 dated 15 March 2003 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7303.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7304 (2014), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Elements by ICP (Microwave Digestion) Method 7304, issue 1 dated 25 May 2014 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf><http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7306 (2015), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Elements by Cellulosic Internal Capsule Sampler, Method 7306, issue 1 dated 10 September 2015 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7306.pdf><http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7900 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Arsenic and compounds, as As (except AsH₃ and As₂O₃), Method 7900, issue 2 dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7900.pdf>, accédé le 15/10/2018)

NIOSH 7901 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Arsenic trioxide, as As, Method 7901, issue 2 dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7901.pdf>, accédé le 15/10/2018)

HSE MDHS 91/2– Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – Metals and metalloids in air by X-ray fluorescence spectrometry – february 2015 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs91-2.pdf>, accédé le 15/10/2018)

OSHA 1006 - OSHA Sampling and analytical methods – Arsenic, Cadmium, Cobalt, Copper, Lead, and Nickel (Open Vessel Microwave Digestion/ICP-MS Analysis) - Method 1006, January 2005 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1006/1006.pdf>, accédé le 15/10/2018)

IRSST MA 394 - Méthode analytique. Détermination de la concentration des métaux dans l'air par ICP-MS – Prélèvement effectué sur filtre encapsulé digérable : Solu-Sert™. 7p (<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-394.pdf?v=2018-07-26>, accédé le 18/03/2019).

4 Conclusions et recommandations globales

MOCA

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour la MOCA indique qu'aucune des trois méthodes de mesure recensées n'est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71¹³ devrait permettre de mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation.

Acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic

Concernant l'arsenic total et ses sels non volatils, 2 méthodes de mesure classées en catégorie 2 sont recommandées pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Concernant la mesure de l'arsenic et de As_2O_3 , une méthode de mesure, classée en catégorie 2 est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Concernant l'arsine, une méthode de mesure classée en catégorie 2 est recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées pour l'ensemble de ces substances.

Tableau 32 : Méthodes de mesure recommandées

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						
MOCA	101-77-9	Aucune méthode recommandée			L'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71 (extraction solvant, dérivation HFAA, analyse GC/ECD) devrait permettre de mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation		
Arsenic arsenic particulaire et ses sels non volatils (en As total)	-	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC, capsules	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	NF ISO 15202-1, -2 et - 3	2	Prélèvement : Les dispositifs de prélèvement sont indicatifs de la fraction inhalable et donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction conventionnelle. Analyse : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B.
			Membrane MCE ou PVC	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	NIOSH 7300		
					NIOSH 7301		
			Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	NIOSH 7302		
					NIOSH 7303		
			Membrane PVC	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	INRS MétroPol M124		
					NIOSH 7304		
Fibres de quartz	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	INRS MétroPol M122					
Membrane MCE	CFC + capsule interne	NIOSH 7306					

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						
	-	Prélèvement sur filtre Minéralisation acide Analyse par ICP-MS	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	OSHA 1006	2	<p><u>Prélèvement</u> : Les dispositifs de prélèvement sont indicatifs de la fraction inhalable et donc classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à cette fraction conventionnelle.</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse, dans les conditions du protocole OSHA 1006, est classée en catégorie 1A pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.</p>
				CFC + capsule interne	IRSST 394		
As, As ₂ O ₃ (en As total)	-	Prélèvement actif sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	ISO 11041:1996	2	<p><u>Prélèvement</u> :</p> <p>En l'absence d'information complémentaire, le dispositif de prélèvement recommandé dans ces deux protocoles n'est pas classé et il convient de choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b), utilisable avec des filtres imprégnés et compatible avec un volume d'air de 960 L (comme l'IOM, le 7-hole, le GSP 3,5 ou le Button).</p> <p><u>Analyse</u> : La méthode d'analyse est classée en catégorie 1B, sous réserve de prélever 960 L d'air.</p>
			Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃		INSHT MTA/MA-035/A96		

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					
AsH ₃ (en As total)	-	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption acide Analyse par SAA – AET	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	NIOSH 6001	2	La méthode est classée en catégorie 2 en raison d'une détermination du taux de récupération et de désorption moyen réalisée par dopage sur une gamme de concentration supérieure à 0,1-2*VLEP-8h. Les interférences d'échantillonnage ne sont pas renseignées. Les données de conservation sont documentées mais les taux de récupération après stockage ne sont pas précisés.
<i>En gras : protocoles présentant les données de validation les plus complètes</i>						

ANNEXES

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail

Annexe 1.1 : Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés de H₂SO₄ - Extraction solvant - Analyse par GC/FID ou ECD

Tableau 33 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - MOCA

Méthode n°1 – Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ - Extraction solvant - Analyse par GC/FID ou ECD		OSHA 71	DGUV Information 213-538 (BGI 505-38)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	2 filtres 37 mm en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique. Filtres Gelman de type A/E insérés dans une cassette 3 pièces. Les filtres sont imprégnés de 0,5 mL d'une solution d'acide sulfurique 0,26N, Les filtres sont séchés 1h au four à 100°C.	filtre en fibres de verre imprégné d'une solution acide sulfurique à 0,5 mol/L. Filtres ensuite séchés dans un dessiccateur
	Débit	débit recommandé de 1 L.min ⁻¹	70L.h ⁻¹
	Volume	volume recommandé de 100 L	140 L
	Durée	100 min	120 min
Analyse	Préparation échantillon	les filtres sont insérés dans un vial contenant 2mL d'eau déionisée. Ajouter 1 mL de NaOH (0,5N) et 2 mL de toluène. Remuer les vials pendant 10 min. Laisser les deux couches se séparer et transférer 50 µL de la couche de toluène dans un vial contenant 2 mL de toluène. Ajouter 25 µL d'anhydride heptafluorobutyrique HFAA. Remuer pendant 10 s. Attendre 10 min pour la formation des dérivés. Ajouter 1 mL de tampon pour détruire l'excès de HFAA et pour extraire l'acide heptafluorobutyrique formé. Remuer 10s. Après séparation des couches, analyser la couche supérieure (toluène)	filtre extrait avec de l'acide sulfurique. Alcanisation de l'extrait en ajoutant une solution d'hydroxyde de potassium (0,5 mol/L pH>9). L'amine libérée est extraite avec 4 mL de dichlorométhane
	Technique d'analyse	GC - ECD	GC - FID
	Paramètres analytiques	colonne capable de séparer les dérivés des amines, le solvant et les interférents. 15m x 0,32mm i,d SPB-5 fused silica. Supelco.	température injection : 280°C. colonne 25m x 0,32 mm. Silicone rubber SE 52.

Tableau 34: Données de validation de la méthode 1 - MOCA

Méthode n°1 – Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ - Extraction solvant - Analyse par GC/FID ou ECD	OSHA 71	DGUV Information 213-538 (BGI 505-38)
Domaine de validation	uniquement réponse de l'appareil testée pour des quantités de MOCA égales à 10,9, 21,8 et 43,6 µg (soit 109, 218 et 436 µg.m ⁻³ pour un prélèvement de 100 L)	LQ = 0,04 mg.m ⁻³ . Aucune indication sur concentration maximale.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	injections liquides de 21,8 µg MOCA sur 6 filtres- extraction liquide et analyses - efficacité d'extraction de 95,7 %. Pour vérifier stabilité, les échantillons ont été réanalysés 24h après. efficacité de 93,5%.	> 90%
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	essai de rétention réalisé en déposant 21,8µg de MOCA. Passage de 100 L d'air à 76% HR. Un filtre imprégné d'acide sulfurique sans MOCA est également inséré dans chaque cassette en position 2. On retrouve 101,5% de MOCA sur le 1er filtre. Quantité MOCA inférieure à LD sur deuxième filtre. Pas d'essai réel de prélèvement dans atmosphère contrôlée.	nd
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	linéarité vérifiée de 3,95 à 395 µg (soit 1,8 à 198 mg.m ⁻³ prélèvement de 2L).	linéarité vérifiée jusqu'à 0,18 mg.mL ⁻¹ de MOCA soit 0,019 mg
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	préparation de 36 échantillons en déposant 21,8 µg de MOCA sur filtres (correspondant à 0,218 mg.m ⁻³ pour 100L). Passage de 100 L d'air sur les filtres. 6 filtres ont été analysés de suite puis 15 ont été stockés au réfrigérateur à 0°C et 15 à température ambiante. 3 filtres stockés réfrigérateur et 3 filtres stockés température ambiante ont ensuite été analysés à 3, 5, 8, 12 et 15 jours. Les résultats sont très satisfaisants pour les 2 modes de stockage jusqu'à 15 jours (99,2 à 104,6 %)	nd

Conditions environnementales		essais réalisés avec air à 76% HR et température ambiante.	nd
Sélectivité / Interférences		tout composé pouvant réagir avec l'acide sulfurique est un interférent potentiel	nd
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	précision déterminée à partir des essais de validation des conditions de stockage. Calcul SEE et ajout d'une erreur 5% pour la pompe de prélèvement. +- 11,3%	exactitude : +-6% pour une concentration de 0,5 mg.m ⁻³
	Limite de détection	limite de détection analytique de 5,5 ng	limite de détection analytique : 11 ng
	Limite de quantification	limite de quantification de 44 ng soit 440 ng.m ⁻³ pour un volume de prélèvement de 100 litres	0,04 mg.m ⁻³ pour 140 L
Informations complémentaires			

Annexe 1.2 : Méthode 2 : Prélèvement actif au travers de 1 à 3 barboteurs en série contenant H₂SO₄ - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID
Tableau 35 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - MOCA

Méthode n°2 – Prélèvement actif au travers de 1 à 3 barboteurs en série contenant H ₂ SO ₄ - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID		Bloom 1984	DGUV Information 213-538 (BGI 505-38)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	1 barboteur contenant 15 mL d'une solution de 0,05M d'acide sulfurique. En présence d'aérosols, installer un filtre en fibres de verre en sortie de barboteur	3 barboteurs en série contenant 15 mL d'une solution acide sulfurique à 0,05 mol.L ⁻¹
	Débit	70L.h ⁻¹	70 L.h ⁻¹
	Volume	140 L	140 L
	Durée	120 min	120 min
Analyse	Préparation échantillon	ajout d'acide sulfurique dans la solution du barboteur. Alcanisation de l'extrait en ajoutant une solution d'hydroxyde de potassium (0,5 M pH>9). L'amine libérée est extraite avec 4 mL de dichlorométhane pendant 5 min	ajout d'acide sulfurique dans les solutions des barboteurs. Alcanisation de l'extrait en ajoutant une solution d'hydroxyde de potassium (0,5 mol/L pH>9). L'amine libérée est extraite avec 4 mL de dichlorométhane
	Technique d'analyse	GC - FID ou GC-N-FID	GC - FID
	Paramètres analytiques	colonne 25m x 0,32mm phase SE 54	température injection : 280°C. colonne 25m x 0,32 mm. Silicone rubber SE 52.

Tableau 36: Données de validation de la méthode 2 - MOCA

Méthode n°2 – Prélèvement actif au travers de 1 à 3 barboteurs en série contenant H ₂ SO ₄ - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID		Bloom 1984	DGUV Information 213-538 (BGI 505-38)
Domaine de validation			LQ = 0,04 mg.m ⁻³ pour 140 L. Aucune indication sur concentration maximale.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		80 à 90% pour des concentrations de 0,08 à 1 mg.m ⁻³	80 à 90%
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		essais en ajoutant une solution de MOCA dans méthanol (20 µg pour N-FID et 200 µg pour FID). 100 L d'air ont traversés la solution dans le barboteur (70L.h ⁻¹).	nd
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		testée pour 0,5 à 20 mg MOCA pour 10 mL de dichlorométhane pour N-FID et pour 3 à 140 µg MOCA pour 10 mL de dichlorométhane pour FID)	linéarité vérifiée jusqu'à 0,18 mg.mL ⁻¹ de MOCA soit 0,019 mg
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		solutions pouvant être conservées pendant 7 jours dans un endroit frais et sombre	nd
Conditions environnementales		nd	nd
Sélectivité / Interférences		interférence avec o-dianisidine peut être évitée en appliquant programme de température	nd
Spéciation			
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	standard deviation : 5,3% pour N-FID et 4,6 % pour FID. Mean variation de 11,8 pour N-FID et 10,4% pour FID	exactitude : +-6% pour une concentration de 0,5 mg.m ⁻³
	Limite de détection	0,004 mg.m ⁻³ pour 140 L soit 0,56 µg si N-FID et 0,08 mg.m ⁻³ soit 11,2 µg si FID	limite de détection analytique 11 ng
	Limite de quantification	3 * LD donc 1,7 µg si N-FID et 33,6 µg si FID	0,04 mg.m ⁻³ pour 140 L
Informations complémentaires			

**Annexe 1.3: Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégnés de H₂SO₄ –
Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV.**

Tableau 37 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - MOCA

Méthode n°3 - Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ – Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV		HSE MDHS 75/2
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Filtre en fibres de verre imprégné d'acide sulfurique. IOM ou dispositif de prélèvement équivalent
	Débit	2 L.min ⁻¹
	Volume	200 L maximum
	Durée	100 min maximum. Nécessité de multiplier les prélèvements successifs pour couvrir 8h.
Analyse	Préparation échantillon	extraction du filtre avec 2 mL de solution de NaOH dans méthanol
	Technique d'analyse	HPLC/UV
	Paramètres analytiques	Colonne : Dimensions:100 mm x 4.5 mm ID conditionnement : S3 ODS2 température °C 20 °C phase mobile 60:40 méthanol:tampon Flux : 0.8 ml.min ⁻¹ Détecteur UV : 242 nm

Tableau 38: Données de validation de la méthode 3 - MOCA

Méthode n°3 - Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ – Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV		HSE MDHS 75/2
Domaine de validation		50 à 5500 µg.m ⁻³ pour 10L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Procédure de calibration et de détermination de droite d'étalonnage décrite.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		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		NR
Sélectivité / Interférences		Les interférences des isocyanates sont mentionnées dans le cas de l'analyse de MDA.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	L'incertitude globale est inférieure à 25% selon NF EN 482 (pas de détail sur la détermination).
	Limite de détection	4 µg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevés.
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		-

Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'arsenic et ses sels inorganiques, As₂O₃ et AsH₃ dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : Méthode 1 : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP – AES)

Tableau 39 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 - As

Paramètres descriptifs		Méthode 1 : ICP -AES
		<i>NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303,7304, 7306, NF ISO 15202, INRS MétroPol M122, M-124, M 125, NF X 43-275</i>
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	filtre en fibres de quartz (ISO 15202, INRS MétroPol M122, NF X 43-275)
		filtre en esters de cellulose (NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, ISO 15202, INRS MétroPol M124, NF X 43-275)
		PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304, NF X 43-275) capsules MCE (NIOSH 7306, MétroPol M125)
	Débit	1-4 L.min ⁻¹ (NIOSH) non précisé (ISO 15202)
		2 L.min ⁻¹ (INRS MétroPol)
Volume	de 5 à 2 000 L pour la majorité des protocoles du NIOSH sauf NIOSH 7303 (de 8 à 5 000 000 L) NIOSH 7306 (de 32 à 2 000 L).	
	non précisé (ISO 15202). 960 L (INRS MétroPol)	
Durée	Non précisée (il est néanmoins précisé que le chargement du support ne doit pas dépasser 2 mg pour les protocoles NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, 7304 et 5 mg pour NIOSH 7306. 8h (INRS MétroPol)	
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ HClO ₄ / plaque chauffante / Vol final 25 ml (NIOSH 7300) HNO ₃ et HCl / plaque chauffante / Vol final 25 ml (NIOSH 7301) HNO ₃ / micro-ondes / Vol final 25 ml (NIOSH 7302) HNO ₃ et HCl / bloc chauffant / Vol final 25 ml (NIOSH 7303) HNO ₃ / micro-ondes / Vol final 50 ml (NIOSH 7304) NIOSH 7306 □ 7300, 7301, 7302 ou 7303 Mise en solution (ISO 15202) : HNO ₃ +HCl plaque HF+HNO ₃ Ultrasons H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque HClO ₄ +HNO ₃ plaque HNO ₃ ± HF μ-ondes HClO ₄ puis HF+HNO ₃ Ultrasons (INRS MétroPol M 124 et M125) H ₂ O ± HF ou HF+HNO ₃ Ultrasons (INRS MétroPol M122)
		Technique d'analyse
	Paramètres analytiques	Longueur d'onde : 193,606 nm axial (ISO), 189 nm (INRS MétroPol M-122, NIOSH 7300 en axial, 7301, 7306), 193,8 nm (7302, 7304), non précisé (7303).

Tableau 40: Données de validation de la méthode n°1 - As

Données de validation		Méthode 1 : ICP -AES	
		NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303,7304, 7306, NF ISO 15202, INRS MétroPol M122, M-124, M 125, NF X 43-275	
Domaine de validation		7300 7301 (MCE) 3,2 - 13,4 µg/filtre 7300 7301 (PVC) 3,2 - 13,2 µg/filtre 7302 7,8 – 781 µg/filtre 7303 0,8 – 52083 µg/filtre 7304 15,6 - 1 562 µg/filtre 7306 5,2 - 41,8 µg/filtre ISO 15202 10 – 200 µg.m ⁻³ INRS MétroPol m122 : 2,63 – 263 µg/filtre	
Coefficient désorption		NA	
Taux de récupération		Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. Les dopages ont été effectués avec des gammes de concentrations en As qui varient selon chaque protocole. NIOSH 7300 (MCE) 94,9 – 93,9% NIOSH 7301 (MCE) 97,6 – 95,1 % NIOSH 7300 (PVC) 100,7- 96,9 %	NIOSH 7301 (PVC) 78,2 – 80,2 % NIOSH 7302 101 – 107 % NIOSH 7303 90-110 % NIOSH 7304 115,05 – 105,17 % NIOSH 7306 99,4 à 102 % INRS MétroPol M122 : 80 à 95%
Capacité de piégeage		NA	
Linéarité de réponse du détecteur		NA	
Conservation stockage		NA	
Conditions environnementales		Éviter les pertes de poussières durant le transport. Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire	
Sélectivité		Oui	
Spéciation		Spécifique pour l'As ne distingue pas les composés	
VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	<p>NIOSH 7300, 7301 : non précisé (np)</p> <p>NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-ondes), deux types de supports sont distingués :</p> <ul style="list-style-type: none"> - membranes en MCE : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur 2,5 à 750 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) -0,2249, 0,554 % et ± 23,4 %, respectivement. - membranes en PVC : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur 5,025 µg/filtre (à 1500 µg/filtre (n= 5 ou 6 sans précision des concentrations) : 0,063 , 0,0461% et ± 14,3% <p>NIOSH 7303 : np mais mentionne que la méthode est validée pour une charge allant jusqu'à au moins 0,05 g de matériau brut (bulk material) avec des taux de recouvrement compris entre 90 et 110 % .</p> <p>NIOSH 7306 : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur la plage de 5 à 40,1 µg/ech : 0,0141, 0,052 % et ± 10,7% respectivement (essai interlaboratoire, n=23).</p> <p>ISO 15202 « la procédure de mesurage dans son ensemble est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 »</p> <p>INRS MétroPol M122 : écart-type de répétabilité déterminé par 10 mesures d'un étalon dans la matrice fibres de quartz (concentration de la solution : 1,5 mg.mL⁻¹ soit 0,024 mg.m⁻³ pour 960 L d'air prélevé et Vextraction = 15 mL) : 2,1%</p>	

Données de validation		Méthode 1 : ICP -AES
	Limite de détection	<p>Les LD sont soit données dans les protocoles ou recalculées à partir des LQ :</p> <p>NIOSH 7300 7301 (MCE) 0,14 µg/filtre NIOSH 7300 7301 (PVC) 0,14 µg/filtre NIOSH 7302 1 µg/filtre NIOSH 7303 0,225 µg/filtre NIOSH 7304 2 µg/filtre NIOSH 7306 0,099 µg/filtre ISO 15202-3 (avec des membranes en esters de cellulose / chauffage micro-ondes décrite dans l'annexe G) 0,475 µg/filtre INRS MétroPol M122 : 0,001 mg.m⁻³ (pour 480 L d'air prélevé et un volume de minéralisation de 5 mL)</p>
	Limite de quantification	<p>NIOSH : Cf LD INRS MétroPol M122 : 0,004 mg.m⁻³ (pour 480 L d'air prélevé et un volume de minéralisation de 5 mL)</p>

Annexe 2.2 : Méthode 2 : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS)

Tableau 41 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 - As

Paramètres descriptifs		Méthode 2 : ICP - MS
		OSHA 1006, IRSST MA-394, NF ISO 30011
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø <ul style="list-style-type: none"> - membranes en esters de cellulose (OSHA 1006), - capsule en esters de cellulose (IRSST MA-394) - membranes esters de cellulose, fibres de quartz, PVC et PTFE (ISO 30011 qui se réfère à la norme 15202-1)
	Débit	2L/min (ISO, OSHA)
		1.5L/min (IRSST)
	Volume	180 L (IRSST), 480 L (OSHA) 60 à 960 L (ISO 30011)
Durée	30 à 480 min (ISO)	
	120 min (IRSST) 240 min (OSHA)	
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃ (IRSST) HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl et un chauffage micro-ondes (OSHA) ISO 30011 (Mise en solution identique à ISO 15202) : HNO ₃ +HCl plaque HF+HNO ₃ Ultrasons H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque HClO ₄ +HNO ₃ plaque (-> non conseillé car chlorures) HNO ₃ ± HF μ-ondes
	Technique d'analyse	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICPMS)
	Paramètres analytiques	Isotope : ⁷⁵ As (un seul isotope stable)

Tableau 42: Données de validation de la méthode n°2 - As

Données de validation		Méthode : ICP - MS
<i>OSHA 1006, IRSST MA-394, NF ISO 30011</i>		
Domaine de validation	<ul style="list-style-type: none"> - IRSST : entre 0,28 $\mu\text{g.m}^{-3}$ à 17 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 180 L d'air prélevé, ce qui couvre 0,03 à 1,7 fois la VLEP-8h. - OSHA : 1 à 21 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (V = 480 L) soit 0,1 à 2 fois la VLEP-8h - norme ISO 30011 : non précisé 	
Coefficient désorption	NA	
Taux récupération	<ul style="list-style-type: none"> - IRSST MA-394 précise que le taux de récupération est de 97,3% sans plus d'information. - OSHA : <ul style="list-style-type: none"> ✓ Membrane MCE dopées à 0,15, 0,5, 2,5, 5 et 10 μg (n=6 pour chaque niveau de concentration) : 97,6 % toute charge confondue (avec une minéralisation $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ et un chauffage micro-ondes et un taux variant de 90,1 à 101 % selon les concentrations). Le taux de recouvrement par minéralisation $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ et chauffage par plaque est peu satisfaisant avec un rendement moyen de 11,2 % (et pour des concentrations de dopage allant de 2,5 à 10 μg). ✓ Efficacité de rétention à 5 μg d'As soluble + aspiration d'air humide 80 % humidité pdt 5 h à 2 L.min^{-1} (concentration équivalente de 8,3 mg.m^{-3} : 99,0 %, ✓ Taux de récupération du PAD (backup) avec 5 μg d'As : 101 %, ✓ Taux de recouvrement des membranes MCE utilisées pour essuyer les parois dopées avec 5 μg d'As : 103 %, ✓ La digestion du CRM 1648 (en plaque chauffante et micro-ondes) comportant 11,7 μg d'As (n=6) : 105 %. 	
Capacité de piégeage	NA	
Linéarité de réponse du détecteur	<ul style="list-style-type: none"> - OSHA : La linéarité sur la gamme d'étalonnage est donnée pour une gamme allant de de 0,1 à 10 μg ; la limite haute a été testée à 1000 μg avec une erreur standard de 0,083. 	
Conservation stockage	<ul style="list-style-type: none"> - OSHA : La conservation a été testée par dopage des filtres avec As_2O_3 en solution (19,82 μg d'arsenic) et en cassettes (passage d'un flux d'air : 4h à 2L.min^{-1}, HR = 80% et T = 22,2°C), puis stockage à température ambiante et analyse après 0, 3, 7, 10, 14, 17 jours. Les taux de recouvrement varient de 92,9 à 104% - IRSST MA-394 : le protocole mentionne que les échantillons sont stables à température ambiante et que la durée maximale de conservation n'a pas été déterminée. 	
Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussières durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire	
Sélectivité	Pas d'interférences isobariques mais interférences polyatomiques avec par exemple $^{75}\text{As} = ^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ si utilisation d'acides chlorhydrique ou perchlorique □ Équations correction d'interférences et cellules de réaction et/ou collision	
Spéciation	Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés	
VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	<ul style="list-style-type: none"> - IRSST : Incertitude analytique (CVa) : 3.0 %, précision (Fidélité) : 2.7% (réplicabilité) et 3.5 % (répétabilité) ; justesse : 97.2 % ; récupération : 97.3 % (n= ?) - OSHA : Incertitude type composée relative (standard error estimate) : ± 5.75 %, Incertitude globale élargie (precision) : $\pm 11,3\%$ - ISO 30011 : précise que la méthode s'est avérée conforme aux exigences relatives à l'incertitude spécifiées dans l'EN 482 en comparaison avec la Threshold Limit Value (TLV) établies par l'ACGIH, à savoir une TWA de 0,01 mg.m^{-3} pour l'arsenic et ses composés inorganiques. Ainsi la méthode répond aux exigences en matière d'incertitude élargie sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.
	Limite de détection	<ul style="list-style-type: none"> - OSHA 0,049 μg / filtre soit 0,102 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 480 L. - IRSST : 0,056 $\mu\text{g.L}^{-1}$ soit 5,6 ng/filtre (volume de digestion de 10mL et une dilution au 1/10 soit 0,031 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 180 L d'air prélevé - ISO : mentionne plusieurs limites de détection issues de plusieurs références, dont l'OSHA 1006 : 0,0074 à 0,38 $\mu\text{g.L}^{-1}$.
	Limite de quantification	<ul style="list-style-type: none"> - OSHA : 0,16 $\mu\text{g}/\text{filtre}$ soit 0,33 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 480 L d'air prélevé. - IRSST : 0,19 $\mu\text{g.L}^{-1}$ soit 19 ng/filtre (volume de digestion de 10mL et dilution au 1/10) soit 0,11 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 180 L.

Annexe 2.3 : Méthode 3 : Prélèvement sur filtre - Analyse par spectrométrie fluorescence X

Tableau 43 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 - As

Paramètres descriptifs		Méthode 3 : SFX
		HSE MDHS 91/2
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Membrane MCE Préleveur de la fraction inhalable (non précisé) Les filtres de 25 mm de diamètre sont préférables, car l'ensemble du filtre peut être exposé au faisceau de rayons X.
	Débit	Fonction du préleveur et de la concentration en aérosol. La charge d'un filtre de 25 mm de diamètre ne doit pas dépasser 0,5 mg, et celle d'un filtre de 37 mm 1 mg.
	Volume	Fonction du préleveur et de la durée
	Durée	8h
Analyse	Préparation échantillon	Aucune Le support de prélèvement doit être adapté à l'analyse par SFX Eventuellement selon les caractéristiques de l'appareillage Placer l'échantillon entre deux films MYLAR (cuve liquide)
	Technique d'analyse	Spectrométrie de fluorescence X (SFX)
	Paramètres analytiques	Lignes : K α ; puissance du tube : 100 kV, 25 mA ; Détecteur : compteur de débit temps

Tableau 44 : Données de validation de la méthode n°3 - As

Données de validation		Méthode 3 : SFX
		HSE MDHS 91/2
Domaine de validation		0,01 à 0,05 mg.m ⁻³ et 0,05 à 0,2 mg.m ⁻³ pour 240 L d'air prélevé
Coefficient désorption		NA
Taux de récupération		NA
Capacité de piégeage		NA
Linéarité de réponse du détecteur		Non indiqué
Conservation stockage		Non indiqué
Conditions environnementales		NA
Sélectivité		Pas de problème à l'intérieur des spécifications de masse et de granulométrie
Spéciation		Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés
VLEP- 8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude globale : 32% de 0,01 à 0,05 mg.m ⁻³ 25,8% de 0,05 à 0,2 mg/m ³ Pour minimiser le biais analytique à moins de 10%, la granulométrie des particules prélevées doit être, inférieure à 2,5 μ m
	Limite de détection	0,3 μ g
	Limite de quantification	1 μ g

Annexe 2.4 : Méthode 4 : spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)
Tableau 45 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 - As

Paramètres descriptifs		Méthode 4 : SAA - AET
		DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195, NIOSH 7901, NIOSH 6001, INRS MétroPol M120, NF X 43-275
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Membrane MCE + GSP 10 ou Filtre en fibres de quartz imprégné de carbonate de césium + CFC (DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195) Membrane MCE imprégnée de Na ₂ CO ₃ + CFC (NIOSH 7901) Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire) (NIOSH 6001) Filtre en fibres de quartz + CFC (INRS MétroPol m120, NF X 43-275) Membrane MCE ou PVC + CFC (NF X 43-275)
	Débit	10 L.min ⁻¹ (DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195) - NIOSH 7901, INRS MétroPol m120, NF X 43-275 : 2 L. min ⁻¹ - NIOSH 6001 : 0,01-0,2 L.min ⁻¹
	Volume	(DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 1200 L - NIOSH 7901 : 400 L - NIOSH 6001 : 10 L - INRS MétroPol M120, NF X 43-275 : 960 L
	Durée	DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 120 min NIOSH 7901 : 200 min NIOSH 6001 : 44 min INRS MétroPol M120, NF X 43-275 : 8h
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ /HCl sous reflux / Vol final 20 µl (DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195) NIOSH 7901 : HNO ₃ puis H ₂ O ₂ à chaud / vol final 10 ml / injection 25 µl NIOSH 6001 : tubes désorbés par HNO ₃ – bain à ultrasons - centrifugation INRS MétroPol M120 : Soit extraction des composés solubles dans l'eau, suivie ou non d'une attaque fluonitrique pour la détermination des éléments insolubles. Soit mise en solution de l'aérosol et des filtres par un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique (3 volumes + 2 volumes), avec ou sans jaugeage de la solution pour la recherche des éléments totaux.
	Technique d'analyse	spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique / four graphite (SAA-AET)
	Paramètres analytiques	DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195, NIOSH 7901 : longueur d'onde utilisée est 193,7 nm - Effet Zeeman corrigé – ajout Ni ²⁺ modificateur de matrice Les interférences H ₂ et D ₂ sont corrigées dans le protocole NIOSH 6001. INRS MétroPol M120 : Pas d'informations spécifiques pour le dosage d'As

Tableau 46 : Données de validation de la méthode n°4 - As

Données de validation	Méthode 4 : SAA - AET
	DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 (2014 + mise à jour à paraître), NIOSH 7901, NIOSH 6001
Domaine de validation	- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 2 – 40 µg/filtre - NIOSH 7901 : 0,268-12,8 µg/filtre - NIOSH 6001 : 0,90 à 3,88 µg As / tube - IFA 6195 (mise à jour à paraître) : 0,2, 1 et 2 µg/filtre
Coefficient désorption	NA
Taux de récupération	- NIOSH 6001 : efficacité de désorption 90-100 % pour la gamme 0,9 – 3,88 µg/tube sur charbon actif lot 105 - 10 L d'air prélevé débit : 0,227 L.min ⁻¹ / 90 % pour la gamme 14,4 – 144,2 µg/tube As sur charbon actif lot 106- 15 L d'air prélevé débit : 0,875 L.min ⁻¹ Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. - Les dopages ont été effectués avec des gammes de concentrations en As qui varient selon chaque protocole. DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 – 103 % de As et 98% d'As pour As ₂ O ₃ IFA 6195 (mise à jour à paraître) : 69 à 112% lors de l'analyse de filtres dopés avec des solides d'oxydes d'arsenic, d'iodure d'arsenic et de matériaux de référence (BAM D129-3 et BAM D187-1) soit des masses de 0,2, 1 et 2 µg d'As/ filtre pour chaque solide déposé. - NIOSH 7901 : 95% As pour filtre traité au Na ₂ CO ₃ . - -1
Capacité de piégeage	- NIOSH 6001 : 21,1 mg d'arsenic pour 240 min
Linéarité de réponse du détecteur	- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : La linéarité sur la gamme d'étalonnage (soit 0 à 200 µg.L ⁻¹) est vérifiée IFA 6195 (mise à jour à paraître) : La linéarité sur la gamme d'étalonnage (soit 0 à 25 µg.L ⁻¹) est vérifiée - NIOSH 7901 et 6001 pas d'indications
Conservation stockage	- conservation des échantillons inférieure à 1 mois - DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 - IFA 6195 (mise à jour à paraître) : temps de conservation préconisés variables selon les concentrations d'arsenic en solution : <ul style="list-style-type: none"> • Pour une solution de 100 à 0,1 µg.L⁻¹ (soit 1,6 à 0,0016 µg.m⁻³) : 2 jours. • Pour une solution de 1000 à 100 µg.L⁻¹ (soit 16 à 1,6 µg.m⁻³) : 14 jours. • Pour une solution de 10000 à 1000 µg.L⁻¹ (soit 160 à 16 µg.m⁻³) : 30 jours. - NIOSH 7901 : pas d'indications - NIOSH 6001 : stabilité des échantillons au moins 6 jours à 25°C
Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussières durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire IFA 6195 (mise à jour à paraître) : pour HR > à 50 % (sans indication sur la température) utiliser des filtres doubles en fibre de quartz comme support d'échantillonnage sans données de validation disponibles pour ces nouvelles conditions d'échantillonnage
Sélectivité	Oui
Spéciation	Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés Permet de prélever As et As ₂ O ₃ Arsine ciblée dans le protocole NIOSH 6001

VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	<p>- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : L'incertitude de l'analyse est évaluée à 10,3%. L'incertitude élargie est de 26,14% est calculée pour une concentration de validation à 1,67 $\mu\text{g.m}^{-3}$.</p> <p>IFA 6195 (mise à jour à paraître) : L'incertitude de la méthode (déterminée par dopage des supports avec des solides) est calculée par propagation d'erreurs de toutes les étapes de mesures, d'échantillonnage et transport ou conservation des échantillons. L'incertitude de l'analyse est évaluée à 11, 2,4 et 1,9 % pour des concentrations de validation respectives de 0,17, 0,83 et 1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les incertitudes élargies de 32,7, 16,6 et 14,8% sont calculée pour des concentrations de validation à 0,17, 0,83 et 1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$.</p> <p>- NIOSH 7901 : Incertitude élargie (accuracy) $\pm 11,9\%$ (déterminée par dopage des supports). Le biais (bias) -0,55%, et fidélité globale (global precision) 7,5%.</p> <p>- NIOSH 6001 : La fidélité globale, le biais et l'incertitude élargie ont été évaluées sur la gamme de concentration en As : 0,09-0,4 mg.m^{-3} ($V = 10 \text{ L}$, débit compris entre 0,01 et 0,2 L.min^{-1}) respectivement à 8,7%, - 6,13% et $\pm 23,2\%$. Le protocole rapporte également que sur la gamme 0,001-0,01 mg.m^{-3} (15 min à un débit de 0,875 mL.min^{-1}) le biais est de -11%.</p>
	Limite de détection	<p>- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : LQ</p> <p>- NIOSH 7901 : 0,06 $\mu\text{g}/\text{filtre}$</p> <p>- NIOSH 6001 : voir LQ</p>
	Limite de quantification	<p>- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 0,25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 1 200 L d'air prélevé ($< 0,1 * \text{VLEP-8h}$), soit 0,3 $\mu\text{g}/\text{filtre}$</p> <p>IFA 6195 (mise à jour à paraître) : 0,031 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 1 200 L d'air prélevé</p> <p>- NIOSH 7901 : 0,2 $\mu\text{g}/\text{filtre}$</p> <p>- NIOSH 6001 : 9,6 ng As/ tube</p>

Annexe 2.5 : Méthode 5 : spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures ou production d'arsine

Tableau 47 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – As

Paramètres descriptifs		Méthode 5 : SAA avec production d'hydrure ou AsH ₃
		<i>NIOSH 7900, INRS MétroPol M-283, INSHT MTA/MA-035/A96, ISO 11041:1996</i>
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	- NIOSH 7900 : Membrane MCE + CFC - MétroPol M-283 : Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol + CFC - INSHT MTA/MA-035/A96 : Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃ - ISO 11041:1996 : Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃
	Débit	- NIOSH 7900 : de 1 à 3 L.min ⁻¹ . - MétroPol M-283 : - INSHT MTA/MA-035/A96 : 2 L.min ⁻¹ - ISO 11041:1996 : 2 L.min ⁻¹
	Volume	- NIOSH 7900 : 200 et 30 L - MétroPol M-283 : - INSHT MTA/MA-035/A96 : 960L - ISO 11041:1996 : 960 L
	Durée	- NIOSH 7900 : non indiqué - MétroPol M-283 : - INSHT MTA/MA-035/A96 : 8h - ISO 11041:1996 : 8h
Analyse	Préparation échantillon	- NIOSH 7900 : HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ / vol final 25 mL - MétroPol M-283 : H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI, NaBH ₄ / vol final 10 mL - INSHT MTA/MA-035/A96 : HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI, NaBH ₄ / vol final 10 mL - ISO 11041:1996 : Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃ / vol final 10 mL
	Technique d'analyse	spectrométrie d'absorption atomique (SAA) avec production d'hydrures (arsine)
	Paramètres analytiques	Deux systèmes de production d'hydrures peuvent être utilisés, soit en flux continu, soit avec injection de flux pour analyse. Les informations sont données dans la norme ISO 11041, et le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 pour les deux systèmes. Les longueurs d'onde pouvant être utilisées sont 193,7 nm et 197,2 nm. Le choix de l'une ou l'autre est indiqué lorsque nécessaire.

Tableau 48 : Données de validation de la méthode n°5 – As

Données de validation		Méthode 5 : SAA avec production d'hydrure ou AsH ₃
		<i>NIOSH 7900, INRS MétroPol M-283, INSHT MTA/MA-035/A96, ISO 11041:1996</i>
VLEP-8h	Domaine de validation	- NIOSH 7900, MétroPol M-283 et INSHT MTA/MA-035/A96 : non disponibles - ISO 11041:1996 : : 5 – 100 µg/filtre
	Coefficient désorption	NA
	Taux récupération	- NIOSH 7900 et MétroPol M-283 : non disponibles Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. Les dopages ont été effectués avec des gammes de concentrations en As qui varient selon le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 et la norme ISO 11041:1996 Les résultats sont donnés en fonction du système de production d'hydrures i.e. en flux continu ou en injection. Flux continu : 100,7 % pour la gamme 5-100 µg d'As / filtre et 98,8 % pour la gamme 0,5 – 10 µg d'As/ filtre -- pour un aliquote de 0,1 mL (ISO 11041) ou 1 mL (INSHT MTA/MA-035/A96). Injection de flux pour analyse : 99,3 % pour 5-100 µg d'As / filtre , 102,7 % pour 0,5 – 10 µg d'As/ filtre et 97,9% pour 20 ng - 60 ng/filtre (INSHT MTA/MA-035/A96)
	Capacité de piégeage	NA
	Linéarité de réponse du détecteur	Ni la norme ISO 11041, ni le protocole INSHT MTA/MA-035/A96 ne donnent le domaine de linéarité du détecteur. Toutefois, il est à noter que la raie de l'arsenic à 193,7 nm est deux fois plus sensible que celle à 197,2 nm, mais la norme ISO 11041 précise que cette dernière présente un domaine de linéarité plus étendu.
	Conservation stockage	D'après la norme ISO 11041, les solutions préparées peuvent être conservées pendant une durée maximale d'une semaine. - MétroPol M-283 : 4 mois Pas d'indications pour les protocoles NIOSH 7900 et INSHT MTA/MA-035/A96
	Conditions environnementales	Éviter les pertes de poussières durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire
	Sélectivité	Oui
	Spéciation	Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés Permet de prélever As et As ₂ O ₃
	Estimation de l'incertitude élargie	- NIOSH 7900 et MétroPol M-283 : non évaluée - La norme ISO 11041 et le protocole INSHT mentionnent que la méthode ne présente pas de biais spécifique et que l'incertitude globale de la méthode telle que définie dans la norme EN 482 (en prenant en compte une variabilité du débit de prélèvement de 5%) est dans les limites de spécification de 30%.
	Limite de détection	- protocole INSHT MTA/MA-035/A96 et la norme ISO 11041:1996 : : voir LQ - NIOSH 7900 et MétroPol M-283 : non évaluée
	Limite de quantification	- protocole INSHT MTA/MA-035/A96 et la norme ISO 11041:1996 : 5 ng/filtre - NIOSH 7900 et MétroPol M-283 : non évaluée

Annexe 2.6 : Méthode 6 : Prélèvement sur filtres imprégnés - Minéralisation acide - Analyse par ICP – AES

Tableau 49 : Paramètres descriptifs de la méthode n°6 – As

Paramètres descriptifs		Méthode 6 : ICP- AES
		INRS MétroPol M134
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	CFC - Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol (As et As ₂ O ₃) + filtre en fibres de quartz imprégné AgNO ₃ (AsH ₃)
	Débit	1 L.min ⁻¹ .
	Volume	480 L
	Durée	8h
Analyse	Préparation échantillon	traitement du filtre arsine par HNO ₃
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'émission à plasma
	Paramètres analytiques	Choisir pour As la longueur d'onde appropriée (non renseignée) Déterminer les paramètres du plasma selon instructions constructeur Déterminer les coefficients de correction interéléments si interférences pendant l'étalonnage – procédure non renseignée Vérifier les interférences dans la littérature

Tableau 50 : Données de validation de la méthode n°6 – As

Données de validation		Méthode 6 : ICP- AES
		INRS MétroPol M134
Domaine de validation		données non disponibles
Coefficient désorption		NA
Taux de récupération		taux de récupération de AsH ₃ sur filtre imprégné est de 98% (±1,5%) – la quantité maximale retenue sur les filtres AgNO ₃ est supérieure à 400 µg
Capacité de piégeage		NA
Linéarité de réponse du détecteur		Non renseigné
Conservation stockage		Filtres imprégnés de AgNO ₃ à l'abri de la lumière
Conditions environnementales		NA
Sélectivité		Oui
Spéciation		Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés Permet de prélever As, As ₂ O ₃ et AsH ₃
VLEP- 8h	Estimation de l'incertitude élargie	données non renseignées
	Limite de détection	données non renseignées
	Limite de quantification	données non renseignées

Annexe 2.7 : Méthode 7 : Méthode 7 : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par SAA-F

Tableau 51 : Paramètres descriptifs de la méthode n°7 – As

Paramètres descriptifs		Méthode 7 : SAA-F
		<i>INRS MétroPol M121, NF X 43-275</i>
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	CFC avec : Filtre fibres de quartz (INRS MétroPol M121) Filtre en fibres de quartz membrane MCE ou PVC (NF X 43-275)
	Débit	2 L.min ⁻¹ .
	Volume	960 L
	Durée	8h
Analyse	Préparation échantillon	Soit extraction des composés solubles dans l'eau, suivie ou non d'une attaque fluonitrique pour la détermination des éléments insolubles. Soit mise en solution de l'aérosol et des filtres par un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique (3 volumes + 2 volumes), avec ou sans jaugeage de la solution pour la recherche des éléments totaux.
	Technique d'analyse	spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA-F)
	Paramètres analytiques	régler le spectrophotomètre à l'aide d'une solution présentant une absorbance d'environ 0,2 Pas de précisions spécifiques pour le dosage d'As.

Tableau 52 : Données de validation de la méthode n°7 – As

Données de validation		Méthode 7 : SAA-F
		<i>INRS MétroPol M121, NF X 43-275</i>
Domaine de validation		données non disponibles
Coefficient désorption		NA
Taux de récupération		données non disponibles
Capacité de piégeage		données non disponibles
Linéarité de réponse du détecteur		données non disponibles
Conservation stockage		données non disponibles
Conditions environnementales		NA
Sélectivité		Oui
Spéciation		Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés
VLEP- 8h	Estimation de l'incertitude élargie	données non renseignées
	Limite de détection	données non renseignées
	Limite de quantification	données non renseignées

Annexe 3 : Spéciation des particules atmosphériques

Extrait du document « RÉSUMÉ de l'étude n° 4 du rapport d'activités 2000 » de l'école des mines de Douai, étude suivie par : Esperanza PERDRIX

https://www.lcsqa.org/system/files/Etude4_0.pdf (consulté le 20/08/2019)

« 4.4.1 Le schéma de spéciation de Spini et al. (1994) »

Il existe un schéma de spéciation des espèces d'arsenic les plus courantes dans l'air ambiant, mis au point par Spini et al. (1994). Il permet de quantifier les proportions respectives d'arsenic particulaire et gazeux, d'As(III), d'As(V), d'As élémentaire, d'arsenic organique (MMA, DMA) et d'arsine. Dans ce schéma, l'air est d'abord filtré sur deux membranes en acétate (ou nitrate) de cellulose, montées en parallèle, pour retenir les espèces particulaires (l'une des membranes sert à déterminer les espèces particulaires inorganiques, l'autre les espèces particulaires organiques). Puis l'air filtré est envoyé dans deux barboteurs successifs :

- l'un, contenant une solution basique d'hydroxyde de sodium NaOH 0,4%, pour retenir les espèces volatiles (liquide, vapeur, gaz) excepté l'hydrure;
- l'autre, contenant une solution oxydante de permanganate de potassium KMnO_4 0,3%, pour retenir l'hydrure sous forme d'arséniate.

- Pour caractériser **les espèces particulaires inorganiques**, les poussières collectées pour la membrane cellulosique sont soumises à deux extractions successives :
 - l'une avec une solution basique de soude NaOH 2% et de carbonate de sodium Na_2CO_3 3% (nécessaire pour solubiliser l'arséniate de calcium), pour extraire les espèces de valence +3 et +5;
 - l'autre avec de l'acide nitrique (HNO_3) pour solubiliser l'arsenic élémentaire. Un premier échantillon de la solution basique à base de NaOH/ Na_2CO_3 sert à analyser quantitativement l'As(+III) par voltamétrie à impulsion différentielle (DPV). Par ajout d'acide chlorhydrique concentré et de disulfite de sodium, on provoque dans un second échantillon la réduction de l'As(+V) en As(+III), que l'on dose par la même méthode. La différence entre les deux résultats permet d'obtenir la concentration d'As(+V). Quant à la solution d'acide nitrique, l'arsenic élémentaire qu'elle contient est dosé par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (GFAAS).
- Pour caractériser **les espèces particulaires organiques**, les poussières collectées par filtration sont mises en contact avec NaOH 0,4%. Les espèces d'arsenic +3 et +5 (dont MMA, DMA) sont mises en solution tandis que l'arsenic élémentaire et l'arséniate de calcium restent sur le filtre. Après ajout d'acide citrique jusqu'à obtention d'un pH 4, on peut doser le MMA et le DMA en solution par voltamétrie à impulsion différentielle (DPV).
- Pour caractériser **les espèces volatiles autres que l'arsine**, on procède à l'analyse d'As(+III) sur un échantillon de la solution de soude par DPV et à l'analyse de MMA et DMA sur un autre échantillon de la même solution par la même technique.
- L'analyse de **l'arsine**, piégée dans la solution de permanganate sous forme d'arséniate, se fait par GFAAS.

Séparation Gaz/Particules			
Traitement des gaz		Traitement des particules	
<i>Extractants</i>	<i>Espèces visées</i>	<i>Extractants</i>	<i>Espèces visées</i>
Soude NaOH 0,4%	Espèces volatiles (sauf hydrure)	Attaque alcaline par NaOH/Na ₂ CO ₃	As(+III) et As(+V)
Permanganate de potassium KMnO ₄ 0,3%	AsH ₃	Attaque acide par l'acide nitrique HNO ₃	As métal

Tableau 8 – Schéma de spéciation de l'arsenic de Spini et al. (1994).

De nombreux interférents, provoquant des vagues polarographiques aux mêmes potentiels électriques que les espèces d'arsenic, existent. Spini et al. (1994) proposent différentes variantes de leur procédure si leur présence est suspectée.

4.4.2. Le schéma de spéciation simplifié de Talebi (1999)

Talebi (1999) a testé un schéma de spéciation simplifié, permettant de quantifier l'As(III) et l'As(V) particulaires, sur des particules prélevées dans l'air ambiant de la ville d'Isfahan en Iran (sur le site de l'université). Les particules ont été prélevées au moyen d'un high-volume sampler HVS, à un débit de 1 mL/min pendant 12h, sur un filtre en fibres de quartz. Après digestion de la matière particulaire par un mélange d'acides sulfurique et nitrique 1:2 (v/v) à 90°C pendant 1h, l'arsenic total en solution est déterminé par spectrométrie d'absorption atomique avec génération d'hydrures (HG-AAS), pour réduire les espèces d'arsenic en arsine. L'analyse de l'As(III) se fait suivant la même procédure, mis à part l'ajout d'un tampon acétique pour maintenir le pH à 5 et la désaération de la solution par barbotage d'azote. La quantité d'As(V) est calculée par différence entre l'arsenic total et l'As(III).

4.4.3. La spéciation des arsines (Pantsar-Kallio et Korpela, 2000)

La spéciation des arsines (arsine, MMA, DMA, TMA), espèces volatiles d'arsenic très toxiques, peut être effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). La durée de l'analyse est d'environ 2 minutes. Les limites de détection sont inférieures à 200 pg. »

References :

- Spini G., Profumo A., Riolo C., Dalla Stella C., Zecca E. (1994) *Speciation of arsenic in the atmosphere. Toxicological and Environmental Chemistry*, 1994, vol. 46, pp.81-95.
- Talebi S.M. (1999), "Speciation of arsenic in airborne particulate matter", *Fresenius Environmental Bulletin*, 1999, n°8, pp. 059-064.
- Pantsar-Kallio M. and Korpela A. (2000), "Analysis of gaseous arsenic species and stability studies of arsine and trimethylarsine by gas chromatography-mass spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 410, pp. 65-70."

Annexe 4 : Consultation publique

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 09/10/2020 au 25/11/2020.

Les personnes ou organismes suivants ont fait parvenir leurs commentaires lors de la phase de consultation :

- IFA - Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung (Institut pour la sécurité au travail de l'assurance légale allemande contre les accidents)



anses

CONNAÎTRE, ÉVALUER, PROTÉGER

AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE
de l'alimentation, de l'environnement et du travail

14 rue Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex
Tél : 01 42 76 40 40
www.anses.fr — @Anses_fr