

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure de six substances listées par la directive européenne (UE) 2017/2398

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Décembre 2019 - Édition scientifique

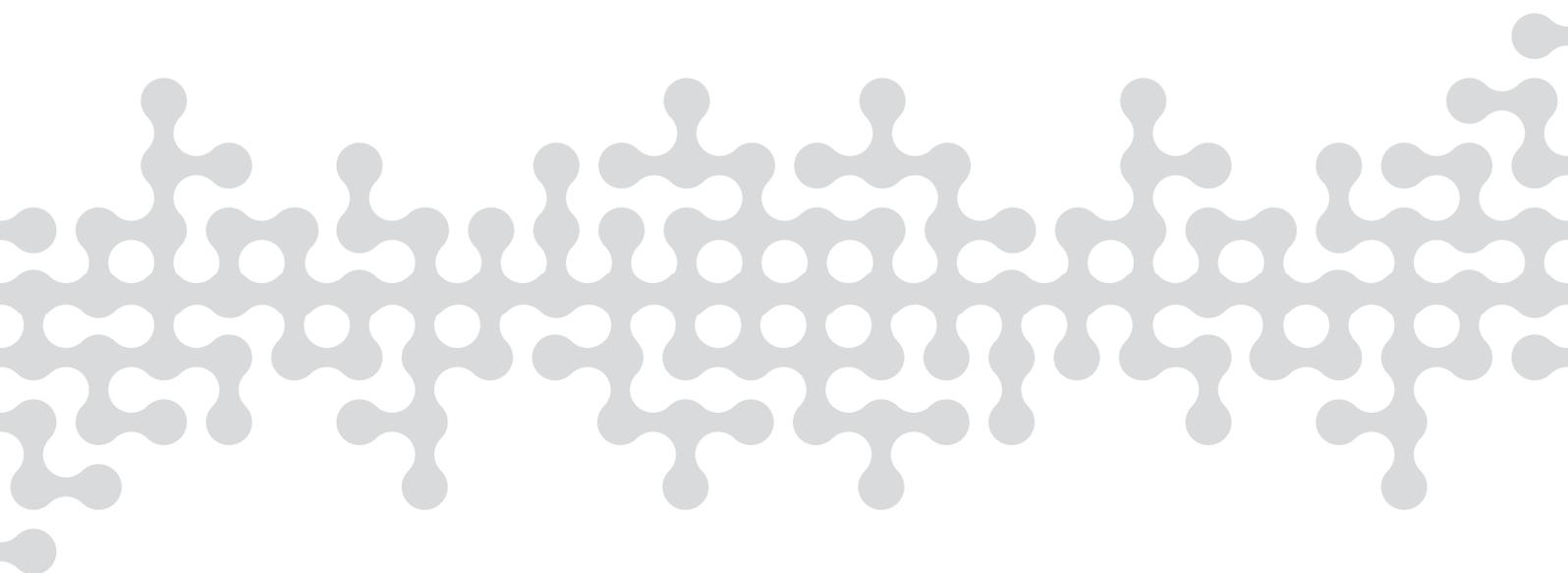


Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

Évaluation des méthodes de mesure dans l'air
des lieux de travail de six substances listées
par la directive européenne (UE) 2017/2398

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Décembre 2019 - Édition scientifique



Le directeur général

Maisons-Alfort, le 13 décembre 2019

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 6 substances listées en annexe de la directive (UE) n° 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L. 1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

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

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

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

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

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

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)

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement et du Conseil du 12 décembre 2017, modifiant la directive 2004/37/CE établit notamment une liste de valeurs limites d'exposition professionnelle européennes contraignantes pour 11 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes³.

Parmi ces 11 agents, 4 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. Il s'agit du chrome hexavalent et de ses composés (Anses, 2010), des fibres céramiques réfractaires (Afsset, 2009), du 1,3-butadiène (Anses, 2011) et de l'acrylamide (Anses, 2011). 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 :

- 1,2-époxyéthane (ou oxyde d'éthylène) (VLEP-8h de 1ppm soit 1,8 mg.m⁻³),
- 1,2-époxypropane (VLEP-8h de 1 ppm soit 2,4 mg.m⁻³),
- 2-nitropropane (VLEP-8h de 5 ppm soit 18 mg.m⁻³),
- o-toluidine (VLEP-8h de 0,1 ppm soit 0,5 mg.m⁻³),
- hydrazine (VLEP-8h de 0,01 ppm soit 0,013 mg.m⁻³)
- bromoéthylène (VLEP-8h de 1 ppm soit 4,4 mg.m⁻³).

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

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

L'expertise relève du domaine de compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR, mandature 2017-2020). L'Anses a confié l'expertise au groupe de travail « Métrologie » (mandature 2017-2020).

Les travaux ont été présentés au CES VSR tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques entre le 03/05/2018 et le 28/11/2019.

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport d'expertise collective intitulé « Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail de 6 substances listées par la directive européenne (UE) 2017/2398 » (novembre 2019).

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

Chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure a été soumis au CES VSR qui l'a commenté et validé. Le détail de l'adoption de chaque rapport d'évaluation des méthodes de mesure est présenté dans le tableau ci-après :

³ La directive 2004/37/CE établissait déjà des VLEP contraignantes pour les poussières de bois durs, le benzène et le chlorure de vinyle monomère. Les onze nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes pour lesquelles des VLEP européennes contraignantes sont introduites sont : la poussière de silice cristalline alvéolaire, l'oxyde d'éthylène, le 1,2-époxypropane, l'acrylamide, le 2-nitropropane, l'o-toluidine, l'hydrazine, le bromoéthylène, le 1,3-butadiène, les composés du chrome (VI), les fibres céramiques réfractaires.

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
bromoéthylène	593-60-2	17/05/2018	03/05/2018
2-nitropropane	79-46-9	26/03/2018	03/05/2018
hydrazine	302-01-2	16/10/2018	29/11/2018
1,2-époxypropane	75-56-9	03/12/2018	25/01/2019
o-toluidine	95-53-4	03/12/2018	25/01/2019
1,2-époxyéthane	75-21-8	16/05/2019	13/06/2019

Le rapport d'expertise final ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VSR le 13 juin 2019. Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 05/09/2019 au 30/09/2019. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 7 du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 28/11/2019.

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 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, 2017).

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

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

- catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

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

■ Conclusions et recommandations du CES VSR

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 6 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2017/2398 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que chacune des 6 substances dispose d'au moins une méthode de mesure classée en catégorie 1B.

Le 1,2-époxyéthane dispose également d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES VSR pour chacune des 6 substances.

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
bromoéthylène	593-60-2	Prélèvement actif sur tube charbon actif- Désorption solvant – Analyse GC/FID	Charbon actif (400/200) Désorption éthanol	NIOSH 1009 (1994)	1B	Le CES recommande la mesure du bromoéthylène par prélèvement sur un tube contenant du charbon actif à un débit de 50 mL.min ⁻¹ . Il est à noter que l'efficacité de prélèvement peut être affectée par la présence d'autres substances dans l'air et une coélution est possible avec le dibrome (Br ₂). Compte tenu de la toxicité du CS ₂ , la mise en œuvre de la méthode avec une désorption éthanol doit être privilégiée (protocole NIOSH 1009). Par ailleurs compte tenu des quantités à piéger, la capacité d'un tube 100/50 mg de charbon actif pourrait être suffisante et permettrait de réduire le volume d'éthanol utilisé pour la désorption.
			Charbon actif (100/50) Désorption CS ₂ + n-heptane	OSHA ORG-08 (1979)		
2-nitropropane	79-46-9	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support chromosorb 106 Désorption acétate d'éthyle	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994)	1B	Pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h sur chromosorb 106, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de 0,0125 L.min ⁻¹ . Concernant la résine XAD 4, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, il est nécessaire d'effectuer 2 prélèvements de 4h dans les conditions de débit de 0,1 L.min ⁻¹ Compte tenu de la toxicité du CS ₂ , la mise en œuvre de la méthode avec un support chromosorb 106 et une désorption acétate d'éthyle doit être privilégiée.
			Support XAD 4 Désorption CS ₂	OSHA 46 (1984)		
hydrazine	302-01-2	Prélèvement Actif sur filtre imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par LC-UV	Support 2 Filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique (Gelman 37 mm) Extraction : EDTA sel disodique Dérivation : Benzaldéhyde	OSHA ORG-108 (1997)	1B	Réalisation d'un prélèvement de 8h au débit de 1 L.min ⁻¹

Avis de l'Anses
Saisine n°2017-SA-0261

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS					
1,2-époxypropane	75-56-9	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support Anasorb 747 Désorption CS ₂	OSHA 88 (1991)	1B	Nécessité de réaliser un prélèvement de 8 heures à un débit de 10 mL.min ⁻¹ pour respecter le volume maximal recommandé de 5 litres. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS ₂) est classé reprotoxique de catégorie 2
		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Dérivation HBr Analyse par GC/ECD	Support charbon actif (400/200) Désorption Toluène/CS ₂ (99/1)	ZH 1-120-28E/2 (1994) BGI 505-28-02GC (1994)	1B	Compte tenu des contraintes en termes de débit et de volume de prélèvement à ne pas dépasser, il est nécessaire de recourir à deux prélèvements successifs de 4 heures à un débit maximal de 2,4 L.h ⁻¹ . Ces conditions permettent de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que les solvants de désorption (toluène et CS ₂) sont classés reprotoxiques de catégorie 2
o-toluidine	95-53-4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	Support 2 filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique Désorption Toluène Dérivation : HFAA (acide heptafluorobutyrique anhydride)	OSHA 73 (1988)	1B	Permet de prélever l'o-toluidine en phase mixte. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2

Avis de l'Anses
Saisine n°2017-SA-0261

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
1,2-époxyéthane	75-21-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Support Anasorb 747 imprégné HBr (100/50 mg, type SKC 226-178) Désorption : Acétonitrile/toluène	OSHA 1010 (2007)	1A	Compte tenu des éléments disponibles, il est recommandé de réaliser un échantillonnage sur une durée de 8 heures à un débit de 25 mLmin ⁻¹ . L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2
		Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Support badge SKC 575-005 Désorption : méthanol	SKC (2000)	1B	Concernant les autres badges (3M 3551 et Assay technology Chemdisk 555) pouvant être utilisés dans le cadre de cette méthode, la plupart des données de validation n'étant pas disponibles, il n'a pas été possible d'évaluer leur applicabilité au regard de la VLEP-8h.

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) 2017/2398, bromoéthylène, bromure de vinyle, 2-nitropropane, hydrazine, diamine, 1,2-époxypropane, oxyde de propylène, o-toluidine, 2-aminotoluène, 1,2-époxyéthane, oxyde d'éthylène, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel

Directive (UE) 2017/2398, bromoethylene, vinyl bromide, 2-nitropropane, hydrazine, diamine, 1,2-epoxypropane, propylene oxide, o-toluidine, 2-aminotoluene, 1,2-epoxyethane, ethylene oxide, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational environment

Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail de 6 substances listées par la directive européenne (UE) 2017/2398

**Saisine n°2017-SA-0261
Mission permanente VLEP**

RAPPORT d'expertise collective

CES « Valeurs sanitaires de référence »

Groupe de travail « Métrologie »

Novembre 2019

Mots clés

Bromoéthylène, bromure de vinyle, 2-nitropropane, hydrazine, diamine, 1,2-époxypropane, oxyde de propylène, o-toluidine, 2-aminotoluène, 1,2-époxyéthane, oxyde d'éthylène, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel

Bromoethylene, vinyl bromide, 2-nitropropane, hydrazine, diamine, 1,2-epoxypropane, propylene oxide, o-toluidine, 2-aminotoluene, 1,2-epoxyethane, ethylene oxide, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational environment

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.

GRUPE DE TRAVAIL « MÉTROLOGIE » (MANDAT 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 Aline BOUCHAIN – Responsable technique et QSE (ATMO Franche Comté) – Compétences : Qualité de l'air ambiant, métrologie, incertitude. (démission le 12/03/2019).

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. Steven VERPAELE – chef de département (Mensura ASBL) – Compétences : qualité de l'air des lieux de travail, hygiène industrielle, aérosols (Démission le 16/10/2017)

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

COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ « VALEURS SANITAIRES DE RÉFÉRENCE » (MANDAT 2017-2020)

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

- CES « valeurs sanitaires de référence » – Date : 28/11/2019

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

Mme Mounia EL-YAMANI – Responsable d'unité à Santé publique France (anciennement Institut de Veille sanitaire) – Compétences : biochimie, toxicologie - démission juin 2019

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 Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie à l'INRS – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE. Décédée en mars 2019.

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 - Coordinatrice d'expertise scientifique en évaluation des risques liés à l'air

Mme Amandine PAILLAT – Coordinatrice d'expertise scientifique en évaluation des risques liés à l'air

Contribution scientifique

Mme Marion KEIRSBULCK - Coordinatrice d'expertise scientifique en évaluation des risques liés à l'air – Anses

Mme Amandine PAILLAT – Coordinatrice d'expertise scientifique en évaluation des risques liés à l'air – Anses

Secrétariat administratif

Mme Sophie SADDOKI – assistante

Mme Séverine BOIX - assistante

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions	11
Sigles et abréviations	17
Liste des tableaux	18
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	22
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	24
1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	25
2 Bromoéthylène.....	26
2.1 Informations générales	26
2.1.1 Identification de la substance	26
2.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	26
2.1.3 Réglementation.....	27
2.1.4 Utilisations professionnelles.....	27
2.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	28
2.2.1 VLEP françaises	28
2.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398	28
2.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	28
2.3.1 Recensement des méthodes de mesure.....	28
2.3.2 Evaluation détaillée de la méthode de mesure dans l'air des lieux de travail	29
2.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	33
2.4 Conclusions et recommandations	33
2.5 Bibliographie	34
3 2-Nitropropane	35
3.1 Informations générales	35
3.1.1 Identification de la substance	35
3.1.2 Propriétés physico-chimiques.....	35
3.1.3 Réglementation.....	36
3.1.4 Utilisations professionnelles.....	36
3.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	37
3.2.1 VLEP françaises	37
3.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398	37
3.3 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	37
3.3.1 Recensement des méthodes de mesure.....	37
3.3.2 Evaluation détaillée de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail.....	38
3.3.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	45

3.4	Conclusions et recommandations	45
3.5	Bibliographie	46
4	Hydrazine	48
4.1	Informations générales	48
4.1.1	Identification de la substance	48
4.1.2	Propriétés physico-chimiques	48
4.1.3	Réglementation	49
4.1.4	Utilisations professionnelles.....	50
4.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	50
4.2.1	VLEP françaises	50
4.2.2	VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398	51
4.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	51
4.3.1	Recensement des méthodes de mesure	51
4.3.2	Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	52
4.3.2.1	Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant de terre de diatomée imprégné, désorption solvant, dérivation puis analyse par HPLC-UV	53
4.3.2.2	Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtres imprégnés, désorption solvant, dérivation puis analyse par LC-UV	55
4.3.2.3	Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné, désorption solvant, puis analyse par GC-MS	57
4.3.2.4	Méthode n°4 : Prélèvement actif à travers un barboteur, analyse par spectrophotométrie	59
4.4	Conclusions et recommandations	60
4.5	Bibliographie	61
5	1,2-Epoxypropane	63
5.1	Informations générales	63
5.1.1	Identification de la substance	63
5.1.2	Propriétés physico-chimiques	63
5.1.3	Réglementation	64
5.1.4	Utilisations professionnelles.....	65
5.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail	65
5.2.1	VLEP françaises	65
5.2.2	VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398	65
5.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	66
5.3.1	Recensement des méthodes de mesure	66
5.3.2	Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	68
5.3.2.1	Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant Analyse par GC/FID	69
5.3.2.2	Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant puis dérivation HBr - Analyse par GC/ECD	74
5.3.2.3	Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption solvant – analyse headspace/GC/(FID-MS).....	76
5.3.2.4	Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID	80
5.3.2.5	Méthode n°5 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – Désorption solvant – analyse GC/FID	83
5.3.2.6	Méthode n°6 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID	84
5.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	84
5.4	Conclusions et recommandations	85
5.5	Bibliographie	87

6	O-toluidine.....	90
6.1	Informations générales.....	90
6.1.1	Identification de la substance	90
6.1.2	Propriétés physico-chimiques.....	90
6.1.3	Réglementation.....	90
6.1.4	Utilisations professionnelles.....	91
6.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail.....	91
6.2.1	VLEP françaises	91
6.2.2	VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398	92
6.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	92
6.3.1	Recensement des méthodes de mesure.....	92
6.3.2	Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	93
6.3.2.1	Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC/FID, NPD ou thermoionique.....	95
6.3.2.2	Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant + filtre, désorption solvant, Analyse GC/FID.....	95
6.3.2.3	Méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre, désorption solvant, analyse GC/MS.....	96
6.3.2.4	Méthode n°4 Prélèvement actif sur filtre imprégné, désorption solvant + dérivation et Analyse par GC/ECD	97
6.3.2.5	Méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant puis dérivation, analyse GC/ECD	99
6.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	99
6.4	Conclusions et recommandations	99
6.5	Bibliographie	100
7	1,2-Epoxyéthane	102
7.1	Informations générales.....	102
7.1.1	Identification de la substance	102
7.1.2	Propriétés physico-chimiques.....	102
7.1.3	Réglementation.....	103
7.1.4	Utilisations professionnelles.....	104
7.2	Valeurs de références dans l'air des lieux de travail.....	104
7.2.1	VLEP françaises	104
7.2.2	VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398	105
7.3	Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur.....	105
7.3.1	Recensement des méthodes de mesure.....	105
7.3.2	Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....	108
7.3.2.1	Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/ECD	110
7.3.2.2	Méthode n° 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption solvant / Analyse par head space GC/FID ou MS.....	111
7.3.2.3	Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID.....	114
7.3.2.4	Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption/dérivation solvant / Analyse par GC/ECD	119
7.3.2.5	Méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr - Désorption solvant - Analyse par GC/FID ou GC/ECD	121
7.3.2.6	Méthode n° 6 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption/dérivation solvant, analyse GC/ECD	124
7.3.2.7	Méthode n°7 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/ECD	125
7.3.2.8	Méthode n°8 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID	125
7.3.2.9	Méthode n°9 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné, désorption solvant, dérivation, analyse par GC/ECD.....	126

7.3.2.10	Méthode n°10 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné, désorption solvant, analyse par GC/ECD	126
7.3.3	Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	129
7.4	Conclusions et recommandations	130
7.5	Bibliographie	131
8	Conclusions.....	135
ANNEXES		140
Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée de la méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail		141
Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail		143
Annexe 3 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail		148
Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail.....		157
Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'ortho-toluidine dans l'air des lieux de travail		171
Annexe 6 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail		175
Annexe 7 : Consultation publique.....		206
Annexe 8 : Suivi des actualisations du rapport.....		207

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 des substances listées en annexe de la directive (UE) 2017/2398

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) 2017/2398 du Parlement et du Conseil du 12 décembre 2017, modifiant la directive 2004/37/CE établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 11 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes³.

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

³ La directive 2004/37/CE) établissait déjà des VLEP contraignantes pour les poussières de bois durs, le benzène et le chlorure de vinyle monomère. Les onze nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes pour lesquelles des VLEP européennes contraignantes sont introduites sont : la poussière de silice cristalline alvéolaire, l'oxyde d'éthylène, le 1,2-époxypropane, l'acrylamide, le 2-nitropropane, l'o-toluidine, l'hydrazine, le bromoéthylène, le 1,3-butadiène, les composés du chrome (VI), les fibres céramiques réfractaires.

Parmi ces 11 agents, 4 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. Il s'agit du chrome hexavalent et de ses composés (Anses, 2010), des fibres céramiques réfractaires (Afsset, 2009), du 1,3-butadiène (Anses, 2011) et de l'acrylamide (Anses, 2011). 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 :

- 1,2-époxyéthane (ou oxyde d'éthylène) (VLEP-8h de 1ppm soit 1,8 mg.m⁻³),
- 1,2-époxypropane (VLEP-8h de 1 ppm soit 2,4 mg.m⁻³),
- 2-nitropropane (VLEP-8h de 5 ppm soit 18 mg.m⁻³),
- o-toluidine (VLEP-8h de 0,1 ppm soit 0,5 mg.m⁻³),
- hydrazine (VLEP-8h de 0,01 ppm soit 0,013 mg.m⁻³)
- bromoéthylène (VLEP-8h de 1 ppm soit 4,4 mg.m⁻³).

Organisation de l'expertise

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

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

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

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

Description de la méthode

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

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

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

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

- catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;

- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

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
bromoéthylène	593-60-2	17/05/2018	03/05/2018
2-nitropropane	79-46-9	26/03/2018	03/05/2018
hydrazine	302-01-2	16/10/2018	29/11/2018
1,2-époxypropane	75-56-9	03/12/2018	25/01/2019
o-toluidine	95-53-4	03/12/2018	25/01/2019
1,2-époxyéthane	75-21-8	16/05/2019	13/06/2019

Le rapport global ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptés par le CES VSR le 13/06/19.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 05/09/2019 au 30/09/2019. Les personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe 7. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 28/11/2019.

Résultat de l'expertise collective

Le comité d'experts spécialisé « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR) a adopté les travaux d'expertise collective ainsi que ses conclusions et recommandations, objets du présent rapport lors de sa séance du 28 novembre 2019 et a fait part de cette adoption à la direction générale de l'Anses.

Conclusions et recommandations de l'expertise collective

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 6 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2017/2398 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que chacune des 6 substances dispose d'au moins une méthode de mesure classée en catégorie 1B.

Le 1,2-époxyéthane dispose également d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A.

Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES VSR pour chacune des 6 substances.

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
bromoéthylène	593-60-2	Prélèvement actif sur tube charbon actif- Désorption solvant – Analyse GC/FID	Charbon actif (400/200) Désorption éthanol	NIOSH 1009 (1994)	1B	Le CES recommande la mesure du bromoéthylène par prélèvement sur un tube contenant du charbon actif à un débit de 50 mL.min ⁻¹ . Il est à noter que l'efficacité de prélèvement peut être affectée par la présence d'autres substances dans l'air et une coélution est possible avec le dibrome (Br ₂). Compte tenu de la toxicité du CS ₂ , la mise en œuvre de la méthode avec une désorption éthanol doit être privilégiée (protocole NIOSH 1009). Par ailleurs compte tenu des quantités à piéger, la capacité d'un tube 100/50 mg de charbon actif pourrait être suffisante et permettrait de réduire le volume d'éthanol utilisé pour la désorption.
			Charbon actif (100/50) Désorption CS ₂ + n-heptane	OSHA ORG-08 (1979)		
2-nitropropane	79-46-9	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support chromosorb 106 Désorption acétate d'éthyle	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994)	1B	Pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h sur chromosorb 106, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de 0,0125 L.min ⁻¹ . Concernant la résine XAD 4, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, il est nécessaire d'effectuer 2 prélèvements de 4h dans les conditions de débit de 0,1 L.min ⁻¹ Compte tenu de la toxicité du CS ₂ , la mise en œuvre de la méthode avec un support chromosorb 106 et une désorption acétate d'éthyle doit être privilégiée.
			Support XAD 4 Désorption CS ₂	OSHA 46 (1984)		

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS					
hydrazine	302-01-2	Prélèvement Actif sur filtre imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par LC-UV	Support 2 Filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique (Gelman 37 mm) Extraction : EDTA sel disodique Dérivation : Benzaldéhyde	OSHA ORG-108 (1997)	1B	Réalisation d'un prélèvement de 8h au débit de 1 L.min ⁻¹
1,2-époxypropane	75-56-9	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support Anasorb 747 Désorption CS ₂	OSHA 88 (1991)	1B	Nécessité de réaliser un prélèvement de 8 heures à un débit de 10 mL.min ⁻¹ pour respecter le volume maximal recommandé de 5 litres. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS ₂) est classé reprotoxique de catégorie 2.
		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Dérivation HBr Analyse par GC/ECD	Support charbon actif (400/200) Désorption Toluène/CS ₂ (99/1)	ZH 1-120-28E/2 (1994) BGI 505-28-02GC (1994)	1B	Compte tenu des contraintes en termes de débit et de volume de prélèvement à ne pas dépasser, il est nécessaire de recourir à deux prélèvements successifs de 4 heures à un débit maximal de 2,4 L.h ⁻¹ . Ces conditions permettent de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que les solvants de désorption (toluène et CS ₂) sont classés reprotoxique de catégorie 2.

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires	
Substance	n° CAS					
o-toluidine	95-53-4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	Support 2 filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique Désorption Toluène Dérivation : HFAA (acide heptafluorobutyrique anhydride)	OSHA 73 (1988)	1B	Permet de prélever l'o-toluidine en phase mixte L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2.
1,2-époxyéthane	75-21-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBR Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Support Anasorb 747 imprégné HBR (100/50 mg, type SKC 226-178) Désorption : Acétonitrile/toluène	OSHA 1010 (2007)	1A	Compte tenu des éléments disponibles, il est recommandé de réaliser un échantillonnage sur une durée de 8 heures à un débit de 25 mL.min ⁻¹ . L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2.
		Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBR Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Support badge SKC 575-005 Désorption : méthanol	SKC (2000)	1B	Concernant les autres badges (3M 3551 et Assay technology Chemdisk 555) pouvant être utilisés dans le cadre de cette méthode, la plupart des données de validation n'étant pas disponibles, il n'a pas été possible d'évaluer leur applicabilité au regard de la VLEP-8h.

Date de validation de la synthèse par le comité d'experts spécialisé : 28 novembre 2019.

Sigles et abréviations

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

BGI : Berufsgenossenschaften Informationen für Sicherheit und Gesundheit bei der Arbeit

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

CoRAP : Plan d'action continu communautaire (Community Rolling Action Plan)

CMR : Cancérogène, mutagène, reprotoxique

COV : Composé organique volatil

CS₂ : Disulfure de carbone

ECD : détecteur à capture d'électron (electron capture detector)

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

EINECS : Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes

ELINCS : European List of Notified Chemical Substances

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

FT : Fiche toxicologique

GC : Chromatographie phase gazeuse (Gas Chromatography)

GT : Groupe de Travail

HFAA : Acide heptafluorobutyrique anhydride

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

HSGC : Chromatographie gazeuse espace de tête (Head space gas chromatography)

HSE : Health and safety executive

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

ISO : International Standard Organization

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LC : Chromatographie liquide (Liquid chromatography)

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances

MS : Spectrométrie de masse (mass spectrometry)

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

NMAM : NIOSH manual of analytical methods

NPD : Détecteur azote-phosphore (nitrogen phosphorus detector)

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

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

SCOEL : Scientific committee of occupational exposure limits

SVHC : Substance of very high concern (substance extrêmement préoccupante)

UV : Ultraviolet

VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur

VLCT : valeur limite court terme

VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle

VSR : Valeurs sanitaires de référence

Liste des tableaux

Tableau 1 : Dates de validation des rapports individuels par le GT métrologie et par le CES VSR _____	13
Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR _____	14
Tableau 3 : Identification du bromoéthylène _____	26
Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du bromoéthylène _____	26
Tableau 5 : Classification du bromoéthylène _____	27
Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	28
Tableau 7 : Principe détaillé de la méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail _____	29
Tableau 8 : Classement de la méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail _____	29
Tableau 9 : Domaine de mesure accessible calculé à partir des données de validation de la méthode n°1 (bromoéthylène) _____	32
Tableau 10 : Méthode recommandée pour la mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail _____	34
Tableau 11 : Identification du 2-nitropropane _____	35
Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques du 2-nitropropane _____	35
Tableau 13 : Classification du 2-nitropropane _____	36
Tableau 14 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	38
Tableau 15 : Principe détaillé de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail _____	38
Tableau 16 : Classement de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail _____	39
Tableau 17 : Synthèse des domaines de mesure accessibles (2-nitropropane) _____	42
Tableau 18 : Méthode recommandée pour la mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail _____	46

Tableau 19 : Identification de l'hydrazine _____	48
Tableau 20 : Propriétés physico-chimiques de l'hydrazine _____	48
Tableau 21 : Classification de l'hydrazine _____	49
Tableau 22 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	51
Tableau 23 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail _____	52
Tableau 24 : Classement des méthodes de mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail _____	53
Tableau 25 : Méthode recommandée pour la mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail _____	61
Tableau 26 : Identification du 1,2-époxypropane _____	63
Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques du 1,2-époxypropane _____	63
Tableau 28 : Classification du 1,2-époxypropane _____	64
Tableau 29 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	66
Tableau 30 : Principe détaillé des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail _____	67
Tableau 31 : Classement des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail _____	68
Tableau 32 : Méthodes recommandées pour la mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail _____	87
Tableau 33 : Identification de l'o-toluidine _____	90
Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques de l'o-toluidine _____	90
Tableau 35 : Classification de l'o-toluidine _____	91
Tableau 36 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	92
Tableau 37 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail _____	93
Tableau 38 : Classement des méthodes de mesure de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail _____	94
Tableau 39 : Méthode recommandée pour la mesure d'o-toluidine dans l'air des lieux de travail _____	100
Tableau 40 : Identification du 1,2-Epoxyéthane _____	102
Tableau 41 : Propriétés physico-chimiques du 1,2-Epoxyéthane _____	102
Tableau 42 : Classification du 1,2-Epoxyéthane _____	103
Tableau 43 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur _____	106
Tableau 44 : Principe détaillé des méthodes de mesure du 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail _____	107
Tableau 45 : Classement des méthodes de mesure du 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail _____	109
Tableau 46 : Méthodes recommandées pour la mesure du 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail _____	131
Tableau 47 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR _____	136
Tableau 48 : 2-bromoéthylène - Paramètres descriptifs de la méthode de mesure du bromoéthylène _____	141
Tableau 49 : 2-bromoéthylène - Données de validation de la méthode de mesure du bromoéthylène _____	142
Tableau 50 : Paramètres descriptifs de la méthode de mesure du 2-nitropropane _____	143

Tableau 51: Données de validation de la méthode de mesure du 2-nitropropane _____	145
Tableau 52 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 1 _____	148
Tableau 53: Hydrazine -Données de validation de la méthode 1 _____	149
Tableau 54 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 2 _____	151
Tableau 55: Hydrazine - Données de validation de la méthode 2 _____	151
Tableau 56 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 3 _____	153
Tableau 57: Hydrazine - Données de validation de la méthode 3 _____	153
Tableau 58 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 4 _____	155
Tableau 59: Hydrazine - Données de validation de la méthode 4 _____	155
Tableau 60 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 1 _____	157
Tableau 61 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 1 _____	159
Tableau 62 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 2 _____	161
Tableau 63 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 2 _____	162
Tableau 64 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 3 _____	163
Tableau 65 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 3 _____	164
Tableau 66 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 4 _____	165
Tableau 67 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 4 _____	166
Tableau 68 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 5 _____	167
Tableau 69 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 5 _____	168
Tableau 70 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 6 _____	169
Tableau 71 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 6 _____	170
Tableau 72 : o-toluidine - Paramètres descriptifs de la méthode 3 _____	171
Tableau 73: o-toluidine - Données de validation de la méthode n°3 _____	172
Tableau 74 : o-toluidine - Paramètres descriptifs de la méthode 4 _____	173
Tableau 75: o-toluidine - Données de validation de la méthode n°4 _____	174
Tableau 76 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 1 _____	175
Tableau 77: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 1 _____	176
Tableau 78 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 2 _____	178
Tableau 79: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 2 _____	179
Tableau 80 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 3 _____	180
Tableau 81: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 3 _____	183
Tableau 82 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 4 _____	188
Tableau 83: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 4 _____	189
Tableau 84 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 5 _____	190
Tableau 85: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 5 _____	191
Tableau 86 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 6 _____	194

Tableau 87: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 6	195
Tableau 88 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 7	197
Tableau 89: Données de validation de la méthode 7	198
Tableau 90 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 8	199
Tableau 91: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 8	200
Tableau 92 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 9	201
Tableau 93: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 9	202
Tableau 94 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 10	203
Tableau 95: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 10	204

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, 2017)	24
Figure 2 : Bromoéthylène - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	30
Figure 3 : 2-nitropropane - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	39
Figure 4 : Hydrazine - Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	53
Figure 5 : 1,2-époxypropane - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	69
Figure 6 : O-toluidine - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'o-toluidine en phase mixte comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	95
Figure 7 : 1,2 – époxyéthane - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes classées 1A, 1B ou 2 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h	110

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 peuvent ensuite être utilisées par les pouvoirs publics en vue de fixer des valeurs réglementaires :

- Les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) élaborées par le CES « Valeurs sanitaires de référence ».
- Les valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) élaborées par le CES « Évaluation des risques liés aux milieux aériens »

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 problèmes de faisabilité technico-économique.

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

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 uniquement avec les valeurs recommandées par l'Anses.

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 SCOEL⁴ ou le RAC⁵), 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) 2017/2398 du Parlement et du Conseil du 12 décembre 2017, modifiant la directive 2004/37/CE établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 11 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes⁶. Parmi ces 11 agents, 4 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. Il s'agit des fibres céramiques réfractaires (Afsset, 2009⁷), du chrome hexavalent et de ses composés (Anses, 2010⁸), du 1,3-butadiène (Anses, 2011⁹) et de l'acrylamide (Anses, 2011¹⁰). 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 :

- 1,2-époxyéthane (ou oxyde d'éthylène) (VLEP-8h de 1ppm soit 1,8 mg.m⁻³),
- 1,2-époxypropane (VLEP-8h de 1 ppm soit 2,4 mg.m⁻³),
- 2-nitropropane (VLEP-8h de 5 ppm soit 18 mg.m⁻³),
- o-toluidine (VLEP-8h de 0,1 ppm soit 0,5 mg.m⁻³),
- hydrazine (VLEP-8h de 0,01 ppm soit 0,013 mg.m⁻³)
- bromoéthylène (VLEP-8h de 1 ppm soit 4,4 mg.m⁻³).

⁴ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

⁵ RAC : Committee for Risk Assessment

⁶ La directive 2004/37/CE établissait déjà des VLEP contraignantes pour les poussières de bois durs, le benzène et le chlorure de vinyle monomère. Les onze nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes pour lesquelles des VLEP européennes contraignantes sont introduites sont : la poussière de silice cristalline alvéolaire, l'oxyde d'éthylène, le 1,2-époxypropane, l'acrylamide, le 2-nitropropane, l'o-toluidine, l'hydrazine, le bromoéthylène, le 1,3-butadiène, les composés du chrome (VI), les fibres céramiques réfractaires.

⁷ Afsset (2009) – Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour les fibres céramiques réfractaires. Avis de l'Afsset – Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Afsset. 74p

⁸ Anses (2010) – Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Les composés du chrome hexavalent. Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Octobre 2011. Maisons-Alfort : Anses. 105 p.

⁹ Anses (2011) – Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. 1,3-butadiène. Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Avril 2011. Maisons-Alfort : Anses. 90p

¹⁰ Anses (2011) – Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. L'acrylamide. Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Novembre 2011. Maisons-Alfort : Anses. 139 p.

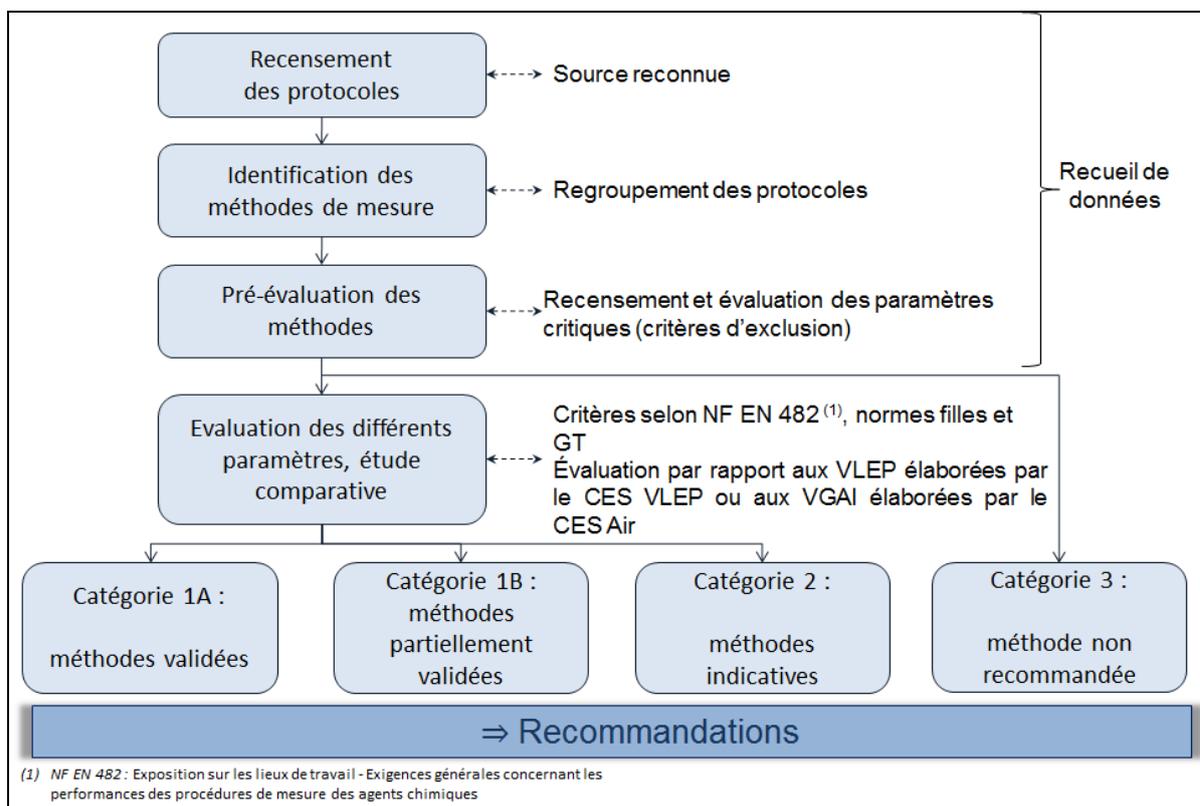
1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

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 », rattaché à ce CES, 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.

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



Le terme « normes filles » fait référence aux normes disponibles fixant des exigences complémentaires à celles de la norme NF EN 482 devant être satisfaites pour certains types particuliers de procédures et de dispositifs de mesurage. Le sigle GT de cette figure désigne spécifiquement le GT Métrologie en charge du travail d'évaluation des méthodes de mesure

Figure 1 : Principe général (Anses, 2017¹¹)

¹¹ Anses (2017) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel - Rapport d'expertise collective. Juillet 2017. Maisons-Alfort : Anses. 135p.

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

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

- catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés).

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 d'expertise sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires. L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (mai 2003) »

Périmètre des travaux :

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

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.

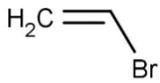
Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'agence (www.anses.fr).

2 Bromoéthylène

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

Tableau 3 : Identification du bromoéthylène

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	Bromoéthylène	HSDB
Synonymes	Bromure de vinyle Bromoethene, vinyl bromide	
N° CAS :	593-60-2	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	209-800-6	
Formule brute	C ₂ H ₃ Br	
Formule développée		
Famille chimique	Hydrocarbures aliphatiques halogénés	
<i>HSDB : https://toxnet.nlm.nih.gov, consulté en mars 2018</i>		

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques du bromoéthylène

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Gaz sous des conditions atmosphériques normales, Liquide incolore sous pression	HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	106,94	
Point d'ébullition (°C)	15,8 °C	
Point de fusion (°C)	-137,8 °C	
Densité vapeur (air=1)	3,7	
Densité relative (eau=1)	1.4933 à 20°C	
Tension de vapeur (Pa)	1033 mm Hg à 25 °C soit 137 kPa-à 25 °C	
Solubilité (g.L ⁻¹)	Insoluble dans l'eau à 20°C	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm =4,44 mg.m ⁻³	
Principales impuretés	MEHQ (méthyl éthyl hydroquinone)	
<i>HSDB : https://toxnet.nlm.nih.gov, consulté en mars 2018</i>		

2.1.3 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un gaz extrêmement inflammable et peut provoquer le cancer.

Tableau 5 : Classification du bromoéthylène

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Gaz inflammables, catégorie 1	H220	Danger	
	Cancérogénicité, catégorie 1B	H350		
	Gaz sous pression			

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.008.911> , consulté le 27/10/2017)

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

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement en tant qu'intermédiaire.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.008.911> , consulté le 27/10/2017).

2.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le bromoéthylène peut être produit par addition catalytique de bromure d'hydrogène à l'acétylène en présence de catalyseurs au mercure et / ou aux halogénures de cuivre ou par déshydrobromation partielle du dibromure d'éthylène avec de l'hydroxyde de potassium alcoolique. (HSDB, <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~tUMhU3:3> , consulté le 21/01/18).

Usages / secteurs d'activité

Le bromoéthylène est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse organique (source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.008.911> , consulté le 27/10/2017).

2.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

2.2.1 VLEP françaises

Le bromoéthylène ne dispose actuellement pas de VLEP réglementaire contraignante ou indicative ni de VLEP indicative non réglementaire en France.

2.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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 = 4,4 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie

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

2.3.1 Recensement des méthodes de mesure

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

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID	MDHS 96 (2000) NIOSH 1009 (1994) OSHA ORG -008 (1979)	/

Le Tableau 5 présente le principe détaillé de cette méthode de mesure complété par l'Annexe 1 en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation.

Tableau 7 : Principe détaillé de la méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail

N°	Prélèvement	Support	Désorption	Analyse	Référence protocoles
1	Actif par pompage	Charbon actif (400/200)	Milieu solvant (éthanol)	GC/FID	MDHS 96 (2000) NIOSH 1009 (1994)
		Charbon actif (100/50)	Milieu solvant (CS ₂ + n-heptane)	GC/FID	OSHA ORG-008 (1979)

La méthode de mesure de bromoéthylène recensée est spécifique du domaine de l'air des lieux de travail. Elle fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 2.3.2. Aucune méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air intérieur n'a été recensée.

2.3.2 Evaluation détaillée de la méthode de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation de la méthode de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/2398.

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 : 0,44 – 8,8 mg.m⁻³ (pour le contrôle technique réglementaire)

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 de la méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail

	Méthode	Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID	NIOSH 1009 (1994) OSHA ORG-008 (1979)	1B

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

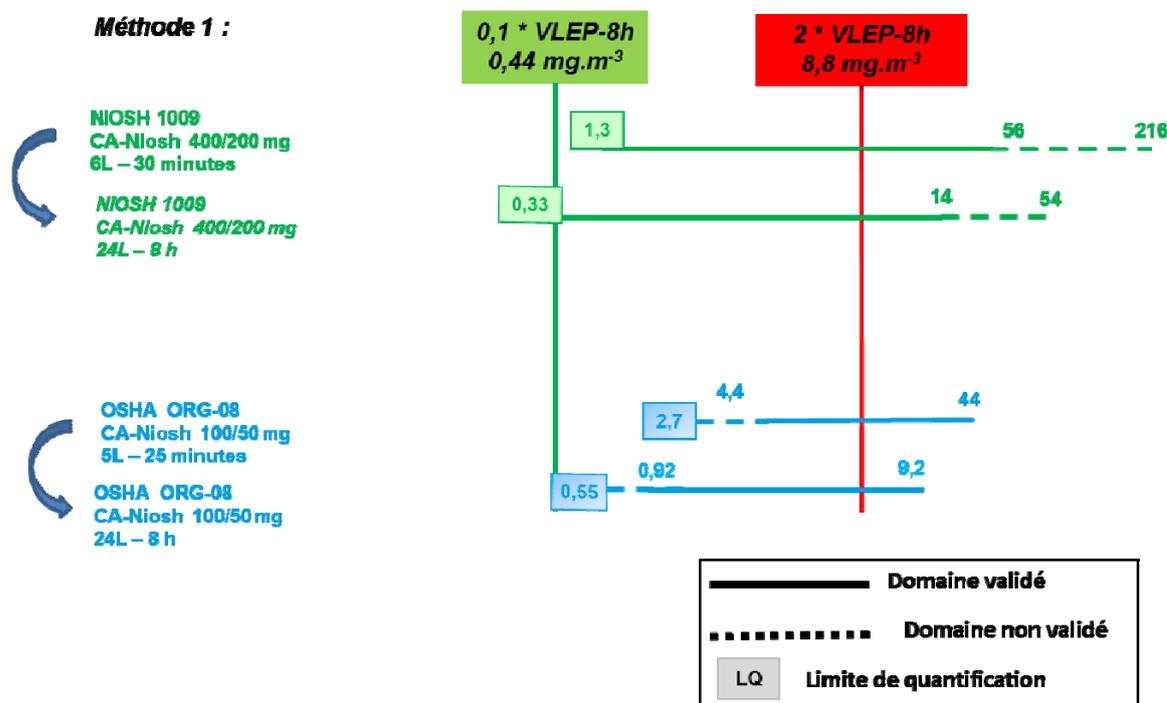


Figure 2 : Bromoéthylène - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

La seule méthode recensée repose sur un prélèvement actif sur un tube de charbon actif. Le support après prélèvement est désorbé par extraction au solvant et analysé par chromatographie en phase gazeuse et détection par ionisation de flamme. Elle est décrite essentiellement par deux protocoles OSHA ORG-008 (1979) et NIOSH 1009 (1994) pour la mesure de l'exposition au bromoéthylène spécifiquement. Le protocole HSE MDHS 96 également recensé est commun aux composés organiques volatils et renvoie au protocole NIOSH 1009 pour la mesure spécifique du bromoéthylène. Ces protocoles diffèrent par la quantité de charbon actif dans le tube de piégeage (tube standard 100/50 (OSHA ORG-008) ou non standard 400/200 (NIOSH 1009)) et le traitement de l'échantillon après prélèvement : le solvant de désorption étant un mélange de n-heptane et de sulfure de carbone (CS₂) (OSHA ORG-008) ou l'éthanol suivi d'ultrasons en quantités différentes (NIOSH 1009).

Le débit recommandé se situe entre 0,01 et 0,2 L.min⁻¹ mais le volume recommandé dépendant de la durée de prélèvement étudié est variable : 5 L sur 25 minutes pour le protocole OSHA ORG-008 et 2 à 10 L pour le protocole NIOSH 1009.

Domaine de validation :

- 1,32 à 56,5 mg.m⁻³ (0,3 – 13 ppm) pour un volume prélevé de 6 L (NIOSH 1009).

Le domaine de validation du protocole NIOSH ne permet pas de couvrir le 1/10ème de la VLEP-8h.

Le protocole OSHA ORG-008 a étudié différents paramètres de validation pour mesurer la valeur cible de 1 ppm (soit 4,4 mg.m⁻³). Le domaine étudié dans le cadre de l'efficacité de désorption couvre le domaine de 1,76 à 7 mg.m⁻³ en considérant un volume prélevé de 5 L et de 1-10 ppm pour les incertitudes analytiques (soit 4,4 à 44 mg.m⁻³).

Capacité / volume de claquage:

Le volume de claquage a été déterminé à 10 L lors d'essais réalisés au débit de 0,2 L.min⁻¹ pour une concentration de 130 mg.m⁻³ à 40°C avec une humidité relative supérieure à 80% (NIOSH 1009). Dans ces conditions, la capacité de piégeage du tube de charbon actif (400/200) est de 1,3 mg sur le support de prélèvement. Le protocole OSHA ORG-008 ne met pas en évidence de claquage lors d'essai réalisé dans une atmosphère contenant 1 ppm de bromoéthylène avec un débit de prélèvement de 0,2 L.min⁻¹ pour un volume prélevé de 5L et une humidité relative égale à 80%. Dans ces conditions, la quantité sur support est de 22 µg. L'incertitude a été évaluée dans le domaine 1-10 ppm (@ 0,2 L.min⁻¹, 5 L) soit une capacité testée de 220 µg.

Limite de quantification :

La limite de quantification est égale à 8 µg par échantillon (limite basse du domaine de mesure) (NIOSH 1009), ce qui correspond, dans les conditions du protocole, à une limite de quantification de 1,6 mg.m⁻³ pour 5 L d'air prélevé.

La limite de quantification n'est pas renseignée dans le protocole OSHA ORG-08. Elle peut être estimée à partir de la limite de détection en considérant que LQ=3,3 x LD ; LD étant de 4 ng par injection de 1 µL, soit 4 µg sur le support), Elle est de 2,7 mg.m⁻³ pour 5 L d'air prélevé (OSHA ORG-008).

Ces limites de quantification sont supérieures à 0,1*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Les domaines des différents protocoles sont fournis pour des durées de prélèvement très nettement inférieures à 8 heures (10 à 50 minutes pour NIOSH 1009, 25 minutes pour OSHA ORG-08).

Les conditions de prélèvement doivent être adaptées afin de pouvoir évaluer le domaine accessible en augmentant le volume à prélever.

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de la limite de quantification et de capacité de piégeage du support en considérant un prélèvement de 8h au débit de prélèvement de 0,05 L.min⁻¹ (soit un volume prélevé de 24 L).

Dans ces conditions, le domaine accessible de la méthode est adapté pour mesurer des niveaux d'exposition compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP – 8h :

- 0,33 à 54 mg.m⁻³ @ 24 L et 50 mL.min⁻¹ sur 8 h (couvre 0,1 et 2 VLEP-8h) (NIOSH 1009)

Les données du protocole OSHA-ORG 008 amènent un domaine de mesure accessible allant jusqu'à 0,23 mg.m⁻³ en considérant une quantité sur support de 22 µg issue des essais de claquage ce qui n'est pas adapté pour mesurer des niveaux d'exposition égaux à 2 fois la VLEP – 8h.

Ainsi pour atteindre la valeur 2*VLEP-8h (8,8 mg.m⁻³), en considérant la capacité de 220 µg, il faut prélever un volume de 24 L, soit un débit de 50 mL.min⁻¹ pour un prélèvement de 8h (Cf. Tableau 9).

Tableau 9 : Domaine de mesure accessible calculé à partir des données de validation de la méthode n°1 (brométhylène)

	LQ (µg)	Capacité (µg)	Débit (L.min ⁻¹)	Volume d'air pour 8 h de prélèvement (L)	Domaine accessible (mg.m ⁻³)	* VLEP-8h
OSHA ORG-08	13,3	220	0,05	24	0,55 – 9,2	0,12 - 2
NIOSH 1009	8	1300			0,33 – 54	0,075 - 12

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption moyenne est égale à 0,91 (NIOSH 1009).

L'efficacité de désorption a été testée dans le protocole OSHA ORG-008 avec 6 tubes de charbon (lot 106) respectivement dopés avec 5, 10 et 20 µl d'une solution de 400 µL de bromoéthylène/ml de CS₂.

Les efficacités de désorption sont égales dans ces conditions en moyenne à :

- 105% pour 8,8 µg/échantillon
- 100% pour 17,5 µg/échantillon
- 95% pour 35 µg/échantillon.

Linéarité du détecteur :

La linéarité du détecteur a été vérifiée dans le protocole OSHA ORG-008.

Conditions environnementales :

L'étude de la capacité de stockage a été effectuée à partir de prélèvements réalisés dans des conditions d'humidité élevée (80 %) (température non précisée) (OSHA ORG-08).

Conservation des échantillons :

Les échantillons ont une stabilité d'au moins 14 jours à 25°C sans plus d'information dans le protocole NIOSH 1009. La stabilité des échantillons a été étudiée dans le protocole OSHA ORG-008 jusqu'à 16 jours à température ambiante et dans une atmosphère réfrigérée. Les essais de conservation réalisés avec 10 µg de bromoéthylène et une humidité relative de 80% donnent un taux de récupération moyen de 98% à température ambiante et 94,7% à température réfrigérée.

Spécificité de la méthode- Interférents :

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

Au niveau des interférents, le protocole OSHA ORG-08 mentionne toute substance avec le même temps de rétention que le bromoéthylène ou le n-heptane. Pour des concentrations supérieures à 1 ppm, le protocole OSHA recommande de confirmer l'identification par analyse GC-MS ou toute autre analyse adéquate.

Le protocole NIOSH précise que l'efficacité de prélèvement peut être affectée par la présence d'autres substances dans l'air et une coélution est possible avec le dibrome (Br_2) au moment de l'analyse.

Incertitudes :

Aucun des protocoles ne présentent 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 NIOSH 1009 fournit comme incertitude :

- justesse (« *bias* ») de 2,1% ;
- fidélité globale (« *overall precision* ») de 9 % (1,3 à 6,4 mg.m^{-3}) et 6,3% (6,4 à 56 mg.m^{-3})
- exactitude (« *accuracy* ») de $\pm 17,1\%$. Ce terme combine la justesse et la fidélité globale, et peut s'apparenter à une incertitude élargie.

Dans le protocole OSHA ORG-008, l'erreur standard sur la concentration cible est estimée à 8,6%.

Les principaux paramètres à prendre en compte (capacité, désorption, conservation...) de la norme EN 482 ont été étudiés. La méthode permet de couvrir la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h en adaptant les conditions opératoires (augmentation de la durée de prélèvement et du volume à prélever). Le groupe de travail recommande la mesure du bromoéthylène par prélèvement sur un tube contenant du charbon actif à un débit de 50 mL.min^{-1} (NIOSH 1009 et OSHA ORG-08).

Des données d'incertitude sont disponibles (biais, précision,), mais l'incertitude élargie n'a pas été déterminée selon la norme EN 482. Ces données ont été déterminées sur une gamme de concentration nettement plus élevée que la gamme à considérer.

La méthode est donc classée en catégorie 1B pour le suivi de la VLEP-8h.

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

Aucune méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air intérieur n'a été recensée.

2.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail, une seule méthode a été recensée et évaluée. Cette méthode, documentée par 2 protocoles complémentaires pour l'ensemble des données de validation est basée sur le piégeage sur support adsorbant de charbon actif, désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID. Elle a été classée en catégorie 1 B pour le suivi de la VLEP-8h et convient pour mesurer l'exposition professionnelle au bromoéthylène à l'état vapeur. En adaptant les conditions de prélèvement, l'étendue de mesurage ainsi que les limites de quantification sont suffisantes à partir des données du protocole NIOSH 1009. Le groupe de travail recommande la mesure du bromoéthylène par prélèvement sur un tube contenant du charbon actif à un débit de 50 mL.min^{-1} . Il est à noter que l'efficacité de prélèvement peut être affectée par la présence d'autres substances dans l'air et une coélution est possible avec le dibrome (Br_2).

Le CES recommande donc la méthode suivante :

Tableau 10 : Méthode recommandée pour la mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail

méthode					Référence protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
N°	Principe	Support	Désorption	Analyse		
1	Prélèvement actif sur tube charbon actif– Désorption solvant – Analyse GC/FID	Charbon actif (400/200)	Milieu solvant (éthanol)	GC/FID	NIOSH 1009 (1994)	1 B
		Charbon actif (100/50)	Milieu solvant (CS ₂ + n-heptane)	GC/FID	OSHA ORG-008 (1979)	

Compte tenu de la toxicité du CS₂, la mise en œuvre de la méthode avec une désorption éthanol doit être privilégiée (protocole NIOSH 1009).

Par ailleurs compte tenu des quantités à piéger, la capacité d'un tube 100/50 mg de charbon actif pourrait être suffisante et permettrait de réduire le volume d'éthanol utilisé pour la désorption.

2.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : septembre 2017

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

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

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000
<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> (accédé le 28/09/2017)

NIOSH 1009 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Vinyl Bromide, Method 1009, Issue 1, dated 15 august 1994.
<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1009.pdf> (accédé le 28/09/2017)

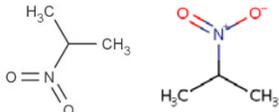
OSHA ORG-08 - OSHA Sampling and analytical methods - Vinyl Bromide – Method OSG-08: May 1979
<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org008/org008.html> (accédé le 28/09/2017)

3 2-Nitropropane

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 11 : Identification du 2-nitropropane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	2-nitropropane	Echa INRS FT 199 HSDB
Synonymes	Diméthylnitrométhane, nitroisopropane	
N° CAS	79-46-9	
N°CE (EINECS ou ELINCS)	201-209-1	
Formule brute	C ₃ H ₇ NO ₂	
Formule développée		
Famille chimique	Hydrocarbure nitré	
<p>Echa : https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.001.100, consulté le 29/01/2018</p> <p>HSDB : https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2f?./temp/-Xm0xKt:1, consulté le 29/01/2018</p> <p>INRS FT 199 : Fiche toxicologique n°199, édition 2000 - http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_199-2/FicheTox_199.pdf, consulté le 29/01/2018</p>		

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 12 : Propriétés physico-chimiques du 2-nitropropane

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore d'odeur fruitée	HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	89,09	
Point d'ébullition (°C)	120,2	
Point de fusion (°C)	- 91,3	
Densité vapeur (air=1)	3,06	
Densité relative (eau=1)	0,9821 à 25°C	
Tension de vapeur	17,2 mm Hg à 25°C soit 2293,1 Pa	
Solubilité (g.L ⁻¹) :	Soluble dans le chloroforme, miscible dans la plupart des hydrocarbures aromatiques, cétones, esters, et les plus faibles acides carboxyliques Dans l'eau : 1,7.10 ⁴ mg.L ⁻¹ à 25°C	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 3,70 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,27 ppm	
Principales impuretés	1-Nitropropane	
<p>HSDB : https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2f?./temp/-Xm0xKt:1, consulté le 29/01/2018</p>		

3.1.3 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 causer le cancer, est un liquide et une vapeur inflammable, est nocive en cas d'ingestion et nocive en cas d'inhalation.

En outre, la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH indique que cette substance est toxique si elle est inhalée, qu'elle est soupçonnée de causer des anomalies génétiques et qu'elle est nocive pour la vie aquatique avec des effets à long terme.

Tableau 13 : Classification du 2-nitropropane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Liquides inflammables, catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 4 Peut provoquer le cancer	H226 : liquide vapeurs inflammables H302 : nocif en cas d'ingestion H332 : nocif par inhalation H350 : cancérogénicité, catégorie 1A, 1B	Danger	

(Source Echa <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/117555>, consulté le 29/01/2018)

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

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 0 et 10 tonnes par an.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/registration-dossier/-/registered-dossier/12799>, consulté le 29/01/2018)

3.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

Le 2-nitropropane est produit par nitration du propane en phase vapeur à haute température à l'aide d'acide nitrique. Les nitroalcanes individuels sont ensuite obtenus sous forme de produits purs par distillation en colonne fractionnée.

(HSDB : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~vtE8Ww:1>, consulté le 29/01/18).

Usages / secteurs d'activité

L'ECHA ne dispose pas de données publiques enregistrées indiquant si ou dans quels produits chimiques la substance peut être utilisée, ni de données publiques enregistrées sur les types de fabrication utilisant cette substance.

Selon la base de données HSDB et la fiche toxicologique n°199 de l'INRS (INRS, 2000) Les principales applications du 2-nitropropane sont les suivantes :

- solvant pour colles, encres, peintures, résines, cires... ;
- solvant d'extraction ;
- intermédiaire de synthèse.

(HSDB : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~vtE8Ww:1>, consulté le 29/01/18).

3.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

3.2.1 VLEP françaises

Le 2-nitropropane ne dispose actuellement pas de VLEP réglementaire contraignante ou indicative ni de VLEP indicative non réglementaire en France.

3.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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 = 18 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie.

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

3.3.1 Recensement des méthodes de mesure

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

Une seule méthode de mesure de la concentration en 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail, décrite par 6 protocoles, a été recensée (Cf. Tableau 4). Il s'agit d'un prélèvement actif sur un support adsorbant. Le 2-nitropropane est ensuite extrait au solvant puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Le Tableau 15 présente le principe détaillé de cette méthode de mesure. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 2.

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994) HSE MDHS 96 (2000) ISO 16200-1 (2001) OSHA 46 (1984) BGI 505-11 (1983)	/

Tableau 15 : Principe détaillé de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail

Méthodes					Référence protocoles
N°	Type de prélèvement	Support	Désorption	Analyse	
1	Actif	Chromosorb 106 (100/50 mg)	Acétate d'éthyle	GC/FID	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994) HSE MDHS 96 (2000) ISO 16200-1 (2001)
		XAD 4 (80/40 mg)	CS ₂		OSHA 46 (1984)
		Gel de silice (1/0,5 g)	Méthanol		BGI 505-11 (1983)

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 3.3.2.

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

3.3.2 Evaluation détaillée de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail

L'évaluation de la méthode de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/2398.

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 : 1,8 – 36 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

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

Tableau 16 : Classement de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support : chromosorb 106 Désorption acétate éthyle	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994)	1B
	Support : XAD 4 Désorption CS ₂	OSHA 46 (1984)	
	Support : gel de silice Désorption : méthanol	BGI 505-11 (1983)	3*

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

Le graphique ci-dessous présente le domaine de validité et limite de quantification de la méthode au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2017/2398.

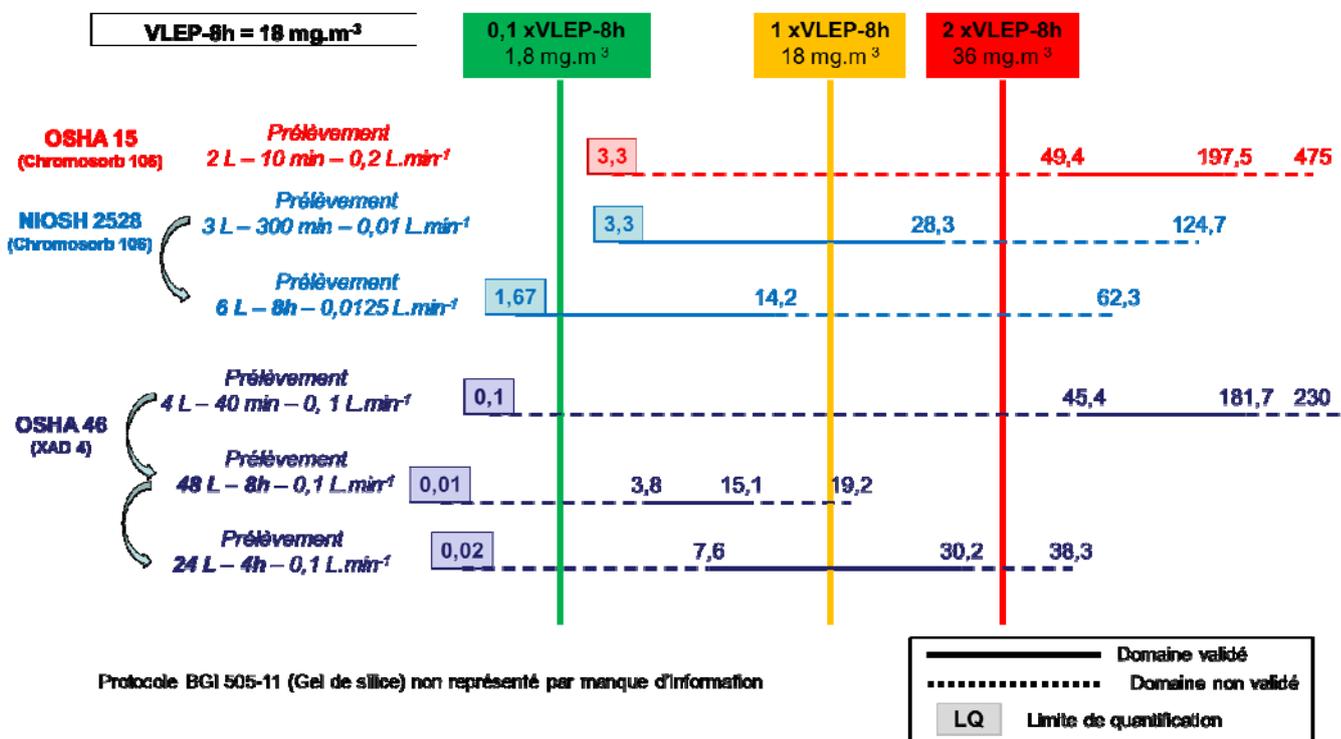


Figure 3 : 2-nitropropane - Domaine de validité et limite de quantification de la méthode comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption chimique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Cette méthode est décrite au travers de 6 protocoles. Le protocole BGI 505-11 (1983) ne présente que très peu de données et ne peut pas servir à l'évaluation de la méthode. La norme ISO 16200-1 (2001) est commune aux composés organiques volatils et ne présente pas de spécificité propre au 2-nitropropane. Le protocole HSE MDHS 96 (2000) renvoie au protocole NIOSH 2528 (1994).

L'évaluation de la méthode détaillée ci-dessous repose donc sur l'analyse des données issues des protocoles OSHA 15 (1980), NIOSH 2528 (1994) et OSHA 46 (1984).

Les protocoles OSHA 15 et NIOSH 2528 utilisent le même support de prélèvement (chromosorb 106 avec une zone de mesure de 100 mg et une zone de garde de 50 mg, de type SKC Cat No ST226-111 ou équivalent) mais dans des conditions de débit et de durée de prélèvement différentes.

Le protocole OSHA 15 indique qu'avant prélèvement, les tubes chromosorb 106 doivent être prétraités dans le four GC à 120°C avec le passage de gaz vecteur afin d'éliminer les composés résiduels qui pourraient interférer lors de l'analyse. Le protocole NIOSH ne fait pas mention de traitement des tubes avant prélèvement. Le protocole OSHA 15 précise que le débit de prélèvement recommandé est de 0,2 L.min⁻¹, pour une durée de 10 minutes, soit un volume d'air prélevé de 2 L. Il est ajouté que des débits de 0,05 L.min⁻¹ à 0,1 L.min⁻¹ peuvent également être utilisés pour des durées plus longues mais non précisées.

Le protocole NIOSH 2528 précise que le débit de prélèvement peut être compris entre 0,01 à 0,05 L.min⁻¹, en mentionnant qu'au-delà de 0,05 L.min⁻¹ les pertes de charges sont trop importantes. Le volume recommandé est compris entre 0,1 et 2 L pour des durées de prélèvement pouvant aller jusqu'à 200 minutes.

Pour les deux protocoles, la désorption chimique est réalisée avec 1 mL d'acétate d'éthyle (avec une agitation de 30 minutes). L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Dans le protocole OSHA 46, le support de prélèvement utilisé est de la résine XAD 4. Il s'agit de tubes en verre à embouts scellés contenant 2 sections de XAD-4 (80 mg dans la zone de mesure et 40 mg dans la zone de garde). Les tubes cités sont de type SKC 226-30-11-04. Le protocole n'indique pas de traitement particulier des tubes avant prélèvement. Le débit de prélèvement recommandé est 0,1 L.min⁻¹ sur une durée de 40 minutes, soit un volume prélevé de 4 L. La désorption des supports de prélèvement est réalisée avec 1 mL de disulfure de carbone (avec une agitation de 30 minutes). L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Pour le protocole BGI 505-11, le support de prélèvement utilisé est une cartouche de gel de silice contenant 2 sections (1,0 g dans la zone de mesure et 0,5 g dans la zone de garde), de type Dräger. Le protocole ne mentionne aucune indication sur la durée de prélèvement ni sur le débit. Le volume recommandé est de 20 L. La désorption des supports de prélèvement est réalisée avec 10 mL méthanol (pendant 16 h). L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme. Ce protocole ne présente aucune donnée de validation hormis une limite de détection et ne peut pas servir à l'évaluation de la méthode.

Domaine de validation :

OSHA 15 : le domaine de validation couvre 1,975 à 197,5 mg.m⁻³ soit environ 0,1 à 11 * la VLEP-8h, mais pour un prélèvement de 10 min soit 2 L d'air (98,76 à 395 µg par support).

NIOSH 2528 : le domaine de validation couvre 3,1 à 28,3 mg.m⁻³ pour prélèvement de 3 L. Le protocole mentionne également que la méthode est applicable de 5 à 100 mg.m⁻³ pour un volume de 2 L.

OSHA 46 : Le protocole est validé de 45,4 à 181,7 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 4 L soit 40 min dans les conditions préconisées.

Capacité / volume de claquage :

Des essais de claquage ont été réalisés :

- OSHA 15 : le volume de claquage a été déterminé à 5 L lors d'essais réalisés au débit de 0,2 L.min⁻¹ à une concentration en 2-nitropropane de 190 mg.m⁻³ dans une atmosphère à 82% HR et 21°C. Ceci correspond à une capacité de 0,95 mg de 2-nitropropane sur le support de prélèvement.
- NIOSH 2528 : Pour une concentration en 2-nitropropane de 36 mg.m⁻³ à 0,2 L.min⁻¹ en atmosphère humide, le volume de claquage a été déterminé à 10,4 L, ce qui correspond à une capacité de 0,374 mg de 2-nitropropane sur le support de prélèvement.
- OSHA 46 : Le volume moyen de claquage déterminé lors de 3 essais à une concentration de 191,8 mg.m⁻³ à 80% HR, 23°C et 654,3mm Hg au débit de 0,1 L.min⁻¹ est de 4,8L, soit une capacité de 0,92 mg sur le support de prélèvement.

Limite de détection :

OSHA 15 : le protocole indique une limite de détection analytique de 1,98 ng par injection soit 0,98 mg.m⁻³ pour un volume de prélèvement de 2 L, un volume de désorption de 1mL et un volume d'injection de 1 µL.

NIOSH 2528 : le protocole indique une limite de détection analytique de 1 µg par échantillon, soit 0,33 mg.m⁻³ pour un prélèvement 3 L.

OSHA 46 : le protocole mentionne une limite de détection analytique de 0,4 ng et une limite de détection de la méthode de 0,4 µg par échantillon soit 0,1 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 4 L.

Limite de quantification :

OSHA 15 : la limite de quantification n'est pas renseignée. Elle peut être estimée à partir de la limite de détection en considérant que $LQ = 3,3 \cdot LD$. La limite de quantification estimée est de 3,2 mg.m⁻³ pour un volume de prélèvement de 2 L (soit 6,5 µg), un volume de désorption de 1mL et un volume d'injection de 1 µL.

NIOSH 2528 : La limite de quantification est de 10 µg par échantillon soit 3,3 mg.m⁻³ pour prélèvement de 3 L.

OSHA 46 : la limite de quantification est de 0,4 µg soit 0,1 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 4 L (injection liquide de 0,4 µg sur résine XAD4).

Domaine de mesure accessible :

Les domaines des différents protocoles sont fournis pour des durées de prélèvement très nettement inférieures à 8 heures (10 minutes pour OSHA 15, 300 minutes pour NIOSH 2528 et 40 minutes pour OSHA 46).

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de la limite de quantification et de capacité de piégeage du support en considérant un prélèvement de 8h au débit de prélèvement recommandé. Deux domaines de mesure accessibles ont été déterminés selon la nature du support :

- Tube de chromosorb 106 (100/50mg) : ce support de prélèvement est identique pour les protocoles OSHA 15 et NIOSH 2528, mais les données de validation des deux protocoles sont différentes. De ce fait, les conditions les plus contraignantes ont été retenues pour la détermination du domaine de mesure accessible, à savoir celles déterminées par le protocole NIOSH 2528 :
- La valeur de claquage la plus faible est de 0,374 mg pour 10,4 L d'air prélevé.
- La limite de quantification la plus élevée est de 10 µg.

En considérant un prélèvement de 8h à 0,01 L.min⁻¹, soit 4,8 L d'air, le domaine de mesure accessible est de 2,1 à 77,9 mg.m⁻³, et ne couvre pas entièrement la limite basse requise. Toutefois, en augmentant légèrement le débit de prélèvement, tout en restant dans la gamme de débit préconisée par le protocole, il est possible de couvrir entièrement le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h : en prélevant 6 L d'air à 0,0125 L.min⁻¹, le domaine de mesure accessible est de 1,67 à 62,3 mg.m⁻³. Par ailleurs, ce volume de 6 L d'air est inférieur au volume maximal déterminé dans les essais de claquage.

- Tube de résine XAD 4 (80/40 mg) (OSHA 46) : le volume prélevé est de 48 L sur 8 heures à 0,1 L.min⁻¹. Compte-tenu de la LQ de 0,0004 mg et de la capacité de piégeage de 0,920 mg, le domaine accessible est 0,01 – 19,2 mg.m⁻³ et ne couvre pas le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h en partie haute (19,2 pour 36 mg.m⁻³).

En considérant un prélèvement de 4 h à 0,1 L.min⁻¹, soit 24 L d'air, le domaine accessible est 0,02 à 38,33 mg.m⁻³. Ces conditions permettent de couvrir l'ensemble du domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

Le tableau suivant présente la synthèse des domaines de mesure accessibles selon le support considéré.

Tableau 17 : Synthèse des domaines de mesure accessibles (2-nitropropane)

	LO (µg)	Capacité (µg)	Débit L.min ⁻¹	Volume d'air pour 8 h de prélèvement (L)	Domaine accessible (mg.m ⁻³)	* VLEP-8h
Chromosorb 106 (NIOSH 2528)	10	374	0,01	4,8	2,1 – 77,9	0,12 – 4,3
			0,0125	6	1,67 – 62,3	0,09 – 3,5
XAD 4 (OSHA 46)	0,4	920	0,1	48	0,01 – 19,2	<0,001 - 1
				24 (prélèvement de 4h)	0,02 – 38,3	0,001 – 2,1

(*) estimée à partir de LD

En gras : débit recommandé ou dans la gamme recommandée par le protocole

Pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h sur chromosorb 106, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de 0,0125 L.min⁻¹. Ce débit correspond à la gamme de débit préconisée par le protocole NIOSH 2528. Il peut également être réalisé deux prélèvements de 4h au débit de 0,01 L.min⁻¹.

Concernant la résine XAD4, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h ; il est nécessaire d'effectuer 2 prélèvements de 4h dans les conditions de débit préconisé par le protocole OSHA 46.

Efficacité de désorption :

OSHA 15 : L'efficacité de désorption a été déterminée après dopage des tubes par injections liquides de 98,76µg, 197,5 µg et 395 µg, ce qui correspond à 49,4 mg.m⁻³, 98,75 mg.m⁻³ et 197,5 mg.m⁻³ pour 2 L d'air prélevé. La désorption liquide et les analyses ont été réalisées le lendemain après conservation des tubes au réfrigérateur. L'efficacité de désorption moyenne de désorption est de 99,3% (102,7% à 49,4 mg.m⁻³, 97,7% à 98,75 mg.m⁻³ et 97,5% à 197,5 mg.m⁻³).

NIOSH 2528 : le taux de récupération déterminé lors des essais de conservation est de 100%.

OSHA 46 : des injections liquides de 181,7 µg, 363,4 µg et 726,8 µg de 2-nitropropane ont été réalisées, ce qui correspond à des concentrations de 45,4 mg.m⁻³, 90,85 mg.m⁻³ et 181,7 mg.m⁻³ pour 4 L d'air prélevé. La désorption liquide et les analyses ont été réalisées le lendemain après conservation des tubes à température ambiante. L'efficacité moyenne de désorption est de 96,4% (97,7% à 45,4 mg.m⁻³, 96,7% à 90,85 mg.m⁻³ et 94,9% à 181,7 mg.m⁻³ (efficacité de désorption moyenne de 96,4%).

Conditions environnementales :

La plupart des essais de validation ont été réalisés en atmosphère humide :

- OSHA 15 : la détermination du volume de claquage et les essais de conservation ont été réalisés à 82% de HR et 21°C.
- NIOSH 2528 : les différents essais de validation ont été réalisés à température et pression ambiante et en atmosphère humide.
- OSHA 46 : la détermination du volume de claquage et les essais de conservation ont été réalisés à 80% de HR, à une température entre 20 et 26°C et une pression de 660 mm Hg.

Conservation des échantillons :

Les échantillons prélevés sur chromosorb 106 ou résine XAD4 sont stables au moins 15 jours après conservation au réfrigérateur.

- OSHA 15 : des prélèvements réalisés dans une atmosphère à 81% HR et 22°C à environ 90 mg.m⁻³ ont été conservés au réfrigérateur (-1 à 6°C) et à température ambiante pendant 14 jours. Les analyses ont été réalisées après 1,3, 6, 10, 12 et 14 jours. Le taux de récupération est de 98,9 % après 14 jours de conservation au réfrigérateur et 93,5 % après 12 jours de conservation à température ambiante (82,2% après 14 jours).
- NIOSH 2528 : des prélèvements de 3 L réalisés dans une atmosphère à environ 4,7 mg.m⁻³ ont été conservés à température ambiante pendant 7 jours puis à 0°C jusqu'à 28 jours. Les analyses ont été réalisées après 1,7, 14 et 28 jours. Le taux de récupération est de 100 %.

- OSHA 46 : des prélèvements ont été réalisés dans une atmosphère à 80% HR, 20 à 26°C, 660 mm Hg à environ 90 mg.m⁻³ et ont été conservés au réfrigérateur (2°C) et à température ambiante pendant 15 jours. Les analyses ont été réalisées après 0, 3, 5, 8, 10 et 15 jours. Le taux de récupération est de 99,7 % après 10 jours et 94,3 % après 15 jours réfrigérateur et de 98,8 % après 10 jours température ambiante et 90,3% après 15 jours. Des essais de reproductibilité à 90 mg.m⁻³ sont satisfaisants après 57 jours de conservation à 2°C.

Concernant la résine XAD4, le protocole OSHA 46 insiste sur la nécessité de conserver les échantillons au réfrigérateur pour réduire la migration du 2-nitropropane vers la section de sauvegarde du tube avant analyse. En effet, des migrations de 3 à 5 % ont été trouvées pour les échantillons réfrigérés et de 20 à 25 % pour les échantillons conservés à température ambiante (étude non détaillée).

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer le 2-nitropropane parmi d'autres COV. Les protocoles ne mentionnent pas d'interférents connus. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 2-nitropropane et les autres COV présents dans l'air échantillonné. Le protocole OSHA 46 indique notamment que la colonne utilisée doit permettre la séparation du 1-nitropropane et du 2-nitropropane. Les protocoles OSHA 15 et OSHA 46 indiquent que la présence d'autres polluants en phase vapeur dans l'atmosphère prélevée va diminuer la valeur du volume de claquage.

Par ailleurs, la méthode mettant en œuvre le chromosorb 106 nécessite une désorption thermique de ce support pour nettoyer la résine avant le prélèvement des échantillons d'air. Cette procédure a pour but de nettoyer la résine des isomères interférents.

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 15 mentionne que la méthode globale (prélèvement et analyse) satisfait à ses critères relatifs à l'incertitude (taux de recouvrement supérieur à 75%, et erreur inférieure à 25% dans l'intervalle de confiance à 95%). Une fidélité analytique (« *analytical precision* ») de 2,3 % a été déterminée par dopages liquides multiples sur une gamme de concentration de correspondant à 1,975 mg.m⁻³ à 197,5 mg.m⁻³ pour 2 L d'air n'indique aucun renseignement sur les incertitudes.

Le protocole NIOSH 2528 mentionne les données suivantes :

- justesse (« *bias* ») de 2,8% ;
- fidélité globale (« *overall precision* ») de 5 %
- exactitude (« *accuracy* ») de ±11,4%. Ce terme combine la justesse et la fidélité globale, et peut s'apparenter à une incertitude élargie.

Le protocole OSHA 46 précise les données suivantes :

- fidélité globale de la méthode (« *precision overall procedure* ») : ± 12,1%
- reproductibilité (« *reproducibility* ») : 97,6 ± 2,4%

La méthode présente, au travers des protocoles OSHA15, NIOSH 2528 et OSHA 46, des données de validation complètes satisfaisant à la plupart des exigences de la norme NF EN

482, que ce soit pour sa mise en œuvre avec un support adsorbant de type chromosorb 106 (désorption acétate d'éthyle) ou un support adsorbant de type résine XAD4 (désorption CS₂).

Pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h sur chromosorb 106, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de 0,0125 L.min⁻¹. Ce débit entre dans la gamme de débit préconisée dans le protocole NIOSH 2528. Il peut également être réalisé deux prélèvements de 4h au débit de 0,01 L.min⁻¹. Il est à noter qu'une désorption thermique du chromosorb 106 avant le prélèvement est nécessaire pour nettoyer la résine des isomères interférents.

Concernant la résine XAD4, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h ; il est nécessaire d'effectuer 2 prélèvements de 4h dans les conditions au débit de 0,1 L.min⁻¹ préconisé par le protocole OSHA 46.

Des données d'incertitudes sont disponibles mais non déterminées selon la norme NF EN 482.

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

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

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

3.4 Conclusions et recommandations

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

Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement actif sur support adsorbant, puis une désorption solvant et une analyse par chromatographie gazeuse avec détection FID.

Parmi les 6 protocoles recensés, seuls trois protocoles présentent des données de validation qui ont permis l'évaluation de cette méthode : OSHA 15 et NIOSH 2528 qui mettent en œuvre un tube de chromosorb 106 et une désorption à l'acétate d'éthyle, et le protocole OSHA 46 qui préconise un tube de résine XAD4 et une désorption au disulfure de carbone. La norme ISO 16200-1 (2001) est commune aux composés organiques volatils et ne présente pas de spécificité propre au 2-nitropropane, le protocole HSE MDHS 96 (2000) renvoie au protocole NIOSH 2528 (1994), et le protocole BGI 505-11 (1983) ne présente que très peu de données sur ses conditions de mise en œuvre et ne mentionne pas de données de validation. Ces trois protocoles n'ont donc pas été pris en compte pour l'évaluation de la méthode.

La méthode présente, au travers des protocoles OSHA15, NIOSH 2528 et OSHA 46, des données de validation complètes satisfaisant à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, que ce soit pour sa mise en œuvre avec un support adsorbant de type chromosorb 106 (désorption acétate d'éthyle) ou un support adsorbant de type résine XAD4 (désorption CS₂). Pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h sur chromosorb 106, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de 0,0125 L.min⁻¹. Ce débit est préconisé dans le protocole OSHA15 et entre dans la gamme de débit préconisée dans le protocole NIOSH 2528. Il peut également être réalisé deux prélèvements de 4h au débit de 0,01 L.min⁻¹. Concernant la résine XAD4, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h ; il est nécessaire d'effectuer 2 prélèvements de 4h dans les conditions au débit de 0,1 L.min⁻¹ préconisé par le protocole OSHA 46. Il est à noter qu'une désorption thermique du

chromosorb 106 avant le prélèvement est nécessaire pour nettoyer la résine des isomères interférents.

Des données d'incertitudes sont disponibles mais non déterminées selon la norme NF EN 482.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 1B et recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h (Cf. Tableau 18).

Compte tenu de la toxicité du CS₂, la mise en œuvre de la méthode avec un support chromosorb 106 et une désorption acétate d'éthyle doit être privilégiée.

Tableau 18 : Méthode recommandée pour la mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support chromosorb 106 Désorption acétate d'éthyle	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994)	1B
	Support XAD 4 Désorption CS ₂	OSHA 46 (1984)	

3.5 Bibliographie

Date du recensement des méthodes de mesure : septembre 2017

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

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

BGI 505-11 (1983) Verfahren zur Bestimmung von 2-Nitropropan - Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften - Fachausschuß "Chemie" Dezember 1983

Directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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)

HSE MDHS 96 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 96 - Volatile organic compounds in air Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography – March 2000
<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> (accédé le 22/09/2017)

NF EN 482 +A1 Novembre 2015 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

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

NIOSH 2528 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, 2-nitropropane: Method 2528, Issue 2, dated 15 August 1994

<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2528.pdf> (accédé le 22/09/2017)

OSHA 15 - OSHA Sampling and analytical methods – 2-Nitropropane - Method ORG-15: January 1980

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org015/org015.html> (accédé le 21/09/2017)

OSHA 46 - OSHA Sampling and analytical methods – 1-Nitropropane/2-Nitropropane - Method ORG-46: January 1984

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org046/org046.html> (accédé le 21/09/2017)

4 Hydrazine

4.1 Informations générales

4.1.1 Identification de la substance

Tableau 19 : Identification de l'hydrazine

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	Hydrazine	INRS FT 21
Synonymes	Diazane, diamine	
N° CAS	302-01-2	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	206-114-9	
Formule brute	N ₂ H ₄	
Formule semi-développée	NH ₂ -NH ₂	
Famille chimique	Composé inorganique - Hydrazines	
<i>INRS FT21 : Fiche toxicologique n°21, édition 2013 - http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_21, consulté le 04/09/2017</i>		

4.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 20 : Propriétés physico-chimiques de l'hydrazine

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide, incolore, fumant, d'odeur âcre	INRS FT 21 NIOSH 3503
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	32	
Point d'ébullition (°C)	114	
Point de fusion (°C)	2	
Densité vapeur (air=1)	1,1	
Densité relative (eau=1)	1,0083	
Tension de vapeur (Pa)	1 400 Pa à 20°C - 1920 à 25 °C	
Solubilité	Soluble dans l'eau et les solvants organiques polaires	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 1,31 mg.m ⁻³	
<i>INRS FT21 : Fiche toxicologique n°21, édition 2013 - http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_21, consulté le 04/09/2017</i> <i>HSDB (consulté le 04/09/2018 : https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?/.temp/-ID4IVt:3)</i>		

4.1.3 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est inflammable, nocive en cas d'ingestion, par contact cutané pouvant provoquer des brûlures cutanées graves et des lésions oculaires, nocive en cas d'inhalation, est classée cancérigène 1B, est très toxique pour la vie aquatique avec des effets à long terme et peut provoquer une réaction allergique cutanée.

Tableau 21 : Classification de l'hydrazine

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Liquides inflammables, catégorie 3 Cancérogénicité, catégories 1B Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3° Corrosion/irritation cutanée, catégories 1B Sensibilisation cutanée, catégorie 1 Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1 Dangers pour le milieu aquatique - Danger chronique, catégorie 1	H226 - Liquide et vapeurs inflammables H350 - Peut provoquer le cancer H331 - Toxique par inhalation H311 - Toxique par contact cutané H301 - Toxique en cas d'ingestion H314 - Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves H317 - Peut provoquer une allergie cutanée H400- Très toxique pour les organismes aquatiques, H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Danger	

(source ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.005.560>, consulté le 04/09/18)

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

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 1 000 et 10 000 tonnes par an. Elle fait partie de la liste des substances extrêmement préoccupantes (SVHC) candidates en vue d'une autorisation .

(source Echa : ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.005.560>, consulté le 18/08/18).

4.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

L'hydrazine anhydre est obtenue par distillation azéotropique à pression atmosphérique. L'aniline est utilisée en tant que fluide d'entraînement.

Les procédés les plus récents reposent sur la formation de cétazines qui produisent l'hydrazine en solution aqueuse par hydrolyse à partir des réactions suivantes :

- en solution aqueuse à l'aide d'hypochlorite de sodium, d'acétone et d'une solution aqueuse d'ammoniac à 20%. Le mélange réactionnel est ensuite distillé pour produire la diméthylcétazine
- à pression atmosphérique entre le peroxyde d'hydrogène, agent oxydant, et la méthyléthylcétone (MEK) conduisant à la formation de méthyléthylcétazine qui sera purifié par distillation.

(HSDB : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~57kJI3:3>, consulté le 04/09/18).

Usages / secteurs d'activité

Selon la fiche toxicologique n°21 de l'INRS (INRS, 2013) les principales applications de l'hydrazine sont les suivantes :

- Intermédiaire de synthèse organique (agrochimie, industrie pharmaceutique, industrie chimique...);
- Réactif de laboratoire ;
- Agent gonflant pour les mousses de polymères (PE, PVC, EVA, caoutchouc...);
- Réducteur de sels de métaux ;
- Inhibiteur de corrosion dans l'eau des chaudières industrielles, centrales thermiques et nucléaires.
- Carburant pour fusées ou pour piles à combustible.

L'ECHA indique également que cette substance est utilisée dans des régulateurs de pH et de produits de traitement de l'eau.

4.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

4.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 14 mai 1985 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes pour l'hydrazine :

- VLEP-8h = 0,1 mg.m⁻³ (0,1 ppm)
- VLCT-15min = non établie

4.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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 = 0,013 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie.

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

4.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Quatre méthodes de mesure, décrites par plusieurs protocoles, ont été recensées (Cf. Tableau 4).

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

Tableau 22 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par HPLC détection UV	MétroPol M12 MétroPol M07 OSHA ORG-20 NF X 43-267	/
2	Prélèvement actif sur filtre imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par HPLC détection UV	OSHA ORG-108 MDHS 86/2	
3	Prélèvement actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant Analyse par GC-MS	MAK-DGUV 213/520	
4	Prélèvement actif à travers un barboteur Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 3503 IFA 7635	

Le protocole MDHS 86/2 présente également une méthode par prélèvement à travers un barboteur avant dérivation puis analyse HPLC-UV mais celle-ci ne sera pas présentée dans ce document car il est indiqué dans le protocole que celui-ci doit être utilisé pour la réalisation de mesure d'ambiance sur des longues périodes de prélèvement statique et cette méthode n'est donc pas adaptée pour la mesure de l'exposition individuelle.

Le Tableau 23 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure.

L'ensemble des détails de ces méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation figure en Annexe 4.

Tableau 23 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail

N°	Référence protocoles	Support	Désorption	Analyse
1	MétoPol M12	Tube de Terre de diatomée imprégnée d'acide sulfurique (Chromosorb® P, 250 mg ; Gas Chrom R)	Extraction - Eau Dérivation – aldéhyde salicylique	HPLC-UV
	MétoPol M07 OSHA ORG-20 NF X 43-267		Extraction – Eau Dérivation - benzaldéhyde	
2	OSHA ORG-108	Cassette fermée : 2 Filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique (Gelman 37 mm)	Extraction – EDTA sel disodique Dérivation – Benzaldéhyde	LC-UV
	MDHS 86/2	Porte filtre : Filtres en fibre de verre imprégnés d'acide phosphorique (Delrin® 25 mm)	Extraction acide sulfurique – Dérivation benzaldéhyde	HPLC-UV
3	MAK- DGUV 213-520	Tube XAD 2 imprégné de 2,4 pentanedione 200mg	Extraction – méthanol	GC-MS
4	NIOSH 3503	Barboteur contenant 15 mL 0,1 M de chlorure d'hydrogène (HCl) dans de l'eau distillée	Ajout de p-diméthylaminobenzaldéhyde puis après 30 min d'acide acétique glacial	Spectrophotométrie UV
	IFA 7635	Barboteur contenant 1,4M d'acide sulfurique (Type B 70)	Ajout d'eau et 4-diméthylaminobenzaldéhyde	

Aucune méthode de mesure de l'hydrazine dans l'air intérieur n'a été recensée.

Les méthodes de mesures dans l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 4.3.2.

4.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation de la méthode de mesure a été réalisée au regard de la VLEP-8h établie dans la directive 2017/2398.

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

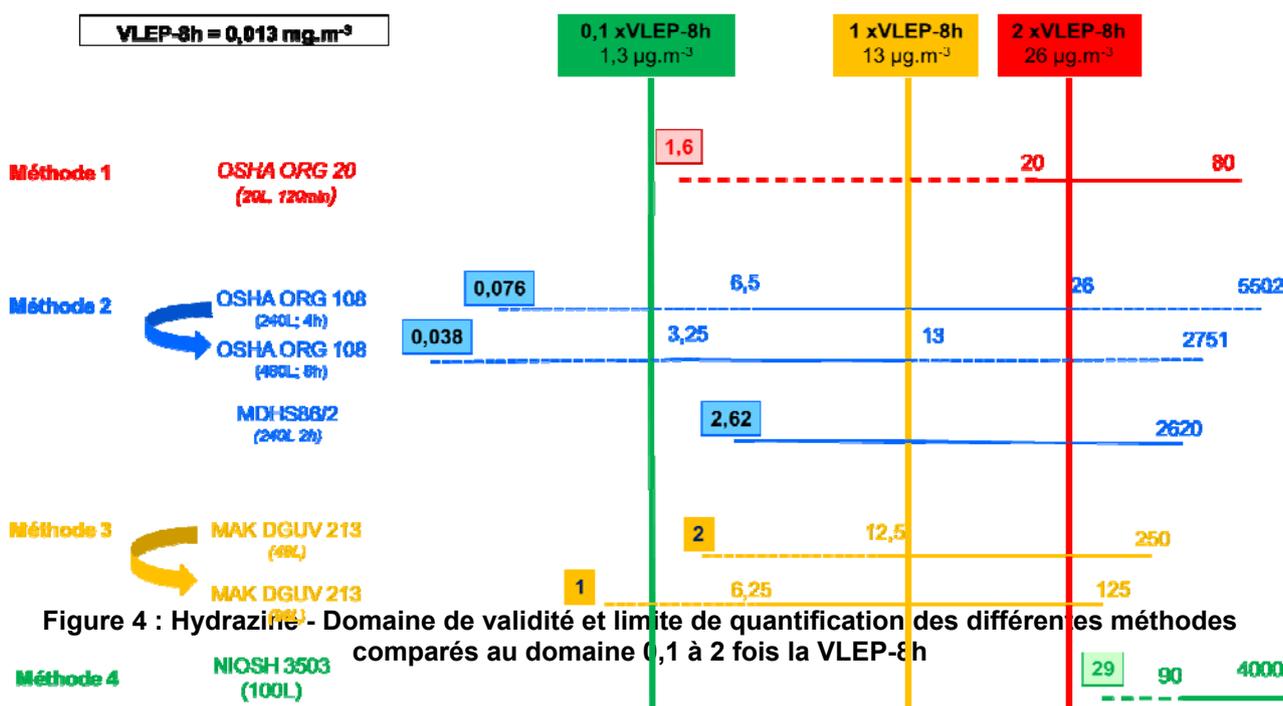
- 0,1 à 2 *VLEP-8h soit 0,0013 à 0,026 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

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

Tableau 24 : Classement des méthodes de mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail

Méthodes	Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Prélèvement Actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par HPLC détection UV	MétoPol M12 MétoPol M07 OSHA ORG-20 NF X 43-267	3
Prélèvement Actif sur filtres imprégnés Désorption solvant + dérivation Analyse par LC-UV	OSHA ORG-108 MDHS 86/2	1B
Prélèvement Actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant Analyse par GC-MS	MAK-DGUV 213/520	2
Prélèvement Actif à travers un barboteur Analyse par spectrophotométrie	NIOSH 3503 IFA 7635	3

Le graphique ci-dessous présente les domaines pour lesquels les différentes méthodes ont été testées, ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2017/2398.



4.3.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant de terre de diatomée imprégné, désorption solvant, dérivation puis analyse par HPLC-UV

Cette méthode est décrite par quatre protocoles : MétoPol M12 (2016), MétoPol M07 (2006), OSHA ORG-20 (1980) et la norme NF X43-267 (2014).

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube de terre de diatomée imprégnée d'acide sulfurique (Chromosorb P 250 mg pour les protocoles MétoPol M12 et M07, GasChrom R 250 mg pour le protocole OSHA ORG-20). Une désorption à l'eau est ensuite

réalisée puis une dérivation de l'extrait avec de l'aldéhyde salicylique (protocole MétroPol M12) ou du benzaldéhyde (protocoles MétroPol M07, OSHA ORG-20 et norme NF X43-267) avant une analyse par chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée à la détection UV.

Parmi ces protocoles, trois d'entre eux (MétroPol M12, MétroPol M07 et NF X43-267) ne peuvent pas servir à l'évaluation de la méthode. Les protocoles MétroPol présentent des données de validation partielles, avec notamment l'absence de domaine de validation ou de limites de quantification. La norme NF X 43-267 est générale à la mesure des gaz et vapeurs organiques par prélèvement actif sur tube à adsorption et désorption au solvant et ne présente pas de donnée de validation propre à l'hydrazine.

Le protocole OSHA ORG-20 quant à lui est plus détaillé. Les données de validation ont été déterminées pour un volume de 20 L à un débit compris entre 0,1 et 1 L.min⁻¹ (0,2 L.min⁻¹ pour les essais de conservation). Il n'y avait pas de tubes commercialisés au moment du développement de ce protocole. Les prélèvements ont donc été réalisés sur des tubes préparés en laboratoire à partir de GasChrom R (30/60 mesh), tamisé, lavé puis séché avant d'être imprégné d'acide sulfurique puis insérés dans un tube en verre¹². Cette méthode repose sur la réaction de l'hydrazine avec du benzaldéhyde afin de former de la benzalazine qui peut ensuite être détectée par colorimétrie et/ou quantifiée par HPLC-UV.

Ce protocole date de 1980 et avait pour objectif de mesurer une valeur cible de 40 µg.m⁻³ sur une durée de 2 heures. Le domaine de validation est donc compris entre 20 et 80 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 20 L soit 0,4 à 1,6 µg par tube.

La limite de détection de l'ensemble de la procédure est de 0,032 µg soit, pour le volume recommandé de 20 L, 1,6 µg.m⁻³.

La limite de quantification est considérée par l'OSHA comme identique à la limite de détection de l'ensemble de la procédure ayant une efficacité d'extraction de 100%.

Ce protocole a été validé pour une gamme de concentration supérieure à celle recherchée et sur une durée de 2 heures, sans donnée d'efficacité de piégeage en l'absence de tests en atmosphère contrôlée. Le protocole OSHA ORG-108 développé par la suite (1997) précise, dans son historique, les limites de la mesure de l'hydrazine en utilisant la méthode OSHA ORG-20 et les tubes Gas Chrom R traités à l'acide sulfurique commercialisés, notamment en lien avec les faibles rendements d'extraction et taux de récupération rapportés par les laboratoires ayant mis en œuvre cette méthode. Le choix du support de prélèvement et de la méthode analytique a fait l'objet de tests en atmosphère contrôlée pour la mesure d'hydrazine à de plus faibles concentrations (ppb) qui ont mis en évidence un faible taux de récupération et une faible stabilité du tube Gas Chrom R commercialisé en raison de la présence de métaux.

La méthode est classée en catégorie 3 en raison d'un domaine de validation non précisé ou non adapté et les problèmes de rendements et de stabilité décrits dans le protocole OSHA ORG-108 proposant la mesure de l'hydrazine par la méthode n°2 décrite dans le paragraphe suivant.

¹² Il existe désormais des tubes de GasChrom R imprégné d'acide sulfurique commercialisés pour la mesure de l'hydrazine dans l'air selon le protocole OSHA ORG 20 (https://www.skinc.com/catalog/product_info.php?products_id=695, consulté le 26/11/2018)

4.3.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtres imprégnés, désorption solvant, dérivation puis analyse par LC-UV

Cette méthode est décrite par les protocoles MDHS 86/2 et OSHA ORG-108. Comme indiqué dans l'évaluation de la méthode n°1, la méthode n°2 a été développée par l'OSHA suite aux difficultés rapportées par des laboratoires avec cette première méthode. L'OSHA a également considéré un abaissement possible de la valeur à 1 ppm (1,31 mg.m⁻³). Dans l'historique, le choix du support de prélèvement et de la méthode analytique sont décrits à partir de tests en atmosphère contrôlée.

La différence entre les deux protocoles se situe au niveau du système de prélèvement avec dans le cas du protocole MDHS 86/2 l'utilisation d'un porte filtre ouvert (Deldrin) contenant des filtres en fibre de verre imprégnés d'acide phosphorique et dans le cas du protocole OSHA ORG-108 l'utilisation d'une cassette contenant deux filtres imprégnés d'acide sulfurique. Le protocole OSHA ORG 108 précise que le prélèvement sur filtres imprégnés a déjà été validé pour la mesure des amines aromatiques. L'hydrazine ainsi piégée est ensuite désorbée par extraction à l'acide sulfurique (MDHS 86/2) ou EDTA sel disodique (OSHA ORG-108) puis dérivé avec du benzaldéhyde dans les 2 protocoles. Le protocole OSHA ORG 108 précise que l'extraction a été améliorée en prenant l'acétonitrile en tant que solvant et en ajoutant de l'EDTA sel disodique pour atteindre un pH de 3,5 favorisant la réaction entre l'hydrazine et le benzaldéhyde. La benzalazine résultant de cette réaction est mesurée par chromatographie liquide couplée à un détecteur UV.

Dans ces deux protocoles, le volume de prélèvement est de 240 L avec un débit de 2 L.min⁻¹ (MDHS 86/2) ou 1 L.min⁻¹ (OSHA ORG-108) soit la réalisation d'un prélèvement de 2h ou de 4h.

Le protocole MDHS 86/2 fournit peu de données de validation. Il indique que cette méthode convient pour la gamme de concentration de 0,002 à 2 ppm (2,62 à 2620 µg.m⁻³ soit 0,63 à 629 µg par support) pour un prélèvement de 2 heures soit 240 L d'air. Concernant la limite de détection, il indique uniquement qu'elle sera dépendante du volume du prélèvement et qu'en utilisant les conditions de prélèvement recommandées (240L ; 2 heures) il est possible de mesurer des concentrations sur la gamme précédemment décrite. Le protocole mentionne également qu'avant désorption les filtres sont stables uniquement quelques heures et qu'après ajout d'acide sulfurique ils peuvent être conservés à température ambiante jusqu'à 4 semaines.

Seules les données issues du protocole OSHA ORG-108 sont alors présentées ci-dessous.

Domaine de validation :

OSHA ORG-108 : les différents paramètres ont été testés de 0,5 à 2 fois la valeur cible pour deux valeurs cibles différentes : 13 µg.m⁻³ (10 ppb) et 1,3 mg m⁻³ (1 ppm).

Le protocole est donc validé de 6,5 à 26 µg.m⁻³ pour prélèvement de 240 L soit environ 0,5 à 2 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 4 heures (1,56 à 6,24 µg par support) et également de 0,65 à 2,6 mg.m⁻³ soit environ 50 à 200 fois la VLEP-8h. **Seuls les résultats obtenus pour la valeur cible de 13 µg.m⁻³ seront présentés dans la suite de ce rapport.**

Capacité/ volume de claquage:

Dans le protocole OSHA, aucun claquage n'a été mis en évidence dans les essais réalisés en atmosphère contrôlée à 2,1 ppm (2,7 mg.m⁻³ ; 81.5% RH, 23.6°C), soit une capacité de piégeage de 1,32 mg. Cela a été déterminé en prélevant pendant 8 heures à un débit de 1 L.min⁻¹ une atmosphère en hydrazine simultanément sur 4 préleveurs. Le filtre arrière est retiré et remplacé

toutes les heures puis analysé. La concentration mesurée sur ces filtres n'a jamais dépassé 5% de la concentration en amont.

De plus, les filtres sont recouverts avec une quantité d'acide sulfurique permettant théoriquement de collecter environ 4,5 mg d'hydrazine, ce qui pour un prélèvement de 240L d'air correspond à 18,8 mg.m⁻³ d'hydrazine.

Limite de détection :

Le protocole OSHA ORG-108 précise que la limite de détection de l'ensemble de la procédure est de 5,48 ng par échantillon soit 0,023 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 240 L.

Limite de quantification :

D'après le protocole OSHA ORG-108, la limite de quantification est de 18,3 ng par échantillon soit 0,076 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 240 L.

Domaine de mesure accessible :

A partir des données sur la limite de quantification (18,3 ng sur support) et la capacité de piégeage (1,32 mg sur support) décrites précédemment et en considérant un prélèvement de 8h au débit de prélèvement recommandé soit un volume prélevé de 480 L, le domaine de mesure accessible estimé couvre largement 0,1 à 2 x VLEP-8h.

Efficacité de désorption :

L'efficacité d'extraction déterminée après dopage des filtres par injections liquides sur la gamme de concentration de 6,5 à 26 µg.m⁻³ est en moyenne de 98,7%.

Taux de récupération :

Le protocole OSHA présente les résultats obtenus lors de l'analyse d'échantillons préparés par prélèvement à 1 L.min⁻¹ d'une atmosphère contrôlée à environ 80% d'humidité relative et une température comprise entre 22 et 26°C et une concentration de 12,22 µg.m⁻³ d'hydrazine. Certains échantillons sont analysés immédiatement et d'autres sont conservés à température ambiante (20-25°C) ou à 0°C pendant maximum 19 jours (3 tubes sont analysés tous les 3 jours). Les taux de récupération moyens sont de 91% après stockage 19 jours à 0°C et 80% après stockage 19 jours à 20-25°C.

Linéarité du détecteur :

La linéarité est vérifiée en 5 points entre 6,5 à 26 µg.m⁻³ (pour 240 L de prélèvement) et est confirmée statistiquement (test de Cochran) et graphiquement dans le protocole OSHA.

Conservation des échantillons :

Le protocole OSHA ORG-108 indique, dans l'historique, que parmi les améliorations l'ajout d'EDTA sel disodique permet d'améliorer la stabilité des filtres après extraction. Les tests de conservation mettent en évidence que les échantillons extraits et les échantillons extraits puis

dérivés restent stables pour au moins 24 h et que le taux de récupération en hydrazine pour des échantillons stockés à température ambiante pendant 19 jours est en moyenne de 80 % à la concentration cible de 13 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les résultats sont meilleurs lorsque les échantillons sont conservés à 0°C (91% en moyenne).

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer l'hydrazine présente dans l'air des lieux de travail.

Au niveau du prélèvement, le protocole OSHA précise qu'en général tout composé réagissant avec l'acide sulfurique va diminuer le volume de claquage et que tout composé réagissant avec l'hydrazine ou le sulfate d'hydrazine est un potentiel interférent. Il convient également de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre l'hydrazine et les autres composés présents dans l'air échantillonné.

Incertitudes :

Le protocole OSHA ORG-108 précise que l'erreur standard à 13 $\mu\text{g.m}^{-3}$ est estimée à 7,5% et que pour cette même concentration la fidélité globale de l'ensemble de la méthode (« *precision of the overall procedure* ») pour un niveau de confiance de 95% à température ambiante est de $\pm 14.8\%$ avec une prise en compte de 5% d'erreur pour le prélèvement.

La méthode n°2 présente, essentiellement au travers du protocole OSHA ORG-108, des données de validation complètes satisfaisant à la plupart des exigences de la norme NF EN 482. Étant donné le manque d'information sur le protocole MDHS 86/2, le prélèvement sur 2 filtres contenus dans une cassette 37 mm à un débit de 1 L.min⁻¹ est à privilégier.

Le domaine de validation couvre 0,5 à 2 fois la VLEP-8h pour un prélèvement de 240 L. Compte-tenu de la limite de quantification de 0,076 $\mu\text{g.m}^{-3}$ largement inférieure à 0,1 fois la VLEP-8h et de la capacité de piégeage de 5,5 mg.m^{-3} largement supérieure à 2 fois la VLEP-8h, le domaine de mesure accessible couvre bien 0,1 à 2 fois la VLEP-8h en réalisant un seul prélèvement de 8h à 1L.min⁻¹. Les interférences sont identifiées de façon générale. Des données d'incertitudes sont disponibles mais non déterminées selon la norme NF EN 482.

En conséquence, la méthode n°2 est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

4.3.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné, désorption solvant, puis analyse par GC-MS

Cette méthode est décrite par le protocole MAK-DGUV 213/520.

Cette méthode consiste à prélever l'air par pompage au travers d'un tube préparé au laboratoire en utilisant un tube XAD 2 (200mg) imprégné de 2,4 pentanedione (5% de la masse). Le prélèvement est réalisé à 200 mL.min⁻¹ pour un volume recommandé de 48 L sur une période de 4 heures. Après prélèvement, le 3,5-diméthylpyrazole résultant de la réaction entre la 2,4-pentanedione et l'hydrazine est extrait avec du méthanol puis analysé par chromatographie gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse.

Domaine de validation :

La méthode a été évaluée selon les exigences de la norme NF EN 482 à partir de 2 solutions de 0,12 et 1,21 mg d'hydrazine par mL de méthanol par injection de 5 µL et également 10 µL sur tube pour le niveau le plus élevé, soit une quantité de 0,6, 6 et 12 µg d'hydrazine sur support. Le domaine de validation pour un prélèvement de 48 L d'air est de 12,5 à 250 µg.m⁻³ soit environ 1 à 20 fois la VLEP-8h.

Capacité/ volume de claquage :

Aucun test de claquage n'est présenté, cependant la méthode est validée sur un domaine allant jusqu'à 250 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 48 L ce qui est largement supérieur à 2 fois la VLEP-8h.

Limite de quantification :

Le protocole MAK précise que la limite de quantification a été calculée en utilisant la méthode de «la valeur des blancs » selon la DIN 32645. La limite de quantification ainsi calculée est de 2 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 48 L, une solution de désorption de 2 mL et un volume d'injection de 1 µL soit 0,096 µg par tube.

Domaine de mesure accessible :

A partir des données sur la limite de quantification (0,096 µg sur support) et le domaine de validation décrits précédemment et en considérant un prélèvement de 8h au débit de prélèvement recommandé soit un volume prélevé de 96 L, le domaine de mesure accessible estimé est de 1 à 125 µg.m⁻³ qui correspond à 0,07 à 10 * VLEP-8h.

Taux de récupération :

Des tests de récupération ont été effectués selon la norme NF EN 482 en ajoutant des solutions liquide d'hydrazine de concentrations différentes puis en faisant circuler 200 mL.min⁻¹ d'air sur une période de 2 heures à 23°C et une humidité relative de 65% permettent d'obtenir des taux de recouvrement moyens supérieurs à 82%.

Linéarité du détecteur :

La linéarité est vérifiée lors de l'analyse des 6 points d'étalonnage correspondants à des concentrations en hydrazine comprises entre 3,1 à 126,3 µg.m⁻³ (pour 48 L de prélèvement).

Conservation des échantillons :

Le protocole précise que les tubes peuvent être conservés à température ambiante sans aucune perte pendant au moins 14 jours sans plus d'informations.

Spécificité de la méthode - Interférents :

Aucune information sur la présence ou non d'interférent n'est présente dans le protocole.

Incertitudes :

Le protocole MAK indique que les incertitudes ont été estimées en prenant en compte tous les facteurs ayant une influence tels que stipulés dans la norme EN 482. L'incertitude globale élargie ainsi calculée est de 18%.

La méthode n°3 présente au travers du protocole MAK DGUV 213 des données de validation partielles.

Le domaine de mesure accessible couvre ainsi de 0,07 à 10 fois la VLEP-8h en considérant la limite de quantification de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et le domaine de validation allant jusqu'à $125 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement de 8h soit un volume de 96 L.

Néanmoins aucun test n'a été réalisé en atmosphère contrôlée, et les taux de récupération moyens mesurés sont de l'ordre de 82% avec une incertitude élargie de 18%.

Les interférences ne sont pas identifiées, toutefois certains composés comme les dérivés aminés peuvent consommer du réactif et réduire la capacité du support. De plus, les conditions de conservation ne sont pas accompagnées de résultats de test. Des données d'incertitudes sont disponibles et calculées selon la norme NF EN 482.

Dans ces conditions, la méthode n°3 est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

4.3.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement actif à travers un barboteur, analyse par spectrophotométrie

Cette méthode est décrite par deux protocoles : NIOSH 3503 (1994) et IFA 7635. Elle consiste à prélever l'air par pompage à travers un barboteur contenant de l'acide (15 ml 0,1 M HCl dans de l'eau distillée pour le protocole NIOSH et 1,4M d'acide sulfurique dans une bouteille de type B70 pour le protocole IFA). Dans le protocole NIOSH, après prélèvement, la solution est rendue neutre ou légèrement alcaline en ajoutant de l'hydroxyde de sodium puis une solution de 0,168 M p-diméthylaminobenzaldéhyde est ajoutée et enfin après 30 minutes de l'acide acétique glacial.

Dans le protocole IFA 7635 après le prélèvement la solution est récupérée avec l'ajout d'une solution de diméthylaminobenzaldéhyde puis complétée avec de l'eau.

Les dérivés quinoïdes de diméthylaminobenzaldazine ainsi formés sont ensuite analysés par spectrométrie UV.

Le protocole NIOSH 3503 est le plus détaillé des deux. Il fournit des données d'incertitude et de récupération issus d'essais en atmosphère contrôlée dans le domaine de validation de 0,59 à $3,4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour 91 L.

- Fidélité globale (« Overall precision ») : 0,0094
- Efficacité de prélèvement : 99,7%
- Taux de récupération de 103, 98 et 101% pour 3 niveaux d'hydrazine (60,7 ; 121 et 243 μg sur support
- Conservation : 6 jours à température ambiante pour une quantité de 121 μg d'hydrazine.

Il est applicable pour une concentration comprise entre 90 et $3000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (pour un prélèvement de 100 L qui correspond au volume maximal du protocole) ou entre 600 et $27000 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (pour un prélèvement de 15 L).

La limite de détection de la procédure est de 0,9 µg par prélèvement soit, pour le volume maximal de 100L, 9 µg.m⁻³. La limite de quantification peut être calculée en considérant la limite de détection multipliée par 3,33 soit 30 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 100L, ce qui correspond à 2 fois la VLEP-8h.

Ce protocole a donc été validé pour une gamme de concentration supérieure à celle recherchée. Avec un volume maximal de 100 L, le domaine d'application est compris entre environ 7 et 230 fois la VLEP-8h. Le protocole IFA spécifie un domaine de validation plus bas avec une limite de quantification à 10 µg.m⁻³ pour un prélèvement de 140 L sur deux heures et une valeur limite de 130 µg.m⁻³ mais sans aucune donnée de validation.

La méthode n°4 présente au travers du protocole NIOSH 3503 des données de validation partielles. Le domaine de mesure accessible est très supérieur au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour un volume maximal de 100 L.

Les interférences ne sont pas identifiées et les conditions de conservation ne sont pas accompagnées de résultats de test. Les données d'incertitudes disponibles n'ont pas été déterminées selon la norme NF EN 482.

En conséquence, la méthode n°4 est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h française.

De plus, le système de prélèvement par barbotage n'est pas recommandé en raison des contraintes de mise en œuvre pratique de la méthode sur le terrain et des risques encourus (déversement accidentel de la solution de barbotage, bris du dispositif de prélèvement notamment avec les barboteurs en verre, perte d'échantillon...).

4.4 Conclusions et recommandations

Concernant la mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail, quatre méthodes ont été recensées et évaluées :

- Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant de terre de diatomée imprégnée, désorption solvant, dérivation puis analyse par HPLC-UV
- Méthode n°2 : Prélèvement actif sur filtres imprégnés, désorption solvant, dérivation puis analyse par LC-UV
- Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné, désorption solvant, puis analyse par GC-MS
- Méthode n°4 : Prélèvement actif par barbotage dans une solution d'acide, dérivation et analyse par spectrophotométrie

Parmi ces 4 méthodes, 2 ont été classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h :

- La méthode n°1, en raison d'un domaine de validation non précisé ou non adapté pour couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h et les problèmes de rendements d'extraction et de stabilité décrits dans le protocole OSHA ORG-108.
- La méthode n°4 en raison d'un domaine de validation non adapté pour couvrir 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

La méthode 2 est partiellement validée et a été classée en catégorie 1B, au regard des données disponibles dans le protocole OSHA ORG-108 reposant sur un prélèvement sur 2 filtres contenus dans une cassette, pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h, en réalisant un prélèvement de

8h au débit de 1 L.min⁻¹. Le protocole MDHS 86/2, mettant en œuvre la même méthode mais avec un support de prélèvement constitué d'un porte filtre ouvert (Deldrin) avec des filtres en fibres de verre imprégnés d'acide phosphorique, fournit peu de données de validation et n'est donc pas recommandé.

La méthode n°3, décrite par le protocole MAK DGUV 213/520 a été classée en catégorie 2 pour le suivi de la VLEP-8h étant donné l'absence de test en atmosphère contrôlée, le manque d'information concernant les interférents et les conditions de conservation et un taux de récupération de l'ordre de 82% avec une incertitude de 18%.

En conséquence, le groupe de travail recommande la méthode 2.

Tableau 25 : Méthode recommandée pour la mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
2	Prélèvement Actif sur filtre imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par LC-UV	OSHA ORG-108	1B

4.5 Bibliographie

Date du recensement des protocoles : septembre 2017

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

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

Anses (2016) Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur. Rapport du groupe de travail « Métrologie ». Agence nationale de sécurité sanitaire, Maisons-Alfort, France.

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

Directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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)

HSE MDHS 86/2 : HSE - Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance – MDHS 86/2 - Hydrazine in air – Novembre 2014 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs86-2.pdf>, accédé le 28/09/2017)

IFA ; Kennzahl: 7635 Hydrazin (2002)

INRS FT21 : Fiche toxicologique n°21, édition 2013 - http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_21, consulté le 04/09/2017

INRS MétroPol Hydrazine M-7

(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_7, accédé le 28/09/2017))

INRS MétroPol Hydrazine M-12

(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_12, accédé le 28/09/2017))

MAK DGUV 213/520 : Method for the determination of hydrazine in workplace air using gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) - DGUV Information 213-520 Method 04 (2014) The MAK Collection for Occupational Health and Safety 2017, Vol 2, No 3

(<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.am30201e2017>, accédé le 28/09/2017)

NIOSH 3503- NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition Hydrazine: Method 3503, Issue 21 dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3503.pdf>)

OSHA ORG-20 - OSHA Sampling and analytical methods – Hydrazine - Method ORG-20: September 1980 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org020/org020.html>)

OSHA ORG-108 - OSHA Sampling and analytical methods – Hydrazine - Method ORG-108: February 1997 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org108/org108.html>)

5 1,2-Epoxypropane

5.1 Informations générales

5.1.1 Identification de la substance

Tableau 26 : Identification du 1,2-époxypropane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	1,2-Epoxypropane	HSDB
Synonymes	methyloxirane, oxyde de propylène	
N° CAS	75-56-9	
N°CE (EINECS ou ELINCS)	200-879-2	
Formule brute	C ₃ H ₆ O	
Formule développée		
Famille chimique	époxyde	
<i>HSDB</i> : http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+173		

5.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 27 : Propriétés physico-chimiques du 1,2-époxypropane

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide incolore, d'odeur douce	HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	58,08	
Point d'ébullition (°C)	34,23	
Point de fusion (°C)	-112,13	
Densité vapeur (air=1)	2,0	
Densité relative (eau=1)	0,8304 à 20°C	
Tension de vapeur	538 mmHg à 25°C, soit 71,7 kPa à 25°C.	
Solubilité (g.L ⁻¹)	Soluble dans l'eau à 40,5% en masse à 20°C ou 590 g.L ⁻¹ à 25°C. Miscible avec l'acétone, le benzène, le tétrachlorure de carbone, le méthanol et l'éther. Soluble dans les alcools et l'éther	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 2,41 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,41 ppm	
Principales impuretés	Acétaldéhyde et propionaldéhyde	
<i>HSDB</i> : http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+173		

Compte tenu de sa pression de vapeur, le 1,2-époxypropane est présent exclusivement en phase gazeuse dans l'air aux conditions ambiantes. Il se dégrade dans l'atmosphère par réaction avec les radicaux hydroxyles formés par la photochimie. Son temps de demi-vie est estimé à 30 jours. (source HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+173>, consulté le 06/09/2018).

5.1.3 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP09) approuvés par l'Union européenne, cette substance est un liquide et une vapeur extrêmement inflammable, est toxique par contact cutané, toxique par inhalation, peut causer le cancer et induire des anomalies génétiques, est nocive en cas d'ingestion, provoque de sévères irritations oculaires et peut irriter les voies respiratoires (Cf. Tableau 28).

Tableau 28 : Classification du 1,2-époxypropane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
ATP09	Liquides inflammables, catégorie 1 Cancérogénicité, catégorie 1B Mutagénicité sur les cellules germinales, catégorie 1B Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie cutanée), catégorie 3 Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 Irritation cutanée catégorie 2 Lésions oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 2 Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique – catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H224 – liquide et vapeurs extrêmement inflammables H350 – Peut provoquer le cancer H340 – Peut induire des anomalies génétiques H331 – Toxique par inhalation H311 – Toxique par contact cutané H302 – Nocif en cas d'ingestion H315 – Provoque une irritation cutanée H319 – Provoque une sévère irritation des yeux H335 – Peut irriter les voies respiratoires	Danger	

(Source Echa <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.800>, consulté le 14/09/2018)

En outre, la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH indique que cette substance est nocive pour les organismes aquatiques et provoque une irritation cutanée.

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

Cette substance fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un tonnage compris entre 1 000 000 et 10 000 000 tonnes par an. Il s'agit d'une substance considérée comme extrêmement préoccupante (SVHC : Substance of very high concern) et est incluse dans la liste des substances candidates à l'autorisation.

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.800>, consulté le 14/09/2018)

5.1.4 Utilisations professionnelles

Production

Le 1,2-époxypropane est fabriqué selon deux types de procédés principaux :

- le procédé dit de chlorhydrine (procédé historique), dans lequel le propylène est traité à l'acide hypochloreux (chlore et eau) pour produire de la chlorhydrine de propylène, qui est convertie en 1,2-époxypropane par hydroxyde de calcium ou hydroxyde de sodium.
- Les procédés de peroxydation (plus récents) qui utilisent un oxydant tel qu'un hydroperoxyde organique (hydroperoxyde de tert-butyle ou hydroperoxyde d'éthylbenzène) ou l'acide peracétique pour convertir le propylène en 1,2-époxypropane. (source : HSDB : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~vvhglr:1>)

Usages / secteurs d'activité

Le 1,2-époxypropane est utilisé comme intermédiaire de synthèse dans la fabrication des mousses polyuréthanes et de résines polyesters insaturées, dans la préparation de lubrifiants, de tensioactifs, et d'émulsifiants d'huile. Il est également utilisé pour la stérilisation d'équipement médical et comme agent de fumigation en pasteurisation alimentaire.

5.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

5.2.1 VLEP françaises

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

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

5.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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 = 2,4 mg.m⁻³
- VLCT-15min = non établie.

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

5.3.1 Recensement des méthodes de mesure

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

Tableau 29 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 88 (1991) NIOSH 1612 (1994) HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001) ZH 1-120-28E/1B (1994)	/
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant puis dérivation HBr Analyse par GC/ECD	ZH 1-120-28E/2 (1994)	/
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space GC/MS ou GC/FID	BGI 505-28-04 (2007) ZH 1-120-28E/1A (1994)	/
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	ZH 1-120-28E/3 (1994) HSE MDHS 104/method1 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2001)	NF EN ISO 16017-1 (2001)
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC	HSE MDHS 88 (1997) NF ISO 16200-2 (2001)	/
6	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC-FID	NF EN ISO 16017-2 (2003)	NF EN ISO 16017-2 (2003)

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail, deux d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur.

Le Tableau 30 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 4.

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes applicables à l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 5.3.2.

Tableau 30 : Principe détaillé des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail

Méthode		protocoles			
N°	Description	référence	support	Désorption	Analyse
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 88 (1991)	Anasorb 747 (140/70 mg)	CS ₂	GC/FID
		NIOSH 1612 (1994) HSE MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001)	Charbon actif (100/50 mg)	CS ₂	
		ZH 1-120-28E/1B (1994) BGI-505-28-01GC (1994) IFA 7315 (1994)	Charbon actif (300/700 mg, type Dräger type B)	CH ₂ Cl ₂ / CS ₂ / MeOH (60/35/5)	
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant puis dérivation HBr Analyse par GC/ECD	ZH 1-120-28E/2 (1994) BGI 505-28-02GC (1994)	Charbon actif (400 /200 mg)	Toluène/CS ₂ (99/1)	GC/ECD
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space GC/MS ou GC/FID	BGI 505-28-04 (2007)	Charbon actif (400 /200 mg)	N,N-diméthylacétamide/eau (80/20)	GC head space / MS
		ZH 1-120-28E/1A (1994) BGI-505-28-01DRGC (1994)	Charbon actif (700/390 mg, type SKC 226-36)	N,N-diméthylacétamide	GC head space / FID
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	ZH 1-120-28E/3 (1994) BGI-505-28-03GC (1994)	XAD-4	thermique	GC/FID
		HSE MDHS 104/method1 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2001)	Chromosorb 106		GC
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC	HSE MDHS 88 (1997)	Charbon actif : Dräger Orsa 5, 3M 3500/20, SKC 575-001	Non précisé (par défaut CS ₂)	GC
		NF ISO 16200-2 (2001)	Charbon actif : Dräger Orsa 5, 3M 3500/20, SKC 575, assay technology	Non précisé (par défaut CS ₂)	GC
6	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC-FID	NF EN ISO 16017-2 (2003)	Chromosorb 106	thermique	GC

5.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/2398.

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 : **0,24 – 4,8 mg.m⁻³** pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

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

Tableau 31 : Classement des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h	
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support Anasorb 747 Désorption CS ₂	OSHA 88	1B
		Support charbon actif Désorption CS ₂	NIOSH 1612 HSE MDHS 96 NF ISO 16200-1	3
		Support charbon actif Désorption CH ₂ Cl ₂ / CS ₂ / Méthanol	ZH 1-120-28E/1B BGI-505-28-01GC IFA 7315	
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant puis dérivation HBr Analyse par GC/ECD	Support charbon actif Désorption Toluène/CS ₂ Dérivation HBr	ZH 1-120-28E/2 BGI 505-28-02GC	1B
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space GC/MS ou GC/FID	Support charbon actif Désorption N,N-diméthylacétamide / eau GC/MS	BGI 505-28-04	1B
		Support charbon actif Désorption N,N-diméthylacétamide GC/FID	ZH 1-120-28E/1A BGI-505-28-01DRGC	1B
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	Support XAD4 Désorption thermique	ZH 1-120-28E/3 BGI-505-28-03GC	3*
		Support Chromosorb 106 Désorption thermique	HSE MDHS 104/method1 NF EN ISO 16017-1	
5	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC	Badge charbon actif Désorption solvant (CS ₂)	HSE MDHS 88 NF ISO 16200-2	3*
6	Prélèvement passif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC-FID	Badge Chromosorb 106 Désorption thermique	NF EN ISO 16017-2	3*

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

Le graphique ci-dessous présente le domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2017/2398.

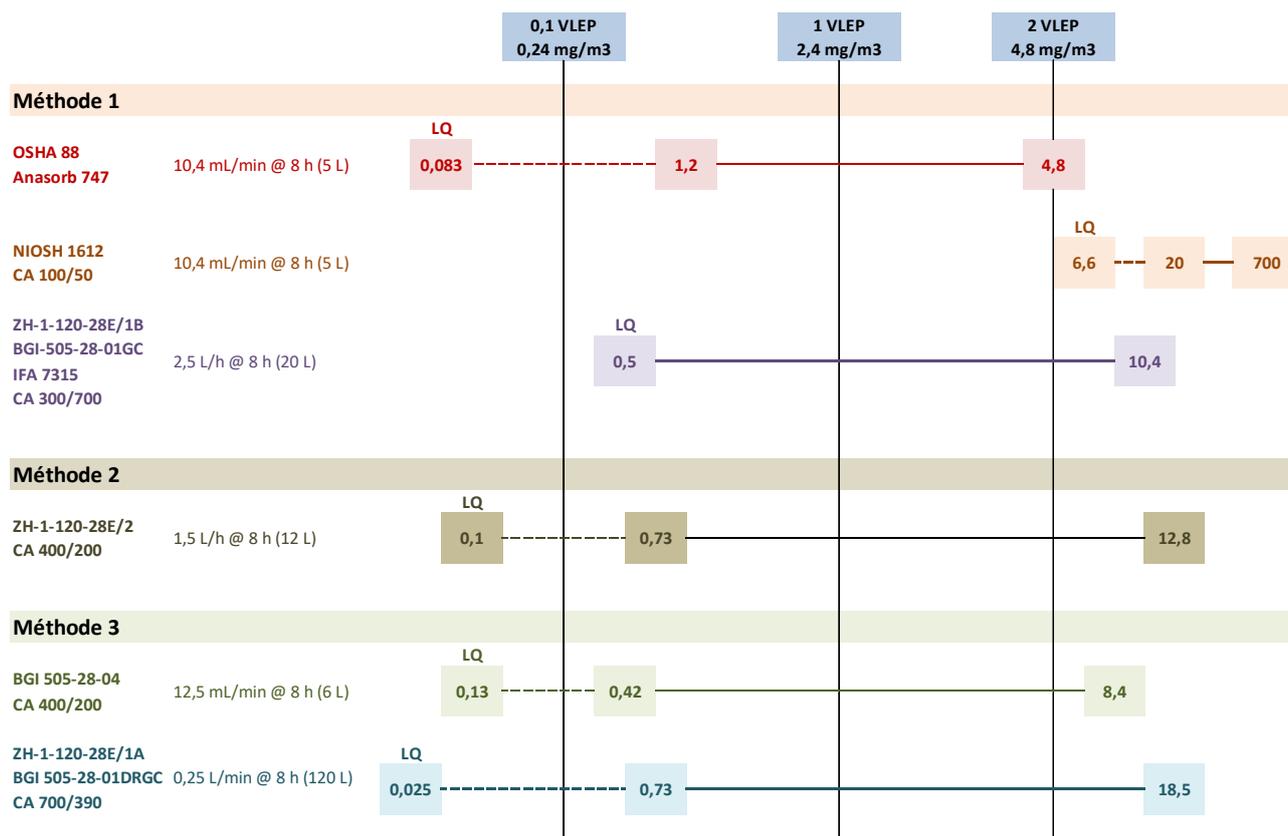


Figure 5 : 1,2-époxypropane - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

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

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption chimique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Cette méthode est décrite au travers de 5 protocoles. La norme ISO 16200-1 (2001) et le protocole HSE MDHS 96 (2000) sont communs aux composés organiques volatils et ne présentent que peu d'informations relatives au 1,2-époxypropane. Les deux renvoient systématiquement au protocole NIOSH 1612 (1994).

L'évaluation de la méthode détaillée ci-dessous repose donc essentiellement sur l'analyse des données issues des protocoles OSHA 88 (1991), NIOSH 1612 (1994) et ZH 1-120-28E/1B (1994). Ce dernier est identique au protocole BGI 505-28-01GC (1994) et plus détaillé que le protocole IFA 7315 (1994). Il utilise comme support un tube de charbon actif de grande capacité (300/700 mg de type Dräger B) avec une désorption par solvant à l'aide d'un mélange de dichlorométhane, de CS₂ et de méthanol (60/35/5). Le protocole NIOSH 1612 se base sur un support classique de charbon actif (100/50 mg) avec une désorption au CS₂. Le protocole OSHA 88 rapporte quant à lui une perte observée de 20% de 1,2-époxypropane sur un support charbon actif en présence de forte humidité relative (80%) lors des tests de piégeage et recommande d'utiliser préférentiellement l'Anasorb 747 (140/70 mg) comme support. A noter que même si le taux de récupération sur

charbon actif n'est que de 80 %, cette valeur respecte les exigences de la norme NF EN 482. L'analyse est réalisée par GC/FID pour tous les protocoles.

Par ailleurs, le protocole OSHA présente des données de validation pour deux valeurs cibles : 1 ppm (valeur identique à la VLEP-8h) et 20 ppm. Seules les données de validation correspondant à la première valeur sont utilisées pour l'évaluation de la méthode.

Les conditions de prélèvement sont les suivantes :

- Le protocole OSHA 88 recommande un débit de 0,1 L.min⁻¹ et un volume de prélèvement de 5 litres du fait d'un volume de claquage observé de 11,1 litres lors d'un prélèvement dans une atmosphère humide (HR = 80%) contenant 40 ppm soit environ 96 mg.m⁻³ de 1,2-époxypropane. Ce qui limite la durée de prélèvement à 50 minutes. Il est possible d'effectuer un prélèvement d'air sur 8 heures avec un débit de 10 mL.min⁻¹.
- Le protocole NIOSH 1612 propose une plage de débit de prélèvement comprise entre 0,01 et 0,2 L.min⁻¹ pour un volume maximum de 5 litres, du fait d'un volume de claquage observé de 8,3 litres (prélèvement à 0,185 L.min⁻¹ à une atmosphère de 484 mg.m⁻³). Selon le débit, et compte tenu de la contrainte du débit, la durée maximale de prélèvement varie entre 25 min (0,2 L.min⁻¹) à 8,3 h (0,01 L.min⁻¹).
- Le protocole allemand ZH-1-120-28E/1B utilise des supports de plus forte capacité et recommande un débit maximum de 2 L.h⁻¹ sur 8 heures jusqu'à 10 L.h⁻¹ sur 2 heures. Le volume de prélèvement lors des essais de validation est de 20 litres (sur la gamme 0,5 à 10,4 mg.m⁻³). Mais, pour un prélèvement sur 8 heures, le volume maximal serait de 16 litres.

Pour les deux protocoles OSHA 88 et NIOSH 1612, la désorption chimique est réalisée avec 1 mL de CS₂ avec une agitation de 30 minutes. Le protocole ZH-1-120-28E/1B réalise la désorption à l'aide de 2,5 mL d'un mélange de dichlorométhane, de CS₂ et de méthanol (60/35/5). L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme avec une quantité de solution extraite injectée variant de 1 µL (OSHA 88) à 5 µL (NIOSH 1612).

Domaine de validation :

OSHA 88 : le domaine de validation couvre **1,2 à 4,8 mg.m⁻³** soit 0,5 à 2 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 5 litres (soit de 6 à 24 µg par support).

NIOSH 1612 : le domaine de validation couvre **20 à 700 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 5 L, soit 8,3 à 292 VLEP-8h et équivaut à une quantité sur tube de 100 à 3500 µg.

ZH-1-120-28E/1B : Le protocole est validé de **0,5 à 10,4 mg.m⁻³** en considérant un volume prélevé de 20 L avec par exemple un débit de 5 L.h⁻¹ sur une durée de 4 heures. Le domaine équivaut à 0,2 – 4 VLEP-8h et une quantité sur support de 10,4 à 208 µg.

Limite de détection :

OSHA 88 : la limite de détection globale est de 0,415 µg déterminée par dopage d'une quantité de 1,2-époxypropane donnant après analyse un pic similaire au seuil de détection analytique. Elle correspond à une concentration de **0,083 mg.m⁻³** pour 5 L de prélèvement.

NIOSH 1612 : le protocole indique une limite de détection estimée de 0,01 mg par échantillon, soit **2 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 5 L.

ZH-1-120-28E/1B : aucune limite de détection n'est renseignée.

Limite de quantification :

OSHA 88 : la limite de quantification est identique à la limite de détection, soit **0,083 mg.m⁻³**. Cette valeur répond en effet aux exigences de récupération (>75 %) et d'incertitude (< ± 25 %) du protocole.

NIOSH 1612 : La limite de quantification n'est pas renseignée. Elle peut être estimée à partir de la limite de détection en considérant que $LQ = LD \times 3,3$, ce qui donne une valeur **de 6,6 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 5 L.

ZH-1-120-28E/1B : la limite de quantification de la méthode est de 10 µg soit **0,5 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 20 L. A noter que l'IFA 7315 décrivant le même protocole indique une limite de quantification de 0,2 mg.m⁻³, mais il s'agit sans doute d'une erreur d'unité car 0,2 ppm correspond à 0,5 mg.m⁻³.

Capacité / volume de claquage :

OSHA 88 : le volume de claquage déterminé expérimentalement est de **11,1 L** correspondant à 5 % de perçage du 1,2-époxypropane sur la première section du tube (140 mg) lors du prélèvement d'une concentration de 40 ppm à un débit de 0,1 L.min⁻¹ dans des conditions de température ambiante (20-25 °C) et de forte humidité relative (80 %). Le volume de claquage correspond à une moyenne sur 3 essais. Cela correspond à une capacité sur tube Anasorb 747 de 1,07 mg.

NIOSH 1612 : un claquage a été observé après 45 min d'un prélèvement d'une atmosphère à une concentration de 484 mg.m⁻³ en 1,2-époxypropane à un débit de 0,185 L.min⁻¹ en atmosphère sèche. Cela correspond à un volume de claquage de **8,325 L**, ce qui équivaut à une capacité de 4 mg de 1,2-époxypropane sur le support de charbon actif (section de 100 mg).

ZH-1-120-28E/1B : Aucun claquage n'a été observé pour un prélèvement de 20 L à un débit de 10 L.h⁻¹ pendant 2 heures pour des concentrations variant de 0,5 à 10,4 mg.m⁻³ à une humidité relative comprise entre 40 et 50 %. Le volume de claquage est donc > 20 L pour le support charbon actif de plus forte capacité. La capacité en 1,2-époxypropane est donc > 208 µg.

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de limite de quantification et des volumes de prélèvement des différents protocoles basées sur les capacités des supports.

Pour le protocole OSHA 88, le domaine de mesure accessible est de **0,083 à 4,8 mg.m⁻³** pour un volume de 5 L, ce qui permet de couvrir 0,03 à 2 fois la VLEP-8h. pour un débit de 10 mL.min⁻¹ sur une durée de 8 heures. ;

Pour le protocole NIOSH 1612, le domaine de mesure accessible est de **6,6 à 700 mg.m⁻³** pour un volume de 5 L, bien au-delà de 2 fois la VLEP-8h.

Pour le protocole ZH-1-120-28E/1B, le domaine de mesure accessible est de **0,5 à 10,4 mg.m⁻³** pour un volume de 20 L, ce qui permet de couvrir 0,2 à 4,3 fois la VLEP-8h.

Efficacité de désorption :

OSHA 88 : L'efficacité de désorption a été déterminée après dopage du support (section principale) avec 3 différentes solutions de 1,2-époxypropane correspondantes à des concentrations dans l'air de 0,5, 1 et 2 ppm, soit des quantités respectives de 5,976, 11,95 et 23,9 µg par échantillon. La procédure a été répétée 6 fois. Le taux de désorption obtenu variait entre 97 % et 102 %. L'efficacité de désorption est du même ordre pour des concentrations plus élevées comprises entre 10 et 40 ppm de 1,2-époxypropane (quantités sur support comprises entre 120 et 478 µg).

NIOSH 1612 : le protocole indique une efficacité de désorption de 88 % pour 600 µg de 1,2-époxypropane sur support, de 95 % pour 1200 µg et de 96 % pour 2400 µg. La procédure n'est pas détaillée.

ZH-1-120-28E/1B : l'efficacité de désorption a été déterminée en injectant différentes quantités de 1,2-époxypropane dans une enceinte fermée, puis en prélevant 20 L durant 2 heures à 10 L.h⁻¹ d'une atmosphère à température ambiante et à un taux d'humidité relative de 40%-50% au travers de cette enceinte. L'efficacité de désorption obtenue est supérieure à 90 % pour des concentrations variant de 0,5 à 10,4 mg.m⁻³. Le protocole IFA 7315 fournit une valeur plus précise de 94 % (± 5%).

Influence des conditions environnementales :

Mis à part le protocole OSHA 88, aucun protocole n'a testé l'influence des conditions environnementales sur la mesure du 1,2-époxypropane. La norme ISO 16200-1 et le protocole MDHS 96 soulignent pour le premier que la température et l'humidité relative peuvent affecter le volume de claquage et pour le second que l'humidité affecte l'efficacité de prélèvement en particulier pour un support contenant du charbon actif.

Le protocole OSHA 88 a réalisé la plupart de ses évaluations expérimentales à une humidité relative de 80 % : la détermination du volume de claquage, les essais de conservation et les essais de reproductibilité. Des conditions d'humidité élevée n'ont pas affecté la mesure du 1,2-époxypropane sur un support Anasorb 747.

Conservation des échantillons :

OSHA 88 : 36 prélèvements d'une atmosphère contenant 2,4 mg.m⁻³ de 1,2-époxypropane ont été réalisés à environ 80% d'humidité relative et à température ambiante. Six prélèvements ont été testés immédiatement, 15 autres conservés au réfrigérateur à 0 °C et les 15 restants stockés à température ambiante (21 – 25 °C) dans le noir. Le taux de récupération initial variait entre 87 % et 91 %. Pour les prélèvements réfrigérés, le taux de récupération variait entre 85 % et 94 % sans un effet significatif de la durée de stockage entre 3 à 15 jours. Pour le stockage à température ambiante, ce taux allait de 83 % à 94 % avec un faible effet de la durée de stockage notamment après plus de 3 jours. Les taux de récupération sont meilleurs à plus forte concentration (20 ppm soit 48 mg.m⁻³). Aucune migration vers la section de garde n'a été observée sur les échantillons réfrigérés. En revanche, les échantillons stockés à température ambiante montrent une migration pouvant atteindre 4 % après 15 jours. Le protocole recommande de stocker les échantillons prélevés à 0 °C ou moins pour limiter la migration du 1,2-époxypropane vers la section de garde du support. Quant à l'extrait obtenu après désorption au solvant, il reste stable plus de 24 heures (efficacité de désorption moyenne de 94 % en réinjectant l'extrait après 24 h).

Des essais de reproductibilité ont été menés sur des échantillons stockés 37 jours au réfrigérateur avec des taux de récupération compris entre 97 % et 102 %.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer le 1,2-époxypropane parmi d'autres COV. Les protocoles ne mentionnent pas d'interférents connus. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-époxypropane et les autres COV présents dans l'air échantillonné. Le protocole OSHA 88 indique notamment que la présence d'autres solvants pourrait affecter la capacité de prélèvement de l'Anasorb 747.

Incertitudes :

Le protocole OSHA 88 a déterminé l'incertitude élargie de la méthode (« *precision overall procedure* ») à partir des essais menés sur le stockage, en prenant en compte la durée de stockage, une erreur de 5 % sur le débit donné par la pompe et la fidélité des concentrations répétées. **L'incertitude élargie est de $\pm 11,2$ % pour une concentration cible de $2,4 \text{ mg.m}^{-3}$** (correspondant à la VLEP-8h) et de $\pm 12,7$ % pour une concentration cible de 48 mg.m^{-3} .

Des tests de reproductibilité sur 6 échantillons ont été menés avec du personnel étranger au protocole. Ces tests ont permis de déterminer une justesse de la mesure à partir de prélèvements de 1,2-époxypropane à une concentration de $2,4 \text{ mg.m}^{-3}$ en humidité élevée (80 %) comprise entre -2,8% et +2%, ainsi qu'une fidélité relative de 5 %.

Le protocole NIOSH 1612 fournit une fidélité analytique (« *precision* ») de 2,9 % pour une gamme de 0,6 à $2,4 \text{ mg}$ de 1,2-époxypropane sur support. Il indique également une justesse (« *bias* ») de -1,8 %, une fidélité globale (« *overall precision* ») de 8,5 % et **une incertitude globale (« *accuracy* ») de $\pm 11,9$ % pour une gamme de concentration comprise entre 121 et 485 mg.m^{-3}** , très élevée au regard de la VLEP-8h.

Le protocole ZH-1-120-28E/1B renseigne uniquement un coefficient de variation associé aux 6 réplicats réalisés à chaque niveau de concentration pour déterminer le domaine de validation de la méthode. Le coefficient de variation observé était de 11,2 % ($0,5 \text{ mg.m}^{-3}$), de 7,9 % (1 mg.m^{-3}), de 6,5 % ($5,2 \text{ mg.m}^{-3}$) et de 10,4 % ($10,4 \text{ mg.m}^{-3}$).

La méthode présente, notamment au travers du protocole OSHA 88, des données de validation complètes satisfaisant à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, que ce soit pour sa mise en œuvre avec un support adsorbant de type Anasorb 747 ou charbon actif de différentes capacités. L'ensemble des essais de validation ont été réalisés de surcroît en atmosphère humide pour prendre en compte l'influence des conditions environnementales.

L'utilisation d'un support en charbon actif, mis en avant dans les protocoles NIOSH 1612 et ZH-1-120-28E/1B, ne permet pas d'obtenir une limite de quantification suffisamment basse pour couvrir le domaine 0,1 à $2 \times \text{VLEP-8h}$, compte tenu des contraintes en termes de volume de claquage et d'essais de validation réalisés dans une gamme de concentration beaucoup plus élevée que la VLEP-8h. Seule l'utilisation du support de type Anasorb 747, recommandée dans le protocole OSHA 88, permet de couvrir le domaine 0,1 à $2 \times \text{VLEP-8h}$. Le faible volume de claquage contraint à utiliser un très faible débit de 10 mL.min^{-1} sur une durée de 8 heures pour respecter le volume maximum recommandé de 5 litres.

Des données d'incertitudes sont disponibles. Celles du protocole NIOSH 1612 sont associées à un domaine de concentration trop élevé. Le protocole ZH-1-120-28E/1B ne fournit qu'une partie des éléments d'incertitude. Seul le protocole OSHA 88 donne des

incertitudes élargies sur une gamme de concentration se situant au niveau de la VLEP-8h et qui répondent aux exigences de la norme NF EN 482.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. en considérant exclusivement le protocole OSHA 88 avec l'utilisation de l'Anasorb 747 comme support, et en maintenant un faible débit de 10 mL.min⁻¹ sur une durée de 8 heures pour ne pas dépasser le volume de claquage.

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

5.3.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant puis dérivation HBr - Analyse par GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption chimique, puis d'une dérivation de l'extrait à l'acide bromhydrique pour former du 2-bromopropanol et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD).

Cette méthode est décrite au travers du protocole ZH 1-120-28E/2 (1994) (identique au BGI 505-28-02GC (1994) retiré en octobre 2006). Il est basé sur le protocole ZH 1-120-27E/2GC utilisé pour la mesure de l'oxyde d'éthylène, avec lequel il partage de nombreux éléments en commun. Il utilise comme support un tube de charbon actif de capacité 400/200 mg avec une désorption par solvant à l'aide de 5 mL d'un mélange de toluène et de CS₂ (99/1) durant 1 heure. Un aliquot de 2 mL d'extrait est ensuite utilisé pour la réaction de dérivation avec 30 µL d'acide bromhydrique (HBr) pendant 30 minutes pour former le 2-bromopropanol. L'acide bromhydrique libre est ensuite neutralisé par du carbonate de potassium K₂CO₃. Le 2-bromopropanol est ensuite analysé par GC/ECD. La réaction avec HBr forme deux isomères du 2-bromopropanol qui peuvent être séparées ou non selon les colonnes chromatographiques. La somme des deux isomères doit systématiquement être prise en compte.

Le protocole recommande un débit maximal de 2,4 L.h⁻¹ (soit 40 mL.min⁻¹) et un volume de prélèvement à ne pas dépasser de 12 L. Ces conditions conduisent à une durée maximale de prélèvement de 5 heures. Pour couvrir une durée d'exposition de 8 heures, il convient de diminuer le débit à 1,5 L.h⁻¹.

Domaine de validation :

Le domaine de validation couvre **0,73 à 12,71 mg.m⁻³** soit 0,3 à 5,3 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 12 litres et une durée de 5 heures à un débit de 2,4 L.h⁻¹ (soit de 8,8 à 153 µg par support). Une diminution du débit à 1,5 L.h⁻¹ permet de couvrir 8 heures d'exposition.

Limite de détection :

Aucune limite de détection n'est renseignée. Elle peut être estimée à partir de la limite de quantification en considérant que LD = LQ/3,3, ce qui donne une valeur de 0,03 mg.m⁻³ pour un volume prélevé de 12 L (0,038 mg.m⁻³ pour un volume de 9,6 L).

Limite de quantification :

La limite de quantification de la méthode est de 0,58 ng de bromopropanol (somme des deux isomères) dans l'aliquot et correspond à 1,2 µg de 1,2-époxypropane sur support soit **0,1 mg.m⁻³** pour un prélèvement de 12 L.

Capacité / volume de claquage :

Aucune information sur le claquage n'est mentionnée dans le protocole. Néanmoins, le protocole BGI 505-28-04 associé à la méthode 3 utilise le même support de prélèvement et fournit des informations sur le volume de claquage. Aucun claquage n'a été observé pour un volume de prélèvement de 6,8 L d'une atmosphère chargée à 8,4 mg.m⁻³ de 1,2-époxypropane à un débit de 28,3 mL.min⁻¹ pendant 4 heures (ce qui équivaut à une capacité du support d'au moins 57 µg de 1,2-époxypropane). Or, le domaine de validation du protocole ZH 1-120-28E/2 couvre une capacité sur support allant jusqu'à 153 µg. Par ailleurs, une efficacité de désorption supérieure à 95 % a été observée après prélèvement d'une atmosphère chargée à différentes concentrations sur des tubes en série à 2,4 L.h⁻¹ pendant 5 heures, soit un volume total de 12 L. On peut estimer dans ces conditions qu'il n'y a pas de claquage observé au volume préconisé de 12 L.

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de limite de quantification et des volumes de prélèvement du protocole basées sur les capacités du support.

Il est de **0,1 à 12,71 mg.m⁻³** pour un volume de 12 L et 8 heures de prélèvement à 1,5 L.h⁻¹ (soit 25 mL.min⁻¹), ce qui permet de couvrir 0,05 à 5,3 fois la VLEP-8h.

Efficacité d'adsorption-désorption :

L'efficacité d'adsorption-désorption a été déterminée en injectant différentes quantités de 1,2-époxypropane dans une petite enceinte fermée, puis en prélevant 12 L d'air durant 5 heures à 2,4 L.min⁻¹ au travers de cette enceinte. Les conditions de température et d'humidité ne sont pas renseignées. L'efficacité d'adsorption-désorption obtenue est supérieure à 95 % pour des concentrations variant de 0,73 à 12,71 mg.m⁻³.

Influence des conditions environnementales :

L'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée, mais la méthode ne montre pas d'influence de l'humidité relative élevée jusqu'à 75 % sur le taux de récupération de l'oxyde d'éthylène.

Le 1,2-époxypropane étant moins volatil que l'oxyde d'éthylène, le taux de récupération du 1,2-époxypropane est au moins équivalent à celui de l'oxyde d'éthylène.

Conservation des échantillons :

Le protocole ne précise pas les conditions de conservation des échantillons. Toutefois, le protocole BGI 505-28-04 associé à la méthode 3 précise pour des supports charbon actif identiques que la durée de conservation des échantillons est au moins de 21 jours à température ambiante. Aucune perte de 1,2-époxypropane adsorbée n'a été observée sur cette durée.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer le 1,2-époxypropane spécifiquement. L'acide bromhydrique réagit également avec l'oxyde d'éthylène pour former du 2-bromoéthanol. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre les isomères du 2-bromopropanol recherchés et les éventuels autres produits organobromés comme le 2-bromoéthanol formés à partir des autres composés organiques volatils prélevés.

Incertitudes :

Peu d'éléments d'incertitude sont disponibles. Le coefficient de variation (CV) a été déterminé à partir de prélèvements réalisés à 3 niveaux de concentration et répétés 6 fois.

- CV = 11,1% @ 0,73 mg.m⁻³
- CV = 3,4 % @ 5,45 mg.m⁻³
- CV = 7,2 % @ 12,71 mg.m⁻³

La méthode présente des données de validation parfois incomplètes, mais renseignées en partie par d'autres protocoles issus d'autres méthodes utilisant le même support de prélèvement. L'influence des conditions environnementales sur le prélèvement du 1,2-époxypropane est à étudier plus attentivement, pour ne pas reposer uniquement sur les observations faites pour l'oxyde d'éthylène. L'efficacité de désorption n'est renseignée que pour une seule concentration dans la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. Quelques données d'incertitude sont disponibles mais elles nécessiteraient d'être davantage documentées notamment dans les faibles concentrations voisines de 0,1 VLEP-8h.

Une diminution du débit préconisé de 2,4 L.h⁻¹ à un débit de 1,5 L.h⁻¹ permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h en un seul prélèvement en respectant la contrainte du volume de claquage.

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

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que les solvants de désorption (toluène et CS₂) sont classés reprotoxiques de catégorie 2.

5.3.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption solvant – analyse headspace/GC/(FID-MS)

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption chimique, puis l'espace de tête de l'extrait (headspace) est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée soit à un détecteur à ionisation de flamme (HSGC/FID) ou à un spectromètre de masse (HSGC/MS).

Cette méthode est décrite au travers de deux protocoles assez voisins mais qui diffèrent par la capacité du support de prélèvement et par le détecteur utilisé pour l'analyse :

- Le protocole ZH 1-120-28E/1A (1994) identique au protocole BGI 505-28-01DRGC (1994) (version allemande) utilise comme support un tube de charbon actif de capacité 700/390 mg (type Qazi-Ketcham ou SKC 226-36) avec une désorption par solvant à l'aide de 3 mL

de N,N-diméthyl acétamide. L'extrait est introduit dans un flacon de 25 mL pour l'analyse de l'espace de tête, puis chauffé à 70 °C pendant 30 min, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un échantillonneur spécifique et couplé à un détecteur à ionisation de flamme (HSGC/FID).

- Le protocole BGI 508-28-04 (2007) ou BGI 508-28-04DRGC (version allemande) utilise comme support un tube de charbon actif 400/200 mg avec une désorption par solvant à l'aide de 5 mL d'un mélange N,N-diméthyl acétamide / eau (80/20). L'extrait est introduit dans un flacon de 10 mL chauffé ensuite à 90 °C pendant 10 min sous agitation avant l'analyse par HSGC/MS. Le spectromètre de masse à impact électronique (EI) est opéré en mode SIM (single ion monitoring) en suivant l'ion m/z 58 pour la quantification.

Les conditions de prélèvement diffèrent selon les deux protocoles :

ZH 1-120-28E/1A : le protocole recommande un débit de 1 L.min⁻¹ et a utilisé un volume de prélèvement de 120 L (soit une durée de 2 heures) pour son évaluation.

BGI 508-28-04 : Le protocole préconise un volume de prélèvement maximal de 6 L. L'évaluation a été réalisée avec un débit de 25 mL.min⁻¹ (1,5 L.h⁻¹) sur une durée de 4 heures.

Domaine de validation :

ZH 1-120-28E/1A : Le domaine de validation couvre **0,73 à 18,5 mg.m⁻³** soit 0,3 à 7,7 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 120 litres et une durée de 2 heures à un débit de 1 L.min⁻¹ (soit de 87 à 2220 µg par support).

BGI 508-28-04 : Le domaine de validation couvre **0,42 à 8,4 mg.m⁻³** soit 0,18 à 3,5 fois la VLEP-8h pour un volume de 6 L à un débit de 1,5 L.h⁻¹ pendant 4 heures (correspondant à 2,5 à 50 µg/tube).

Limite de détection :

Aucun des deux protocoles ne renseigne de limite de détection. Elle peut être estimée à partir de la limite de quantification fournie en considérant que $LD = LQ/3,3$, ce qui donne :

- Pour le protocole ZH 1-120-28E/1A : $LD = 0,008 \text{ mg.m}^{-3}$ pour un volume de 120 L (soit 0,9 µg/tube)
- Pour le protocole BGI 508-28-04 : $LD = 0,04 \text{ mg.m}^{-3}$ pour un volume de 6 L (soit 0,24 µg/tube).

Limite de quantification :

ZH 1-120-28E/1A : la limite de quantification (LQ) est de **0,025 mg.m⁻³** pour un volume de 120 L (soit 3 µg/tube).

BGI 508-28-04 : la limite de quantification (LQ) est de **0,13 mg.m⁻³** pour un volume de 6 L (soit 0,8 µg/tube).

Ces limites de quantification sont inférieures à 0,1*VLEP-8h.

Capacité / volume de claquage :

Le protocole ZH 1-120-28E/1A n'observe aucun claquage pour un prélèvement de 300 L à un débit de 1 L.min⁻¹ d'une atmosphère à 20 mg.m⁻³ de 1,2-époxypropane. Cela équivaut à une capacité du support d'au moins 6000 µg.

Le protocole BGI 505-28-04 constate qu'aucun claquage n'a été observé pour un volume de prélèvement de 6,8 L d'une atmosphère chargée à 8,4 mg.m⁻³ de 1,2-époxypropane à un débit de 28,3 mL.min⁻¹ pendant 4 heures (ce qui équivaut à une capacité du support d'au moins 57 µg de 1,2-époxypropane).

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de limite de quantification et des volumes de prélèvement du protocole basées sur les capacités du support.

ZH 1-120-28E/1A : Il est de **0,025 à 18,5 mg.m⁻³** pour un volume de 120 L et 2 heures de prélèvement à 1 L.min⁻¹. En diminuant le débit à 0,25 L.min⁻¹, il est possible d'étendre la durée de prélèvement à 8 heures. Le domaine de mesure accessible permet de couvrir 0,01 à 7,7 fois la VLEP-8h.

BGI 508-28-04 : le domaine de mesure accessible couvre **0,13 à 8,4 mg.m⁻³** ce qui permet de couvrir 0,05 à 3,5 fois la VLEP-8h. Il est nécessaire de diminuer le débit à 12,5 mL.min⁻¹ pour couvrir les 8 heures d'exposition tout en respectant les conditions de claquage.

Efficacité de désorption :

ZH 1-120-28E/1A : L'efficacité de désorption a été déterminée en dopant des tubes de charbon actif avec différentes quantités de 1,2-époxypropane. Un volume de 120 L d'air est ensuite prélevé à un débit de 1 L.min⁻¹ durant 2 h au travers des tubes dopés. Les conditions de température et d'humidité ne sont pas renseignées. L'efficacité de désorption était au **minimum de 83 %** pour des quantités variant de 87 à 2220 µg, correspondant aux concentrations du domaine de validation. L'efficacité de désorption peut varier pour d'autres types de tubes charbon actif.

BGI 508-28-04 : L'efficacité de désorption a été déterminée en dopant des tubes de charbon actif avec différentes quantités de 1,2-époxypropane. Un volume de 6 L d'air est ensuite prélevé à un débit de 25 mL.min⁻¹ durant 4 h au travers des tubes dopés. Les conditions de température et d'humidité ne sont pas renseignées. L'efficacité de désorption était de **104 %** pour une concentration de 0,42 mg.m⁻³, de **98 %** à 4,2 mg.m⁻³ et de **101 %** à 8,4 mg.m⁻³.

Influence des conditions environnementales :

L'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée dans le protocole BGI 508-28-04.

Le protocole ZH 1-120-28E/1A a testé l'effet de la température sur les conditions de stockage (voir ci-après), mais pas sur le prélèvement. Il mentionne par contre qu'une surestimation de la mesure est possible en présence de forte humidité qui provoque des condensations sur le support. Le protocole recommande dans ce cas de rajouter 0,5 mL d'eau à la solution d'étalonnage et à l'extrait de l'échantillon pour corriger cette surestimation.

Conservation des échantillons :

Le protocole BGI 505-28-04 précise pour des supports charbon actif identiques que la durée de conservation des échantillons est au moins de 21 jours à température ambiante. Aucune perte de 1,2-époxypropane adsorbé n'a été observée sur cette durée.

Le protocole ZH 1-120-28E/1A a réalisé des essais de conservation en injectant 220 µg de 1,2-époxypropane gazeux sur 4 tubes de charbon actif balayés par 120 L d'air à 1 L.min⁻¹. Les tubes étaient ensuite stockés dans le noir pour une durée de 7 ou 14 jours soit au réfrigérateur à 4 °C, à température ambiante ou encore à 40 °C dans une armoire de dessiccation. Le taux de récupération se situait dans tous les cas entre 80 % et 90 %. La durée de stockage est donc d'au moins 14 jours.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer le 1,2-époxypropane parmi d'autres COV. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-époxypropane et les autres COV présents dans l'air échantillonné. L'utilisation du N,N-diméthyl acétamide comme solvant peut causer des interférences ou perturber la ligne de base si le chromatographe n'est pas équipé d'un système de rétro-balayage (Backflushing device), actionné après élution des analytes d'intérêt.

Incertitudes :

Les seuls éléments d'incertitude disponibles sont le calcul du coefficient de variation (CV) à partir de prélèvements réalisés à 3 niveaux de concentration et répétés 6 fois pour les deux protocoles :

ZH 1-120-28E/1A :

- CV = 7,7 % @ 0,73 mg.m⁻³
- CV = 2,2 % @ 6,9 mg.m⁻³
- CV = 1,8 % @ 18,5 mg.m⁻³

BGI 505-28-04 :

- CV = 4 % @ 0,42 mg.m⁻³
- CV = 1,4 % @ 4,2 mg.m⁻³
- CV = 2 % @ 8,4 mg.m⁻³

La méthode présente des données de validation qu'il serait nécessaire d'approfondir notamment au regard de l'influence des conditions environnementales sur le prélèvement du 1,2-époxypropane. La méthode est assez peu différente de la méthode 1 présentée précédemment, mais l'emploi d'un solvant de désorption différent (N,N-diméthyl acétamide) et de l'analyse par espace de tête permet d'atteindre une limite de quantification inférieure. La durée de conservation des échantillons est également un peu plus longue que pour la méthode 1. L'efficacité de désorption n'est renseignée que pour une seule concentration dans la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. Quelques données d'incertitudes sont disponibles mais elles nécessiteraient d'être davantage documentées notamment au niveau des faibles concentrations voisines de 0,1 VLEP-8h.

L'analyse par HSGC/MS nécessite un faible volume de prélèvement de 6 L avec un débit de prélèvement de 12,5 mL.min⁻¹ pour couvrir 8 heures d'exposition. L'analyse par HSGC/FID à partir d'un tube de charbon actif de plus forte capacité peut être réalisée en un seul prélèvement de 8 heures à un débit de 0,25 L.min⁻¹ pour un volume total de 120 L. Dans les deux cas, la méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

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

La méthode présente néanmoins des inconvénients liés au solvant utilisé pour l'analyse de l'espace de tête qui contraint à l'utilisation systématique d'un système de rétro-balayage pour évacuer le solvant avant contamination de la chaîne analytique.

L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (N,N diméthylacétamide) est classé reprotoxique de catégorie 1B.

5.3.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée soit à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou à un spectromètre de masse (GC/MS).

Cette méthode est décrite au travers de trois protocoles :

- La norme NF EN ISO 16017-1 (2000) est un protocole générique à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs). Il préconise l'utilisation d'un support de prélèvement de type Chromosorb 106 (300 mg de polystyrène) pour le prélèvement du 1,2-époxypropane, une désorption thermique à 120 °C sous un flux d'hélium de 30 à 50 mL.min⁻¹ pendant 5 à 15 min vers un piège secondaire maintenu à une température basse (entre -180 et +20 °C selon les applications) qui est ensuite chauffé à +120 °C au moment de l'injection de l'extrait dans la colonne GC. L'analyse est réalisée avec un détecteur FID ou MS.
- La norme HSE/MDHS 104 / method 1 (2016) reprend de nombreux éléments de la norme NF EN ISO 16017-1 en proposant le même tube adsorbant Chromosorb 106 pour le prélèvement du 1,2-époxypropane avec des conditions de désorption thermique similaires et des paramètres d'analyse identiques. Il spécifie un débit de prélèvement typique compris entre 20 et 100 mL.min⁻¹.
- Le protocole ZH 1-120-28E/3 (1993) identique à sa version allemande BGI 505-28-03GC (1994) propose comme support adsorbant de l'Amberlite XAD-4 (450 mg), une désorption thermique à 100 °C pendant 5 min sous un flux d'hélium de 45 mL.min⁻¹ et une analyse par GC/FID configurée selon d'autres paramètres. Le protocole est basé sur le protocole ZH 1-120-27E/3GC (ou BGI 505-23-03GC) utilisé pour la mesure de l'oxyde d'éthylène, avec lequel il partage de nombreux éléments en commun.

Les conditions de prélèvement diffèrent selon les protocoles. Les deux premiers préconisent un volume de prélèvement maximal de 1 L au travers du tube Chromosorb 106, moitié moins en présence de forte humidité. Le protocole ZH 1-120-28E/3 recommande un volume de 200 mL sur tube XAD-4 compte tenu du faible volume de claquage observé (1 L).

Domaine de validation :

Seul le protocole ZH 1-120-28E/3 indique un domaine de validation compris entre **1,09 et 30,6 mg.m⁻³** soit 0,45 à 12,75 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 200 mL et une durée de 20 min à un débit de 10 mL.min⁻¹ (soit de 0,22 à 6,1 µg par support).

Les deux normes spécifient quant à elles un domaine d'applicabilité de la méthode pour tous les COVs sur une durée définie, typiquement entre 0,1 et 10 mg.m⁻³ sur une durée de 2 heures (HS MDHS 104/1) ou entre 0,0005 et 100 mg.m⁻³ (NF EN 16017-1).

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 20 ng/tube pour un prélèvement sur tube XAD-4 (protocole ZH 1-120-28E/3), ce qui pour un volume de prélèvement de 200 mL correspond à **0,1 mg.m⁻³**. Aucune limite de quantification n'est précisée au regard de l'utilisation du support Chromosorb 106 par les deux autres protocoles.

Capacité / volume de claquage :

Le volume de claquage du 1,2-époxypropane sur support XAD-4 (protocole ZH 1-120-28E/3) est de **1 L** déterminé en prélevant une atmosphère à 5 mg.m⁻³ à 20 °C et pour une quantité d'adsorbant de 450 mg.

Pour un support contenant du Chromosorb 106, le volume de claquage est de **2 L** à 20 °C sans précision des conditions de détermination (HSE MDHS 104/1 et NF EN ISO 16017-1). Les deux normes recommandent en conséquence un volume de prélèvement de sécurité de 1 L, voire 0,5 L en présence de forte humidité.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification et du domaine de validation, le protocole de prélèvement sur tube XAD-4 permettrait de couvrir une gamme de concentration comprise entre **0,1 et 30,6 mg.m⁻³**, soit 0,04 à 12,75 fois la VLEP-8h.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption n'est renseignée dans aucun des protocoles, ce qui représente un critère d'exclusion de la méthode. Les normes HSE MDHS 104/1 et NF EN ISO 16017-1 spécifient que des conditions de désorption thermique appropriées permettent de parvenir à des efficacités de désorption supérieures à 95 %. Les conditions renseignées dans les normes représentent des valeurs typiques sans doute appropriées. Néanmoins, il n'est pas possible d'évaluer la méthode sur ce critère dans le domaine de concentration compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h.

Influence des conditions environnementales :

Elle n'est pas renseignée pour le prélèvement sur XAD-4 (protocole ZH 1-120-28E/3). Pour les deux autres normes génériques, la présence d'une forte humidité conduit à diviser le volume de prélèvement de sécurité par 2.

Conditions de conservation :

Aucun essai de stockage ou précision sur la conservation des tubes XAD-4 ne sont fournis dans le protocole ZH 1-120-28E/3.

Les tubes supports en Chromosorb 106 doivent être stockés au réfrigérateur si l'analyse n'est pas réalisée dans les 8 heures (HSE MDHS 104/1 et NF EN ISO 16017-1). Un taux de récupération de 103 % a été déterminé sur des tubes dopés (1 µg de 1,2-époxypropane) après deux semaines de stockage.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer le 1,2-époxypropane parmi d'autres COV. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-époxypropane et les autres COV présents dans l'air échantillonné.

Incertitudes :

Les seuls éléments d'incertitudes disponibles sont le calcul du coefficient de variation (CV) à partir de prélèvements réalisés à 3 niveaux de concentration sur support XAD-4 :

- CV = 3,2 % @ 1,09 mg.m⁻³
- CV = 2,3 % @ 10,1 mg.m⁻³
- CV = 6,5 % @ 30,6 mg.m⁻³

La norme NF EN 16017-1 indique un coefficient de variation analytique de 3,6 % pour une quantité de 1,2-époxypropane de 1 µg sur tube Chromosorb 106, soit pour 1 L de prélèvement, une concentration de 1 mg.m⁻³.

La méthode est partiellement validée pour l'utilisation d'un support de prélèvement contenant du XAD-4. L'absence de données sur l'efficacité de désorption et d'essai de conservation des échantillons conduisent à ne pas recommander ce mode de prélèvement.

En ce qui concerne l'utilisation d'un support de prélèvement contenant du Chromosorb 106, les critères essentiels de validation ne sont pas renseignés, tels que : le domaine de validation spécifique au 1,2-époxypropane, les limites de détection et de quantification, l'efficacité de désorption, et la détermination des incertitudes, qui conduisent à ne pas recommander ce mode de prélèvement.

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

5.3.2.5 Méthode n°5 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – Désorption solvant – analyse GC/FID

La méthode est basée sur un prélèvement passif sur tube/badge adsorbant suivi d'une désorption par solvant et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

Cette méthode est décrite au travers de deux protocoles qui reprennent pratiquement les mêmes informations : la norme ISO 16200-2 (2000) et la norme HSE MDHS 88 (1997). Ce sont des protocoles génériques à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs). Plusieurs préleveurs sont proposés pour la mesure du 1,2-époxypropane :

- Tube ORSA-5 (charbon actif) avec un débit d'échantillonnage théorique de 7,42 mL.min⁻¹ (catégorie C)
- Badge 3M 3520 (contenant deux lits de charbon actif, spécifique pour la mesure de l'oxyde d'éthylène) avec un débit d'échantillonnage évalué partiellement de 37,7 mL.min⁻¹ (B)
- Badge SKC-575-001 (charbon actif) ou badge SKC-575-002 (Anasorb 747) avec un débit d'échantillonnage théorique de 19,9 mL.min⁻¹ (C).
- Badge Assay Technology (charbon actif, type exact de badge non spécifié) avec un débit d'échantillonnage évalué partiellement de 7,96 mL.min⁻¹ (B), mentionné uniquement dans la norme ISO 16200-2.

La durée d'exposition des badges peut être de 8 heures selon la norme ISO 16200-2. Toutefois, certains fabricants comme SKC recommandent une durée d'exposition maximale de 4 heures.

Les deux normes ne renseignent aucune autre information spécifique au 1,2-époxypropane. Quelques données spécifiques sont fournies par les fabricants telles que :

- Limite de détection : le fabricant Assay Technology documente des limites de détection variable selon les préleveurs, de 0,027 mg.m⁻³ (préleveur 525AT) à 0,7 mg.m⁻³ (546AT). Il est important de noter que le débit d'échantillonnage de ces préleveurs est très différent de celui donné dans la norme ISO 16200-2 (76,5 mL.min⁻¹ pour 525AT et 3,01 mL.min⁻¹ pour 546AT).
- Efficacité de désorption : le fabricant SKC indique une efficacité de désorption de 98 % sur préleveur SKC-575-001 et de 99,7 % sur SKC-575-002.

Les critères essentiels de validation de la méthode ne sont toutefois pas disponibles : domaine de validation, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, taux de récupération après stockage, influence des conditions environnementales et incertitudes de mesures. La méthode étant très dépendante du type de préleveur, il est nécessaire de renseigner l'ensemble des critères pour au moins un préleveur donné pour pouvoir l'évaluer. Les rares données disponibles sont trop disparates.

L'absence de nombreux critères essentiels à la validation de la méthode ne sont pas renseignés, tels que : le domaine de validation spécifique au 1,2-époxypropane, la stabilité du débit d'échantillonnage, l'évaluation de la rétrodiffusion, les limites de détection et de quantification, l'efficacité de désorption, l'influence des conditions environnementales, les

conditions de stockage et la détermination des incertitudes, et conduit à ne pas recommander ce mode de prélèvement.

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

5.3.2.6 Méthode n°6 : Prélèvement passif sur tube adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID

La méthode est basée sur un prélèvement passif sur tube/badge adsorbant suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

Cette méthode est décrite au travers de la norme NF EN ISO 16017-2 (2003) générique à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs). Un préleveur diffusif de type axial rempli de Chromosorb 106 est proposé pour la mesure du 1,2-époxypropane. A noter que pour l'oxyde d'éthylène de la même famille que le 1,2-époxypropane, c'est un préleveur rempli de Spherocarb (tamis moléculaire carboné) qui est proposé. La norme n'indique pas de débit d'échantillonnage pour le 1,2-époxypropane. Toutefois, cette valeur est disponible dans les travaux qui ont servi de référence à la norme : le débit d'échantillonnage du 1,2-époxypropane sur préleveur axial de type Perkin Elmer rempli de Chromosorb 106 est de 1,24 ng/ppm.min⁻¹ (Brown et al., The Diffusive Monitor 12, 2001). Le débit d'échantillonnage est donné comme validé complètement (catégorie A), mais aucune donnée de validation n'est disponible.

Les seules autres données spécifiques au 1,2-époxypropane disponibles sont le taux de récupération de 103 % déterminés après 2 semaines de stockages à 25 °C de tubes dopés à 1 µg et une fidélité analytique de 3,6 % pour un taux de charge du tube de 1 µg.

De nombreux critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles : domaine de validation, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, influence des conditions environnementales, interférences et incertitudes de mesures. Dans ces conditions, la méthode ne peut pas être recommandée.

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

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

Deux méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air intérieur ont été recensées. Elles correspondent au prélèvement par pompage (NF EN ISO 16017-1) ou par diffusion (NF EN ISO 16017-2) de l'air, suivi d'une désorption thermique des échantillons et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID) ou un spectromètre de masse (GC/MS). Ces méthodes sont également applicables dans l'air des lieux de travail et sont détaillées dans les § 5.3.2.4 et 5.3.2.6.

5.4 Conclusions et recommandations

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

- Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, dérivation HBr, analyse par GC/ECD
- Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par headspace GC/FID ou GC/MS
- Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID
- Méthode 5 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/FID
- Méthode 6 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse par GC/FID

La méthode 1 est classée en catégorie 1B et recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en suivant les recommandations du protocole OSHA 88 (1994) et les préconisations du groupe de travail : l'utilisation d'un support adsorbant Anasorb 747, la réalisation d'un prélèvement de 8 heures à un débit de 10 mL.min⁻¹ pour respecter le volume maximal recommandé de 5 litres. Dans ces conditions, la méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h et fournit des données de validation complètes satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482. Les 6 autres protocoles de la méthode utilisent un support en charbon actif dans des conditions qui soit ne permettent pas d'atteindre une limite de quantification suffisamment basse pour répondre aux exigences du contrôle technique réglementaire, soit ne sont pas suffisamment détaillées.

Les méthodes 2 et 3 sont classées en catégorie 1B et bien que moins pratiques à mettre en œuvre que la méthode 1, elles peuvent être utilisées pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode 2, représentée par un seul protocole (ZH 1-120-28E/2) se base sur un prélèvement sur tube charbon actif, une désorption par un mélange toluène/CS₂, une dérivation du 1,2-époxypropane extrait par acide bromhydrique pour former du 2-bromopropanol analysé par GC/ECD. Elle présente des données de validation partielles, complétées par des données issues d'autres protocoles mais utilisant le même support ou sur des observations faites sur un congénère du 1,2-époxypropane, l'oxyde d'éthylène. Des données supplémentaires sur l'efficacité de désorption, l'incertitude de mesure, et l'influence des conditions environnementales seraient nécessaires pour valider complètement la méthode dans le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h. Compte tenu des contraintes en termes de débit et de volume de prélèvement à ne pas dépasser, il est nécessaire de recourir à deux prélèvements successifs de 4 heures à un débit maximal de 2,4 L.h⁻¹. Ces conditions permettent de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

La méthode 3 représentée par deux protocoles (BGI 505-28-04 et ZH 1-120-28E/1A) consiste en un prélèvement sur tube charbon actif, une désorption au N,N-diméthyl acétamide seul ou en mélange avec de l'eau (80/20) et une analyse de l'espace de tête (*headspace*) de l'extrait par HSGC/FID ou HSGC/MS. La méthode est assez peu différente de la méthode 1 présentée précédemment, mais l'emploi d'un solvant de désorption différent (N,N-diméthyl acétamide) et de l'analyse par espace de tête permet d'atteindre une limite de quantification inférieure. La durée de

conservation des échantillons est également un peu plus longue que pour la méthode 1. L'efficacité de désorption n'est renseignée que pour une seule concentration dans la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h. Quelques données d'incertitudes sont disponibles mais elles nécessiteraient d'être davantage documentées notamment dans les faibles concentrations voisines de 0,1 VLEP-8h. L'analyse par HSGC/MS contraint à un faible volume de prélèvement de 6 L au maximum prélevé à 25 mL.min⁻¹ pendant 4 heures et la nécessité de réaliser deux prélèvements successifs. L'analyse par HSGC/FID à partir d'un tube de charbon actif de plus forte capacité peut être réalisée en un seul prélèvement de 8 heures à un débit de 0,25 L.min⁻¹ pour un volume total de 120 L. Dans les deux cas, la méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h. La méthode présente néanmoins des inconvénients liés au solvant utilisé pour l'analyse de l'espace de tête qui contraint à l'utilisation systématique d'un système de rétro-balayage pour évacuer le solvant avant contamination de la chaîne analytique. Par ailleurs le solvant de désorption utilisé (N,N-diméthylacétamide) est classé reprotoxique de catégorie 1B.

Les méthodes 4, 5 et 6, sont classées en catégorie 3 du fait de l'absence d'un ou plusieurs critères essentiels de validation et ne sont pas recommandées pour le contrôle technique et réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode 4 au travers du protocole utilisant l'Amberlite XAD-4 comme support adsorbant (ZH 1-120-28E/3) est partiellement validée, mais l'absence de renseignement sur l'efficacité de désorption ou la conservation des échantillons, critères essentiels de validation de la méthode conduit à ne pas recommander cette méthode. En ce qui concerne l'utilisation d'un support de prélèvement contenant du Chromosorb 106, de nombreux critères essentiels de validation ne sont pas renseignés, tels que le domaine de validation spécifique au 1,2-époxypropane, les limites de détection et de quantification, l'efficacité de désorption, et la détermination des incertitudes.

La méthode 5 propose l'utilisation de différents badges ou tubes avec charbon actif pour réaliser un prélèvement par diffusion destiné à une désorption chimique. Mais l'absence de nombreux critères essentiels à la validation de la méthode non renseignés, comme le domaine de validation spécifique au 1,2-époxypropane, la stabilité du débit d'échantillonnage, l'évaluation de la rétrodiffusion, les limites de détection et de quantification, l'efficacité de désorption, l'influence des conditions environnementales, les conditions de stockage et la détermination des incertitudes, conduit à ne pas recommander ce mode de prélèvement.

La méthode 6 est une alternative à la méthode 5 visant une désorption thermique du 1,2-époxyrane adsorbé. Un seul tube diffusif est proposé en mode axial et rempli de Chromosorb 106. De nombreux critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles : domaine de validation, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, influence des conditions environnementales, interférences et incertitudes de mesures. Dans ces conditions, la méthode ne peut pas être recommandée.

Dans la mesure où, parmi les 3 méthodes de mesure partiellement validées pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h européenne, la méthode 3 nécessite l'utilisation comme solvant de désorption du N,N-diméthylacétamide classé reprotoxique de catégorie 1B, seules les méthodes 1 et 2 sont recommandées. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que les solvants de désorption mis en œuvre dans ces méthodes (toluène et CS₂) sont classés reprotoxiques de catégorie 2.

Tableau 32 : Méthodes recommandées pour la mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support Anasorb 747 Désorption CS ₂	OSHA 88 (1991) 1B
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Dérivation HBr Analyse par GC/ECD	Support charbon actif (400/200) Désorption Toluène/CS ₂ (99/1)	ZH 1-120-28E/2 (1994) BGI 505-28-02GC (1994) 1B

5.5 Bibliographie

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

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

Directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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)

Date du recensement des méthodes de mesure : septembre 2017

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

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

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

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

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

Assaytech (2018), Assay Technology's Industrial Hygiene Sampling Guide, online access <https://www.assaytech.com/sampling-guide/?chem=propylene> (accédé le 11/09/2018)

BGI 505-28-01DRGC (1994) Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid) – Probenahme mit Pumpe und Adsorption on Aktivkohle, Arbeitsweise A : Dampfraumgaschromatographie, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften – Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ, Sankt Augustin, November 1994.

BGI 505-28-01GC (1994) Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid) – Probenahme mit Pumpe und Adsorption on Aktivkohle, Arbeitsweise B : Gaschromatographie nach Desorption, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften – Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ, Sankt Augustin, November 1994.

BGI 505-28-02GC (1994) Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid) – Probenahme mit Pumpe und Adsorption on Aktivkohle, Gaschromatographie nach Desorption und Derivatisierung mit Bromwasserstoffsäure, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften – Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ, Sankt Augustin, November 1994.

BGI 505-28-03GC (1994) Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid) – Probenahme mit Pumpe und Adsorption on Polymerharz Amberlite XAD-4, Gaschromatographie nach Desorption, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften – Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ, Sankt Augustin, November 1994.

BGI 505-28-04 (2007), Method for the determination of 1,2-epoxypropane (propylene oxide), German Social Accident Insurance, February 2007, 91-99.

BGI 505-28-04DRGC (2007), Verfahren zur Bestimmung von 1,2-Epoxypropan (Propylenoxid) – Probenahme mit Pumpe und Adsorption on Aktivkohle, Dampfraumgaschromatographie (DRGC) mit massenselektivem Detektor, Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften – Berufsgenossenschaftliche Zentrale für Sicherheit und Gesundheit – BGZ, Sankt Augustin, November 1994.

Brown R.H. et al. (2001), Diffusive uptake rates – Perkin Elmer, The Diffusive Monitor, issue 12, Health and Safety Laboratory, online access <https://www.hsl.gov.uk/media/394116/issue12.pdf> (accédé le 11/09/2018).

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography, 24 p.
<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> (accédé le 22/09/2017)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 30 p.
<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf> (accédé le 22/09/2017)

NIOSH 1612 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Propylene oxide: Method 1612, Issue 2, dated 15 August 1994
<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1612.pdf> (accédé le 11/09/2018)

OSHA 88 (1991), OSHA Sampling and analytical methods – Propylene oxide – Organic method #88, June 1991. <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org088/org088.html> (accédé le 11/09/2018)

SKC, SKC 575 Series Passive Sampler Rate/Selection Guide, online access <https://www.skcinc.com/catalog/pdf/instructions/37021.pdf> (accédé le 11/09/2018)

ZH 1-120-28E/1A (1994), Methods for the determination of 1,2-epoxypropane (propylene oxide), Sampling with a pump and adsorption on activated carbon, Operating method A: Headspace gas

chromatography, Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

ZH 1-120-28E/1B (1994), Methods for the determination of 1,2-epoxypropane (propylene oxide), Sampling with a pump and adsorption on activated carbon, Operating method B: Gas chromatography after desorption, Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

ZH 1-120-28E/2 (1994), Methods for the determination of 1,2-epoxypropane (propylene oxide), Sampling with a pump and adsorption on activated carbon, gas chromatography after desorption and derivatization with hydrobromic acid, Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

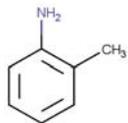
ZH 1-120-28E/3 (1994), Methods for the determination of 1,2-epoxypropane (propylene oxide), Sampling with a pump and adsorption on the polymeric resin Amberlite XAD-4, Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

6 O-toluidine

6.1 Informations générales

6.1.1 Identification de la substance

Tableau 33 : Identification de l'o-toluidine

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	o-toluidine	HSDB : https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~wjYhI0:3 , consulté le 07/09/2018
Synonymes	2-amino-1-méthylbenzène, 2-aminotoluène, 2-méthylaniline, 2-Méthylbenzamine	
N° CAS	95-53-4	
N° CE (EINECS ou ELINCS)	202-429-0	
Formule brute	C ₇ H ₉ N	
Formule développée		
Famille chimique	Amines aromatiques	

6.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 34 : Propriétés physico-chimiques de l'o-toluidine

Identification de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Liquide jaune clair devenant brun rougeâtre à l'air et à la lumière	HSDB : https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~wjYhI0:3 , consulté le 07/09/2018
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	107,153	
Point d'ébullition (°C)	200,3	
Point de fusion (°C)	-14,41	
Densité vapeur (air=1)	3,69	
Densité relative (eau=1)	/	
Tension de vapeur (Pa)	37 Pa (25°C)	
Solubilité	Soluble dans les alcools et éthers	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa	1 ppm = 4,45 mg.m ⁻³	

6.1.3 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (CLP00) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique en cas d'ingestion, est toxique par inhalation, peut causer le cancer, est très toxique pour les organismes aquatiques et provoque une grave irritation des yeux.

Tableau 35 : Classification de l'o-toluidine

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00	Cancérogénicité, catégories 1B Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3	H350 – Peut provoquer le cancer H331 – Toxique par inhalation	Danger	
	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3° Irritation oculaire, catégorie 2 Dangers pour le milieu aquatique - Danger aigu, catégorie 1	H301 - Toxique en cas d'ingestion H319 – Provoque une sévère irritation des yeux H400- Très toxique pour les organismes aquatiques		

(source ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.002.209> , consulté le 07/09/18)

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

Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage total compris entre 10 000 et 100 000 tonnes par an. Elle est également identifiée en tant que substance très préoccupante (SVHC) et fait partie de la liste des substances éligibles à la procédure l'autorisation.

(source ECHA : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.002.209> , consulté le 07/09/18)

6.1.4 Utilisations professionnelles

Production / distribution / importation

L'o-toluidine est obtenu à partir de la nitration du toluène par procédé d'hydrogénation catalytique en phase vapeur. La séparation des 3 isomères est réalisée au stade du mélange de nitro-toluène.

(HSDB : <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/f?./temp/~wjYh10:3> , consulté le 07/09/18).

Usages / secteurs d'activité :

La principale application de l'o-toluidine est comme intermédiaire de synthèse organique (agrochimie, industrie chimique...).

L'ECHA indique que l'utilisation de cette substance est largement répandue.

6.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

6.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 12 mai 1986 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes pour l'o-toluidine :

- VLEP-8h = 9 mg.m⁻³ (2 ppm)
- VLCT - 15min = non établie

6.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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 = 0,5 mg.m⁻³ (0,1 ppm)
- VLCT-15min = non établie.

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

6.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les cinq méthodes de mesure de la concentration de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur recensés, et les protocoles associés.

Tableau 36 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse GC / FID ou thermoionique ou NPD	MétoPol M42 NF X 43-267 NF ISO 16200-1 NIOSH 2002 MAK-DGI 505-49E	/
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant + filtre Désorption solvant Analyse GC/FID	NIOSH 2017	
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant Analyse GC/MS	MAK-DGUV 213/583	
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	OSHA 073	
5	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	IFA 8775	

Le Tableau 37 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure. Le détail de ces méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 5.

Tableau 37 : Détail des méthodes recensées et évaluées pour la mesure de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail

N°	référence protocoles	support	Désorption	Analyse
1	MétroPol M 42 NF X 43-267 NF ISO 16200-1	Tube de gel de silice (300/150 mg)	Ethanol	GC- Détection thermoionique
	NIOSH 2002	Tube de gel de silice (150/75 mg)		GC-FID ou GC-NPD
	MAK-BGI-505-49E	Tube de gel de silice (100/50 mg)	Méthanol	GC-FID
2	NIOSH 2017	Filtre de verre imprégné d'acide sulfurique Tube de gel de silice (520/260 mg)	Ethanol	GC-FID
3	MAK-DGUV-213-583	GSP – Filtre imprégné d'acide sulfurique	acétonitrile/ammoniac (95 :5)	GC-MS
4	OSHA 73	cassette – 2 filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique	Toluène Dérivation : HFAA (acide heptafluorobutyrique anhydride)	GC – ECD (dérivé : heptafluorobutyrique)
5	IFA 8775	Tube XAD -7 (100/50 mg)		

Aucune méthode de mesure de l'o-toluidine dans l'air intérieur n'a été recensée.

Les méthodes de mesures dans l'air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 6.3.2.

6.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation de la méthode de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/2398.

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 : 0,05 – 1 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

Remarque préalable sur la phase à prélever :

Selon les données disponibles, la pression de vapeur de l'o-toluidine est de 37 Pa à 25°C. L'o-toluidine est un agent chimique dont la pression de vapeur est supérieure à 0,001 Pa et inférieure ou égale à 100 Pa à température ambiante, les gouttelettes sont stables pendant une période de temps significative (par exemple, de quelques minutes à plusieurs heures). Il en résulte un mélange de particules en suspension dans l'air et de vapeur qui, afin de satisfaire aux exigences de la norme NF EN 482, et selon les recommandations de la norme NF EN 13936, doit être prélevé en tant que tel.

Les méthodes recensées ne sont pas équivalentes :

- Les méthodes n°1 et 5 ne permettent de prélever que la phase gazeuse ;
- La méthode n°2 a été développée pour la mesure de 3 polluants simultanément ayant des caractéristiques physico-chimiques différentes, en lien avec la fabrication de caoutchouc. Il

s'agit d'un support de prélèvement associant un tube adsorbant pour la mesure du nitrobenzène et un filtre imprégné pour la mesure de l'o-toluidine et l'aniline. Le débit recommandé de 0,2 L. min⁻¹ ne permet pas de prélever la totalité de la fraction inhalable. Le protocole précise que l'analyse de l'o-toluidine est à réaliser sur le filtre imprégné.

- Les méthodes n°3 et 4 permettent de prélever la phase mixte car le support de prélèvement est un filtre imprégné placé dans un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable.

Les méthodes N°1, 2 et 5 sont donc classées en catégorie 3 pour le prélèvement de la phase mixte, les dispositifs de prélèvement, s'ils permettent de prélever la phase gazeuse, ne sont pas adaptés au prélèvement de fraction inhalable de l'aérosol.

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

Tableau 38 : Classement des méthodes de mesure de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail

Méthodes		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse GC – détection thermoionique, FID ou NPD	MétroPol M 42 NF X 43-267 NF ISO 16200-1 NIOSH 2002 MAK-BGI-505-49E	3
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant + filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant Analyse GC/FID	NIOSH 2017	3
3	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant Analyse GC/MS	MAK-DGUV-213-583	2
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	OSHA 73	1B
5	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	IFA 8775	3

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 fixée dans la directive 2017/2398.

Les méthodes 1 et 2 ne sont pas présentées dans la figure car la technique d'échantillonnage proposée ne permet pas de collecter l'o-toluidine sous la forme de phase mixte.

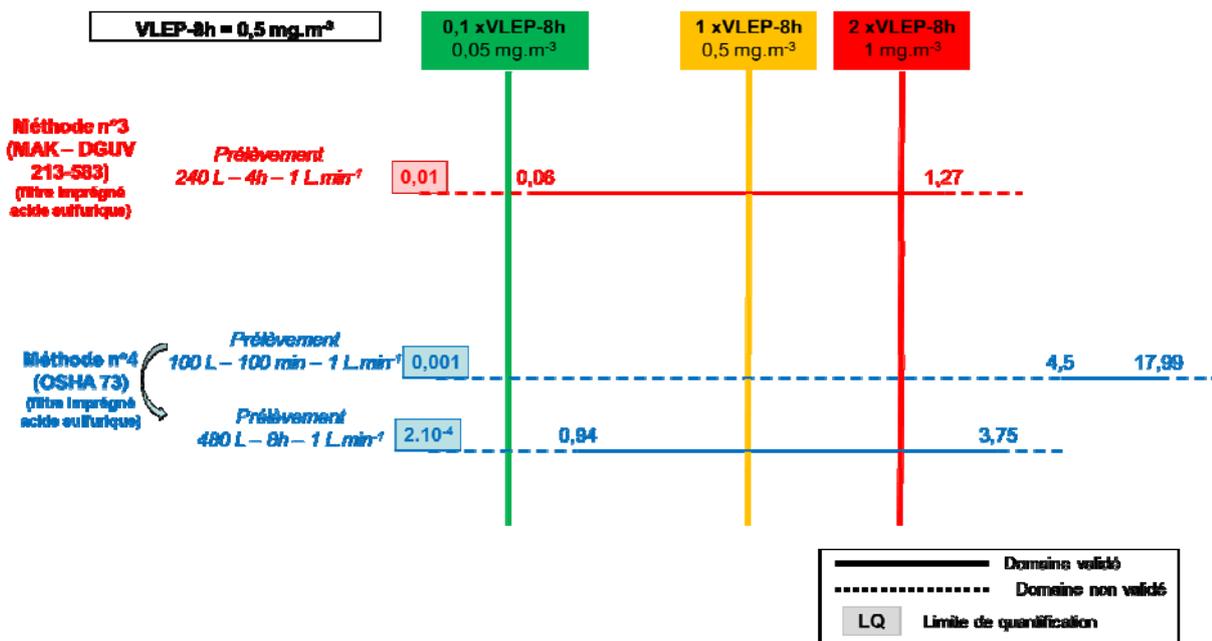


Figure 6 : O-toluidine - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'o-toluidine en phase mixte comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

6.3.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC/FID, NPD ou thermoionique

Cette méthode est décrite dans les protocoles INRS MétroPol M 42, NF X 43-267, NF ISO 16200-1, NIOSH 2002 et MAK-BGI-505-49E. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube de gel de silice (300/150 mg pour le 3 premiers protocoles, 150/75 mg pour le protocole NIOSH 2002 et 100/50 mg pour la dernier protocole), suivi d'une désorption à l'éthanol pour l'ensemble des protocoles à exception du dernier qui met en œuvre du méthanol. L'analyse est effectuée par chromatographie gazeuse suivis d'une détection thermoionique pour les trois premiers protocoles, par FID ou NPD pour le protocole NIOSH 2002 et par FID pour le protocole MAK-BGI-505-49E .

Cette méthode permet de prélever l'o-toluidine uniquement en phase gazeuse, et ne permet pas de prélever la phase mixte, c'est pourquoi elle est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

6.3.2.2 Méthode n°2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant + filtre, désorption solvant, Analyse GC/FID

Cette méthode est décrite dans le protocole NIOSH 2017. Elle a été développée pour la mesure conjointe du nitrobenzène, de l'aniline et de l'o-toluidine, suite à une demande d'évaluation des risques pour la santé dans une usine de fabrication de pneus en caoutchouc.

Elle consiste à effectuer un prélèvement sur un support associant un filtre en fibres de verre imprégné d'acide sulfurique (pour la mesure de l'o-toluidine et l'aniline) et un tube de gel de silice (pour la mesure du nitrobenzène) à un débit de 0,2 L. min⁻¹, puis une désorption à l'éthanol, suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection par ionisation de flamme (FID).

Cette méthode pourrait être mise en œuvre pour la mesure de l'o-toluidine seule, en se limitant au prélèvement sur filtre imprégné, toutefois le débit de prélèvement recommandé ne permet pas de prélever la totalité de la fraction inhalable, et par conséquent de prélever la phase mixte dans son intégralité.

Par ailleurs, la méthode ne précise ni la capacité de piégeage, ni les données d'incertitudes élargies. Elle est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

6.3.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur filtre, désorption solvant, analyse GC/MS

Cette méthode est décrite dans le protocole MAK-DGUV-213-583 (détermination des amines aromatiques). Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur un filtre en fibres de verre imprégné d'acide sulfurique, puis une désorption avec une solution acétonitrile-ammoniac (95:5), et enfin une analyse par chromatographie gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS).

Débit de prélèvement : 1 L.min⁻¹.

Volume recommandé : 240 L

Durée de prélèvement : 4 heures

La désorption de filtre est réalisée avec 4 mL d'acétonitrile-ammoniac (95:5).

Technique d'analyse : analyse par chromatographie gazeuse détecteur spectrométrie de masse.

Domaine de validation/étendue de mesure:

La méthode a été validée, par dopage liquide puis passage d'un flux d'air (240 L à 0,1 L.min⁻¹, 23°C, HR = 55%), selon les exigences de la norme NF EN 482, aux concentrations de 0,06, 0,636 et 1,27 mg.m⁻³, ce qui couvre la gamme 0,12 à 2,5 *VLEP-8h pour 4h de prélèvement.

Capacité de piégeage / Claquage:

Le volume de claquage n'a pas été déterminé. Toutefois, il n'est pas observé de claquage à la plus haute concentration testée, à savoir 1,27 mg.m⁻³ sur 4h, ce qui correspond à une capacité du support, dans ces conditions, d'au moins 0,3 mg.

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,6 ng injecté, soit 0,01 mg m⁻³ pour 240 L d'air prélevé, un volume de désorption de 4 mL, et un volume d'injection de 1 µL.

Cette limite de quantification est inférieure à 0,1*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification et du domaine de validation, la mise en œuvre du protocole MAK-DGUV-213-583 permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h pour 240L d'air prélevé.

Coefficient de désorption/efficacité de désorption: dopage de filtres

L'efficacité d'extraction moyenne des échantillons dopés entre 0,06 et 1,27 mg.m⁻³ (pour 240 L d'air prélevé, T=23°C, et HR = 55%) est de 97%

Linéarité de réponse du détecteur :

La réponse du détecteur est linéaire sur le domaine étudié. Les solutions de la gamme d'étalonnage permettent de couvrir la gamme 0,022 à 0,44 mg.m⁻³

Essais de conservation et stockage avant analyse:

Les échantillons sont stables sans perte pendant au moins 14 jours, stockés à température ambiante. Il n'est pas mentionné de taux de récupération après conservation.

Conditions environnementales – Interférences :

Le protocole MAK-DGUV-213-583 ne renseigne pas ces paramètres.

Sélectivité:

La sélectivité est assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques, et par l'utilisation de la spectrométrie de masse.

Incertitudes :

L'incertitude élargie a été estimée en considérant les différents facteurs stipulés dans la norme NF EN 482. Elle varie entre 21% - 23% en fonction de l'amine aromatique testée et de la concentration.

La méthode n°3 présente au travers du protocole MAK-DGUV-213-583 des données de validation partielles.

Le domaine de mesure accessible couvre 0,1 à 2 fois la VLEP-8h fois en considérant la limite de quantification et le domaine de validation pour un prélèvement de 4h soit un volume de 240 L. Des données d'incertitude déterminées selon la norme NF EN 482 sont disponibles de façon globale pour la famille des amines, et satisfont aux exigences de la norme NF EN 482.

Les interférences ne sont pas identifiées et les essais de conservation ne sont pas précisés ni les taux de récupération correspondant.

Dans ces conditions, la méthode n°3 est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

6.3.2.4 Méthode n°4 Prélèvement actif sur filtre imprégné, désorption solvant + dérivation et Analyse par GC/ECD

Cette méthode est décrite dans le protocole OSHA 073 pour la mesure des 3 isomères : o, p et m-toluidine. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur 2 filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique à l'aide d'une cassette fermée 37mm, puis une désorption avec de la soude et du toluène, puis une dérivation avec l'acide heptafluorobutyrique anhydride (HFAA). L'analyse du dérivé d'acide heptafluorobutyrique est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD).

Débit de prélèvement : 1 L.min⁻¹

Volume recommandé : 100 L

Durée de prélèvement : 100 minutes

La désorption de filtre est réalisée avec 2 mL de toluène et la dérivation avec 25µL de HFAA (acide heptafluorobutyrique anhydre).

Technique d'analyse : chromatographie gazeuse détecteur à capture d'électrons

Domaine de validation/étendue de mesure:

La méthode a été validée entre 4,50 à 17,99 mg.m⁻³ ce qui couvre 9 à 35 fois la VLEP-8h, pour un volume d'air prélevé de 100 L (soit 100 min).

Capacité / volume de claquage:

Dans les essais par génération de vapeur à 8760 µg d'o-toluidine (soit 87,6 mg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé), 16,9% de l'analyte a été retrouvé dans le filtre arrière.

Dans l'essai à environ 1750 µg d'o-toluidine (soit 17,5 mg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé) il n'a pas été retrouvé d'analyte sur le second filtre. La capacité du support est donc d'au moins 1750 µg.

Limite de quantification :

La limite de quantification est considérée par l'OSHA comme identique à la limite de détection de l'ensemble de la procédure, soit 0,97 µg.m⁻³ pour 100 L d'air prélevé ce qui correspond à 0,002 fois la VLEP 8h.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification et du domaine de validation, la mise en œuvre du protocole OSHA 73 permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h pour 100 L d'air prélevé, soit 100 min.

En effectuant un prélèvement de 8h au débit recommandé (soit en prélevant 480 L), à un niveau correspondant à 2*VLEP-8h, il serait prélevé 480 mg d'o-toluidine. Cette quantité est inférieure à la capacité du support.

Ainsi, il est également possible de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 8h au débit de 1 L.min⁻¹ recommandé.

Linéarité de réponse du détecteur :

La réponse du détecteur est linéaire sur le domaine étudié, à savoir 449,7 à 1799 µg, ce qui correspond à 0,94 – 3,75 mg.m⁻³ pour 8h de prélèvement.

Efficacité de désorption:

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage de filtres à une quantité d'environ 900 µg d'o-toluidine. L'efficacité de désorption est en moyenne de 99,3%. Le taux de récupération des échantillons extraits après conservation 24h à température ambiante est de 101,2%.

Des essais pour déterminer l'efficacité de collecte et de désorption ont également été réalisés par génération de vapeur en atmosphère contrôlée (température ambiante et humidité relative d'environ 80%, débit = 1 L.min⁻¹) : L'efficacité de désorption est en moyenne de 99,4% pour une quantité de 1750 µg d'o-toluidine prélevée en 100 min (soit 17,5 mg.m⁻³) ou 97,8% pour une quantité de 8760 µg d'o-toluidine (80,9% de récupération sur le 1^{er} filtre imprégné et 16,9% de récupération sur le second filtre imprégné).

Essais de conservation et stockage avant analyse:

Les tests de conservation par dopage à une quantité d'environ 900 µg puis passage d'un volume d'air de 100 L à 79% d'humidité et 23,5 °C mettent en évidence que les échantillons sont stables 15 jours à température ambiante (taux de récupération moyen de 88,4%) ou à 0°C (taux de récupération moyen de 89,9%).

Sélectivité:

La sélectivité est assurée par l'optimisation des paramètres chromatographiques. Les trois 3 isomères de la toluidine sont bien séparés.

Conditions environnementales – Interférences :

Au niveau du prélèvement le protocole OSHA précise qu'en général tout composé réagissant avec l'acide sulfurique ou tout composé réagissant avec l'o-toluidine et le dérivé formé constituent des interférents potentiels. Les essais de validation ont été réalisés à un taux d'humidité relative élevé (HR = 80%).

Incertitudes :

Le protocole OSHA 73 précise que la fidélité globale de l'ensemble de la méthode (« *precision of the overall procedure* ») pour un niveau de confiance de 95% pour les tests de conservation à 15 jours à 21 °C est de $\pm 10,9\%$ avec une prise en compte de 5% d'erreur pour le prélèvement.

La méthode n°4, au travers des données du protocole NIOSH 73, satisfait à la plupart des exigences de la norme NF EN 482. Elle permet de prélever l'o-toluidine en phase mixte.

Le domaine de mesure accessible couvre 0,1 à 2 fois la VLEP-8h en considérant un prélèvement de 8h, soit un volume d'air de 480 L. Les interférences sont identifiées de façon générale. Des données d'incertitudes élargies sont disponibles.

Dans ces conditions, la méthode n°4 est classée en catégorie 1B pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

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

6.3.2.5 Méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant puis dérivation, analyse GC/ECD

Cette méthode est décrite dans le protocole IFA 8775. Elle consiste à effectuer un prélèvement actif sur un tube de XAD -7 (100/50 mg), suivi d'une désorption au toluène, puis une dérivation avec l'acide heptafluorobutyrique anhydride (HFAA). L'analyse est réalisée par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons.

Cette méthode permet de prélever l'o-toluidine uniquement en phase gazeuse, et ne permet pas de prélever la phase mixte, c'est pourquoi elle est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

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

Aucune méthode de mesure de l'o-toluidine dans l'air n'a été recensée.

6.4 **Conclusions et recommandations**

Cinq méthodes de mesure d'o-toluidine dans l'air des lieux de travail ont été recensées et évaluées :

- Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC (détection thermoionique, FID ou NPD).
- Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant + filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant, analyse GC/FID.

- Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant, analyse GC/MS.
- Méthode 4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant + dérivation, analyse GC/ECD
- Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant + dérivation, analyse GC/ECD

Compte tenu de la pression de vapeur de l'o-toluidine, la méthode de mesure doit permettre le prélèvement conjoint de la phase particulaire et de la phase gazeuse (o-toluidine en phase mixte).

De ce fait, les méthodes n°1 et n°5, ne permettant de prélever que la phase gazeuse, ne conviennent pas et sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

La méthode n°2, permet de prélever l'o-toluidine sous forme de phase mixte. Cependant le débit de prélèvement recommandé de 0,2 L.min⁻¹ ne permet pas de prélever l'ensemble de la fraction inhalable de la phase particulaire. Par ailleurs, la méthode ne précise ni la capacité de piégeage, ni les données d'incertitudes élargies. Elle est donc classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Les méthodes n° 3 et 4 permettent de prélever l'o-toluidine sous forme de phase mixte :

- La méthode n°3 présente des données de validation partielles. Bien que permettant de couvrir le domaine de 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 4h, les interférences ne sont pas identifiées et les essais de conservation ne sont pas précisés ni les taux de récupération correspondant. Cette méthode est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h française.
- La méthode n°4 satisfait à la plupart des exigences de la norme NF EN 482. Elle permet de prélever l'o-toluidine en phase mixte. Le domaine de mesure accessible couvre 0,1 à 2 fois la VLEP-8h en considérant un prélèvement de 8h, soit un volume d'air de 480 L. Les interférences sont identifiées de façon générale. Des données d'incertitude élargies sont disponibles mais non déterminées selon la norme NF EN 482. Dans ces conditions, la méthode n°4 est classée en catégorie 1B et recommandée pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h française. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption mis en œuvre dans cette méthode (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2.

Tableau 39 : Méthode recommandée pour la mesure d'o-toluidine dans l'air des lieux de travail

	Méthode	référence protocole	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	OSHA 73	1B

6.5 Bibliographie

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

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

Directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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 (Date du recensement des méthodes de mesure : septembre 2017)

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

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

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

BGI 505-49E : Method for the determination of o-toluidine - BGI 505-49E – 1992 Analytical Methods AirMonitoringMethods, Vol. 7.

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am9553e0007/pdf> (accédé le 28/09/2017)

IFA 8775 : BIA- Arbeitsmappe – Lieferung 32/ 2004 – o-Toluidin – 2p.

MAK-DGUV 213-583 : Method for the determination of aromatic amines - DGUV Information 213-583 -2013 Method 01 The MAK Collection for Occupational Health and Safety 2016, Vol 1, No 1. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527600418.am6253e2015/pdf> (accédé le 28/09/2017)

NIOSH 2002 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Amines aromatic: Method 2002, Issue 1, dated 15 August 1994

<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2002.pdf> (accédé le 28/09/2017)

NIOSH 2017 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Aniline, o-Toluidine and nitrobenzene : Method 2017, Issue 1, dated 15 January 1998

<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2017.pdf> (accédé le 28/09/2017)

OSHA 73 - OSHA Sampling and analytical methods – o-Toluidine, m-Toluidine, p-Toluidine - Method 73: January 1980

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org015/org015.html> (accédé le 28/09/2017)

7 1,2-Epoxyéthane

7.1 Informations générales

7.1.1 Identification de la substance

Tableau 40 : Identification du 1,2-Epoxyéthane

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	1,2-Epoxyéthane	HSDB
Synonymes	Oxyde d'éthylène, Oxirane Dénominations anglaises : ethylene oxide – 1,2-epoxyethane	
N° CAS	75-21-8	
N°CE (EINECS ou ELINCS)	200-849-9	
Formule brute	C ₂ H ₄ O	
Formule développée		
Famille chimique	Époxyde	

HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+170>, consulté le 29/01/2018

7.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 41 : Propriétés physico-chimiques du 1,2-Epoxyéthane

Propriétés de la substance		Sources consultées
Forme physique à T°C ambiante	Gaz à température et pression ordinaires, Liquide en dessous de 12°C. Incolore Odeur étherée douceâtre (pommes talées)	HSDB
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	44,06	
Point d'ébullition (°C)	10,6	
Point de fusion (°C)	-111,7	
Densité vapeur (air=1)	1,49	
Densité relative (eau=1)	0,882 à 10 °C	
Tension de vapeur	1,310 mm Hg à 25 ° C (extrapolée) Soit 174,65 Pa à 25°C.	
Solubilité (g.L ⁻¹)	Soluble dans le benzène, l'acétone, l'éthanol, l'éther Miscible avec de l'eau et du tétrachlorure de carbone	
Facteurs de conversion à 20°C et 101,3kPa :	1 ppm = 1,83 mg.m ⁻³ 1 mg.m ⁻³ = 0,55 ppm	
Principales impuretés	oxyde d'éthylène disponible sur le marché américain sous forme de produit chimique de haute pureté contenant au maximum 0,03 % d'eau, 0,003 % d'aldéhydes sous forme d'acétaldéhyde et 0,002 % d'acide acétique.	

HSDB : <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search2/r?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+170>, consulté le 29/01/2018

7.1.3 Réglementation

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

Selon la classification et l'étiquetage harmonisés (ATP01corr) approuvés par l'Union européenne, cette substance est toxique en cas d'inhalation, peut provoquer des anomalies génétiques, peut provoquer des cancers, est un gaz extrêmement inflammable, provoque une irritation grave des yeux, provoque une irritation cutanée et peut provoquer une irritation respiratoire.

En outre, la classification fournie par les entreprises à l'ECHA dans les enregistrements REACH indique que cette substance est toxique en cas d'ingestion, qu'elle provoque de graves brûlures cutanées et lésions oculaires, qu'elle peut endommager la fertilité ou l'enfant à naître, causer des dommages aux organes par une exposition prolongée ou répétée, causer de graves lésions oculaires, provoquer une sensation de fatigue et de somnolence, est un gaz extrêmement inflammable et peut réagir de manière explosive, même sans air, est contenu sous pression et peut exploser en présence de chaleur.

(<https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.000.773>, consulté le 29/01/2018)

Tableau 42 : Classification du 1,2-Epoxyéthane

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
CLP00/ATP01corr	Gaz sous pression		Danger	   
	Gaz inflammables, catégorie 1	H220 – Gaz extrêmement inflammable		
	Irritation cutanée catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
	Lésions oculaires graves / irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque des lésions oculaires graves		
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3	H331 - Toxique par inhalation		
	Toxicité spécifique pour certains organes cibles – exposition unique – catégorie 3 : irritation des voies respiratoires	H335 – Peut irriter les voies respiratoires		
	Mutagénicité sur les cellules germinales, catégorie 1B	H340 - Peut induire des anomalies génétiques		
	Cancérogénicité, catégorie 1B	H350 - Peut provoquer le cancer		

(Source Echa <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/26125>, consulté le 29/01/2018)

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

Cette substance fait l'objet de 471 enregistrements actifs au titre de REACH, 2 soumissions conjointes et 4 soumissions individuelles. Elle fait l'objet d'un dossier d'enregistrement pour un

tonnage compris supérieur à 1 000 000 tonnes par an, les autres dossiers concerne la substance en tant qu'intermédiaire.

Le 1,2-époxyéthane est également inclus dans le plan d'action continu communautaire (CoRAP).

Cette substance fait l'objet d'une révision en vue de son utilisation comme biocide dans l'EEE et/ou en Suisse, pour la désinfection.

Substance incluse dans la liste d'évaluation des perturbateurs endocriniens (DE) de l'ECHA

(Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/brief-profile/-/briefprofile/100.000.773#SDe-RegistrantsSuppliers> et <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances/-/disreg/substance/100.000.773>, consultés le 19/04/2019)

7.1.4 Utilisations professionnelles

L'oxyde d'éthylène est utilisé dans les activités suivantes :

- essentiellement comme matière première dans l'industrie chimique pour la préparation de divers composés (éthylène glycol et polymères dérivés, éthers de glycols, tensio-actifs, éthanolamines, acrylonitrile),
- en mélange - en proportions telles que le mélange soit ininflammable - avec des gaz inertes (dioxyde de carbone, azote) pour la stérilisation du matériel médicochirurgical,
- stérilisation, désinfection dans les industries cosmétique et textile

INRS Fiche toxicologique FT70 – septembre 2016
(http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_70-1/FicheTox_70.pdf)

Cette substance est utilisée dans les secteurs suivants : agriculture, sylviculture et pêche et construction

Cette substance est utilisée dans les produits suivants : produits phytosanitaires, produits chimiques de laboratoire, adhésifs et mastics, produits de revêtement, encres et toners et engrais, polymères, carburants, produits de traitement de surface non métalliques, produits chimiques et colorants pour papier et produits de lavage et de nettoyage.

(echa)

7.2 Valeurs de références dans l'air des lieux de travail

7.2.1 VLEP françaises

La circulaire du Ministère chargé du travail du 12 juillet 1993 établit les VLEP indicatives non réglementaires suivantes pour le 1,2-Epoxyéthane :

- VLEP-8h = 1 ppm
- VLCT - 15min = 5 ppm

7.2.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2017/2398

La directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail établit la VLEP contraignante suivante :

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

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

7.3.1 Recensement des méthodes de mesure

Le tableau suivant présente les méthodes et protocoles de mesure de la concentration en 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail recensés (Cf. Tableau 43).

Le Tableau 44 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure. Le détail en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est donné dans l'Annexe 6.

Remarques sur les protocoles et méthodes recensés :

Un premier recensement des protocoles et méthodes disponibles a été réalisée en septembre 2017. Le travail d'évaluation des méthodes a été réalisé sur cette base documentaire. Une mise à jour du recensement des protocoles et méthodes a été réalisée en septembre 2018, ce qui a permis d'identifier le protocole DGUV 213-527, paru en novembre 2017 et de l'intégrer à l'évaluation. Ce protocole mentionne que les protocoles ZH 1/120.27E-1A (1985), ZH 1/120.27E-1B (1985), ZH 1/120.27E-2 (1994), ZH 1/120.27E-3 (1993), BGI 505-27-04 (2006) et BGI 505-27-05 (2006) sont abrogés. Toutefois les raisons de leur abrogation n'étant pas spécifiées, et leur évaluation ayant déjà été réalisée, ceux-ci n'ont pas été supprimés de la présente expertise.

Afin de pallier le manque de données de validation concernant les méthodes mettant en œuvre des supports passifs, des informations complémentaires ont été identifiées dans des rapports de validation publiés par les fabricants de certains supports (SKC, 2000 et Assay technology 2005).

D'autres méthodes mettant en œuvre des analyseurs en continu (Analyseur portable FTIR (NIOSH 3800, Instrument à lecture directe détection photoacoustique (IRSST 39-A) et GC/PID portable (NIOSH 3702)) sont également disponibles, mais non décrites ni évaluées, car ne permettent pas de réaliser des mesures individuelles.

Tableau 43 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001) ZH 1/120.27E-1B (1985)	/
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space GC/FID ou MS	ZH 1/120.27E-1A (1985) BGI 505-27-04 (2006)	/
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	BGI 505-27-05 (2006) ZH 1/120.27E-3 (1993) HSE MDHS 104/method1 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2000) DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)	NF EN ISO 16017-1 (2000) EPA TO-17
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Dérivation HBr Analyse par GC/ECD	ZH 1/120.27E-2 (1994) DFG ethylene oxide method 1 (1993) OSHA 30 (1981)	/
5	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD ou GC/FID	OSHA 1010 (2007) INRS MétroPol M-55 (2002) INRS MétroPol M-58 (2002) INRS MétroPol M-59 (2002) INRS MétroPol M-60 (2002) NF X 43-267 (2014)	/
6	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr Désorption Solvant Dérivation HFBI Analyse par GC/ECD	OSHA 50 (1985) NIOSH 1614 (1994)	/
7	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)	/
8	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	HSE MDHS 104 / method 2 (2016) HSE MDHS 80 (1995) NF EN ISO 16017-2 (2003)	NF EN ISO 16017-2 (2003)
9	Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Dérivation HFAA Analyse par GC/ECD	OSHA 49 (1984) HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)	/
10	Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD	INSHT MTA/MA 022-/A91 (1991) Données SKC (2000) Données Assay technology (2015)	/
11	Prélèvement actif par canister Analyse par GC/MS	/	EPA TO-15

Tableau 44 : Principe détaillé des méthodes de mesure du 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail

Méthodes						Référence protocoles
N°	Type de prélèvement	Support	Désorption	dérivation	Analyse	
1	Actif	Charbon actif (100/50 mg)	CS ₂	/	GC/FID	MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001)
		Charbon actif (700/400 mg)				ZH 1/120.27E-1B (1985)
2	Actif	Charbon actif (700/400 mg)	Diméthylphtalate (ou chlorobenzène)	/	HSGC/FID	ZH 1/120.27E-1A (1985)
		Charbon actif (400/200 mg)	N,N-diméthylacétamide/eau (80/20)	/	HSGC/MS	BGI 505-27-04 (2006)
3	Actif	XAD-4 (450 mg)	Thermique	/	GC/FID	BGI 505-27-05 (2006) ZH 1/120.27E-3 (1993)
		Chromosorb 106 (300 mg)	Thermique	/	GC/FID	HSE MDHS 104/method1 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2000) DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
		Carboxen 569 (500 mg)	Thermique	/	GC	NF EN ISO 16017-1 (2000)
4	Actif	Charbon actif (400/200 mg)	Toluène/CS ₂ (99/1)	HBr	GC/ECD	ZH 1/120.27E-2 (1994) DFG ethylene oxide method 1 (1993)
		Charbon actif (100/50 mg) 2 tubes en série	Benzène/CS ₂ (99/1)			OSHA 30 (1981)
5	Actif	Anasorb 747 imprégné HBr (100/50 mg, type SKC 226-178)	Acétonitrile/toluène	/	GC/ECD	OSHA 1010 (2007)
		Charbon actif imprégné HBr (8%) (900/300 mg)	Éthanol	/	GC/FID	INRS MétroPol M-55 (2002)
					GC/ECD	INRS MétroPol M-58 (2002)
		CA imprégné HBr (8%)	Méthanol/dichlorométhane (90/10) percolation	/	GC/FID ou SM	NF X 43-267 (2014)
			Méthanol (percolation)	/	GC/FID ou ECD	NF X 43-267 (2014)
Carboxen 564 imprégné HBr (400/200 mg, type Orbo-78)	éthanol	/	GC/FID	INRS MétroPol M-59 (2002) NF X 43-267 (2014)		
GC/ECD	INRS MétroPol M-60 (2002) NF X 43-267 (2014)					
6	Actif	Charbon actif imprégné HBr (100/50 mg)	DMF	isooctane/HFBI ¹³	GC/ECD	OSHA 50 (1985) NIOSH 1614 (1994)
7	passif	Dräger Orsa 5 (charbon actif),	NR	/	GC/FID	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)
		Assay technology				ISO 16200-2 (2000)
8	Passif	Sphero carb	thermique	/	GC/FID ou MS	HSE MDHS 80 (1995) NF EN ISO 16017-2 (2003) HSE MDHS 104 / method 2 (2016)

¹³ HFBI = n-heptafluorobutyrylimidazole

Méthodes						Référence protocoles	
N°	Type de prélèvement	Support		Désorption	dérivation		Analyse
9	Passif	badge charbon imprégné composé bromé ¹⁴	3M Oxyde d'éthylène #3551	THF	HFAA dans isooctane	GC/ECD	OSHA 49 (1984) HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)
10	Passif	badge charbon imprégné composé bromé ¹⁵	3M Oxyde d'éthylène #3551	CH ₂ Cl ₂ / MeOH (10/90) puis dilution dans acétonitrile/toluène (50/50)	/		INSHT MTA/MA 022-/A91 (1991)
		badge anasorb® 747 imprégné HBr	SKC 575-005	MeOH	/	Données SKC (2000)	
		badge charbon actif imprégné HBr	Chemdisk 555	toluene/acétonitrile (90/10)		Données Assay technology (2015)	

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail, deux d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur (méthode 3 et 8). Une méthode, décrite uniquement pour la mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air ambiant, a également été recensée (méthode 11).

La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes air des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 7.3.2. Les caractéristiques des méthodes de mesures du 1,2-époxyéthane dans l'air intérieur sont synthétisées dans la partie 7.3.3.

7.3.2 Evaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

L'évaluation de la méthode de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive 2017/2398.

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 : 0,18 – 3,6 mg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h

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

¹⁴ Il est supposé que le badge est imprégné de bromure d'hydrogène, mais le procédé de revêtement exact n'est pas disponible

¹⁵ Il est supposé que le badge est imprégné de bromure d'hydrogène, mais le procédé de revêtement exact n'est pas disponible

Tableau 45 : Classement des méthodes de mesure du 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
1	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	MDHS 96 (2000) NF ISO 16200-1 (2001) ZH 1/120.27E-1B (1985)	3 (*)
2	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par head space GC/FID ou MS	ZH 1/120.27E-1A (1985) BGI 505-27-04 (2006)	2
3	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID	BGI 505-27-05 (2006) ZH 1/120.27E-3 (1993) HSE MDHS 104/method1 (2016) NF EN ISO 16017-1 (2000) DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)	2
4	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Dérivation HBr Analyse par GC/ECD	ZH 1/120.27E-2 (1994) DFG ethylene oxide method 1 (1993)	2
5	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD	OSHA 1010 (2007)	1A
	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/FID	INRS MétroPol M-55 (2002) INRS MétroPol M-58 (2002) INRS MétroPol M-59 (2002) INRS MétroPol M-60 (2002) NF X 43-267 (2014)	3 (*)
6	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr Désorption Solvant Dérivation HFBI Analyse par GC/ECD	OSHA 50 (1985) NIOSH 1614 (1994)	Non évaluée
7	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)	3 (*)
8	Prélèvement passif sur support adsorbant Désorption thermique Analyse par GC/FID ou MS	HSE MDHS 80 (1995) NF EN ISO 16017-2 (2003) HSE MDHS 104 / method 2 (2016)	3 (*)
9	Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Dérivation HFAA Analyse par GC/ECD	OSHA 49 (1984) HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)	3 (*)
10	Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Données SKC (2000)	1B
		INSHT MTA/MA 022-/A91 (1991) Données Assay technology (2015)	3 (*)

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

Le graphique ci-dessous présente le domaine de validité et limite de quantification de la méthode au regard de la VLEP-8h fixée dans la directive 2017/2398.

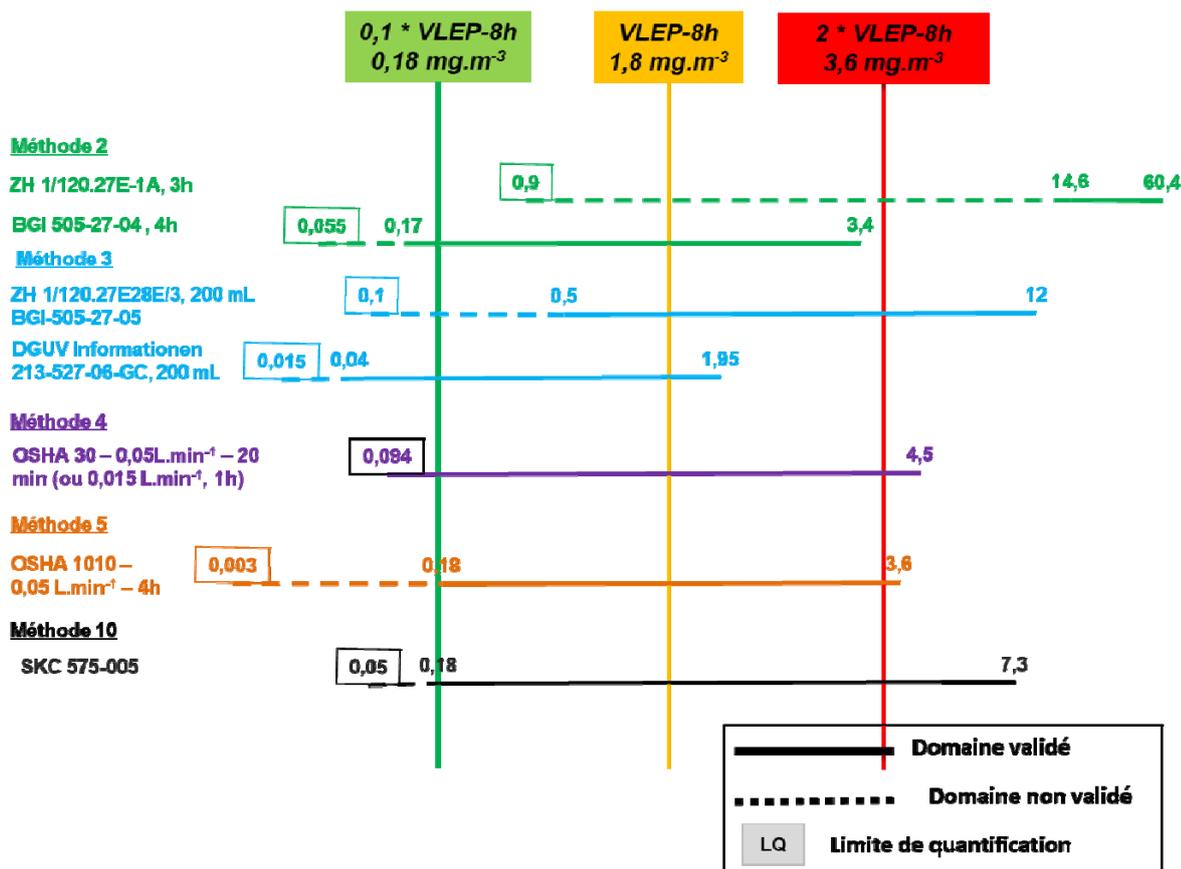


Figure 7 : 1,2 – époxyéthane - Domaine de validité et limite de quantification des méthodes classées 1A, 1B ou 2 comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

7.3.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant Analyse par GC/FID ou GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption chimique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, détecteur à capture d'électron ou spectromètre de masse.

Cette méthode est décrite au travers de 3 protocoles. La norme ISO 16200-1 (2001) et le protocole HSE MDHS 96 (2000) sont communs aux composés organiques volatils et ne présentent que peu d'informations relatives spécifiquement au 1,2-époxyéthane. Le protocole ZH 1/120.27E/1B (1994) quant à lui, est spécifique au 1,2-époxyéthane et il précise un certain nombre de critères de validation qui sont recensés dans le recueil de données disponible en annexe 1.

Pour ce qui concerne les conditions de prélèvement, le protocole allemand ZH /120.27E/1B utilise des supports de forte capacité et recommande un débit maximum de 3 L.L^{-1} au maximum sur 8 heures jusqu'à un volume maximum de 10 L. La désorption chimique est réalisée avec 2 mL de CS_2 pendant une durée de 15 minutes et une agitation occasionnelle. L'analyse est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme avec une quantité de solution extraite injectée de $1 \mu\text{L}$.

La méthode présente, notamment au travers du protocole ZH 1/120.27E/1B, des données de validation incomplètes. En particulier l'efficacité de désorption ainsi que les données relatives au stockage sont manquantes.

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

7.3.2.2 Méthode n° 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption solvant / Analyse par head space GC/FID ou MS

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption solvant, puis l'espace de tête de l'extrait (headspace) est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée soit à un détecteur à ionisation de flamme ou spectrométrie de masse (HSGC/FID).

Cette méthode est décrite au travers de deux protocoles assez voisins mais qui diffèrent par la capacité du support de prélèvement, le solvant de désorption et le détecteur utilisé pour l'analyse :

- Le protocole **ZH 1/120.27E-1A (1985)** utilise comme support un tube de charbon actif de capacité 700/400 mg avec une désorption par solvant à l'aide de 1mL de diméthylphthalate (ou chlorobenzène). L'extrait est analysé dans l'espace de tête, préalablement chauffé à 70 °C pendant 30 min, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse muni d'un échantillonneur spécifique et couplé à un détecteur à ionisation de flamme (HSGC/FID).
- Le protocole **BGI 505-27-04 (2006)** utilise comme support un tube de charbon actif 400/200 mg avec une désorption par solvant à l'aide de 5 mL d'un mélange N,N-diméthyl acétamide / eau (80/20). L'extrait est introduit dans un flacon de 10 mL chauffé ensuite à 90 °C pendant 10 min sous agitation avant l'analyse par HSGC/MS.

Les conditions de prélèvement diffèrent selon les deux protocoles :

ZH 1-120-27E/1A : le protocole recommande un débit de 3 L.h⁻¹ et a utilisé un volume de prélèvement de 10 L (soit une durée d'environ 3 heures) pour son évaluation.

BGI 505-27-04 : Le protocole préconise un volume de prélèvement maximal de 6 L. L'évaluation a été réalisée avec un débit de 25 mL.min⁻¹ (1,5 L.h⁻¹) sur une durée de 4 heures.

Domaine de validation :

ZH 1-120-27E/1A : Le domaine de validation couvre 14,6 à 60,4 mg.m⁻³ soit 8 à 33 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 10 litres et une durée de 3 heures à un débit de 3 L.h⁻¹ (soit de 146 à 604 µg par support).

BGI 505-27-04 : Le domaine de validation couvre **0,17 à 3,4 mg.m⁻³** soit 0,09 à 1,79 fois la VLEP-8h pour un volume de 6 L à un débit de 1,5 L.h⁻¹ pendant 4 heures (correspondant à 0,3 à 5,6 µg/tube).

Limite de détection :

Aucun des deux protocoles ne renseigne de limite de détection. Elle peut être estimée à partir de la limite de quantification fournie en considérant que $LD = LQ/3,3$, ce qui donne :

- Pour le protocole ZH 1-120-27E/1A : $LD = 0,27 \text{ mg.m}^{-3}$ pour un volume de 10 L (soit 2,7 µg/tube)

- Pour le protocole BGI 505-27-04 : LD = 0,05 mg.m⁻³ pour un volume de 6 L (soit 0,31 µg/tube).

Limite de quantification :

ZH 1-120-27E/1A : la limite de quantification (LQ) est de **0,9 mg.m⁻³** pour un volume de 10 L (soit 9 µg/tube).

BGI 505-27-04 : la limite de quantification (LQ) est de **0,055 mg.m⁻³** pour un volume de 6 L (soit 0,33 µg/tube).

Capacité / volume de claquage :

Aucune n'étude de claquage n'est rapportée dans le protocole ZH 1-120-27E/1A.

Le protocole BGI 505-27-04 constate qu'aucun claquage n'a été observé pour un volume de prélèvement de 6,8 L d'une atmosphère chargée à 3,4 mg.m⁻³ d'oxyde d'éthylène à un débit de 28,3 mL.min⁻¹ pendant 4 heures (ce qui équivaut à une capacité du support d'au moins 23,1 µg d'oxyde d'éthylène).

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir de la limite de quantification et de la capacité du support de prélèvement

ZH 1-120-27E/1A : Compte tenu de la limite de quantification de 9 µg, et la limite haute du domaine de validation de 604 µg, le domaine de mesure accessible couvre **0,9 à 60,4 mg.m⁻³** pour 10 L d'air prélevé (environ 3h au débit recommandé), soit 0,5 à 33 fois la VLEP-8h.

BGI 505-27-04 : Compte tenu de la limite de quantification de 0,33 µg, et la capacité du support de 23,1 µg, le domaine de mesure accessible couvre **0,17 à 3,85 mg.m⁻³** pour 6L d'air prélevé (4h au débit recommandé), soit 0,09 à 2,1 fois la VLEP-8h

Efficacité de désorption :

ZH 1-120-27E/1A : Le protocole précise une efficacité de désorption supérieure à 90% sur la gamme de 14,6 à 60,4 mg.m⁻³.

BGI 505-27-04 : L'efficacité de désorption a été déterminée en dopant des tubes de charbon actif avec différentes quantités d'oxyde d'éthylène. Un volume de 6 L d'air est ensuite prélevé à un débit de 25 mL.min⁻¹ durant 4 h au travers des tubes dopés. Les conditions de température et d'humidité ne sont pas renseignées. L'efficacité de désorption était de **107 %** pour une concentration de 0,17 mg.m⁻³, de **103 %** à 1,7 mg.m⁻³ et de **105 %** à 3,4 mg.m⁻³.

Influence des conditions environnementales :

L'influence des conditions environnementales ne sont pas renseignées dans les deux protocoles.

Conservation des échantillons :

Le protocole BGI 505-27-04 précise pour des supports charbon actif identiques que la durée de conservation des échantillons est au moins de 21 jours à température ambiante. Aucune perte d'oxyde d'éthylène adsorbé n'a été observée sur cette durée.

Le protocole ZH 1-120-27E/1A précise que les supports peuvent être stockés 1 journée à température ambiante mais de préférence réfrigérés. Néanmoins, aucun taux de récupération, ni d'essais n'ont été rapportés dans le protocole.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode permet de mesurer l'oxyde d'éthylène parmi d'autres COV. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-époxyéthane et les autres COV présents dans l'air échantillonné. L'utilisation du N,N-diméthylacétamide comme solvant peut causer des interférences ou perturber la ligne de base si le chromatographe n'est pas équipé d'un système de rétro-balayage, actionné après élution des analytes d'intérêt.

Incertitudes :

Les seuls éléments d'incertitudes disponibles sont le calcul du coefficient de variation (CV) à partir de prélèvements réalisés à différents niveaux de concentration et répétés plusieurs fois.

ZH 1-120-27E/1A : Le protocole mentionne une déviation standard de 5,4% pour des concentrations comprises entre 8 et 33 mL/m³, soit 14,6 à 60,4 mg.m⁻³ ainsi qu'un intervalle de confiance d'environ 10% (n=30, =95%) comparativement aux valeurs mesurées par un chromatographe en phase gazeuse. Une erreur de mesure du chromatographe en phase gazeuse d'environ 3 % a été prise en compte. Les conditions de réalisation des essais ne sont pas mentionnées.

BGI 505-27-04 : Le protocole mentionne les coefficients de variation (CV) obtenus à partir de prélèvements réalisés à 3 niveaux de concentration et répétés 6 fois :

- CV = 3,5 % @ 0,17 mg.m⁻³
- CV = 1,7 % @ 1,7 mg.m⁻³
- CV = 2,1 % @ 3,4 mg.m⁻³
- Un coefficient de variation moyen a été estimé à 2,2% sur la plage de concentration comprise entre 0,17 et 3,4 mg.m⁻³.

La méthode présente la plupart des données de validation

Cependant, l'influence des conditions environnementales sur le prélèvement n'est pas mentionnée. Des données d'incertitudes sont disponibles mais non calculées selon l'EN 482.

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

7.3.2.3 Méthode n°3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID

Cette méthode est décrite au travers de cinq protocoles :

- La norme NF EN ISO 16017-1 (2000) est un protocole générique à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs). Dans le cas de la mesure du 1,2-époxyéthane, il précise le volume de rétention lors de l'utilisation d'un support de prélèvement de type Chromosorb 106 (300 mg), une désorption thermique entre 250 et 325°C sous un flux d'hélium de 30 à 50 mL.min⁻¹ pendant 5 à 15 min vers un piège secondaire maintenu à une température basse (entre -180 et +20 °C selon les applications) qui est ensuite chauffé entre 250 et 350 °C au moment de l'injection des espèces désorbées dans la colonne GC. L'analyse est réalisée avec un détecteur FID ou MS. Néanmoins pour cette espèce, comme pour tous les COV pour lesquels le SSV (Volume de prélèvement sécurisé) est inférieur au volume d'échantillonnage recommandé de 1 litre, l'utilisation de Carboxen 569 est recommandée. Pour ce dernier type de support de prélèvement (500 mg de Carboxen 569) le volume de rétention et le volume d'échantillonnage de sécurité est précisé.
- Le protocole HSE/MDHS 104 / method 1 (2016) reprend de nombreux éléments de la norme NF EN ISO 16017-1 en proposant le même tube adsorbant Chromosorb 106 pour le prélèvement du 1,2-époxyéthane avec des conditions de désorption thermique similaires et des paramètres d'analyse identiques. Il spécifie un débit de prélèvement typique compris entre 50 et 100 mL.min⁻¹.
- Le protocole ZH 1/120.27E28E/3 (1993), protocole spécifique au 1,2-époxyéthane, propose comme support adsorbant de l'Amberlite XAD-4 (450 mg), une désorption thermique à 100 °C pendant 5 min sous un flux d'hélium de 45 mL.min⁻¹ et une analyse par GC/FID configurée en isotherme à 150°C avec une colonne Poraplot Q (25m, 0,32mm).
- Le protocole BGI-505-27-05 (2006), protocole spécifique au 1,2-époxyéthane, propose comme adsorbant l'Amberlite XAD-4 (60-80 mesh, 450 mg) ou le Tenax TA (60-80 mesh), une désorption thermique à 100 °C pendant 5 min sous un flux d'hélium de 45 mL.min⁻¹, une refocalisation sur un piège Tenax maintenu à -30°C puis thermodésorbé à 300°C et une analyse par GC/FID configurée en isotherme à 100°C avec une colonne Poraplot Q (27,5m, 0,32mm).
- DGUV Informationen 213-527 Ethlenoxid 06 GC : Ce protocole spécifique au 1,2-époxyéthane décrit un prélèvement actif sur un tube de Chromosorb 106 (300mg) (débit de 5mL.min⁻¹, 200 mL), suivi d'une désorption thermique.

Les conditions de prélèvement diffèrent selon les protocoles. Les deux premiers, qui sont des protocoles non spécifiques au 1,2-époxyéthane, préconisent de manière générique un volume de prélèvement générique compris entre 1 et 10 L au travers du tube Chromosorb 106, moitié moins en présence de forte humidité. Néanmoins le volume de claquage étant particulièrement faible, l'utilisation de Carboxen 569 est recommandée.

Les protocoles ZH 1-120-28E/3 et BGI-505-27-05 recommandent l'utilisation d'un tube contenant un support XAD-4 et un volume d'échantillonnage compris entre 200 mL et 500 mL. Le protocole BGI-505-27-05 précise d'adapter le débit et la durée d'échantillonnage pour s'assurer de ne pas dépasser le volume de claquage, il recommande un volume d'échantillonnage maximum de 500 mL à 20°C et de 200 mL pour des températures supérieures à 30°C. Dans le protocole BGI 505-27-05, des éléments sont également apportés concernant l'utilisation du Chromosorb 106. Ainsi, il est indiqué que la procédure a été validée pour des tubes remplis de XAD-4 et que les expériences conduites ont mis en évidence que l'oxyde d'éthylène ne se décompose pas, même à des taux d'humidité élevés dans l'air (HR>90%). Il est également précisé que le XAD-4 et le Chromosorb 106 sont très similaires en termes de propriétés spécifiques telles que la surface spécifique et le diamètre des pores mais que l'utilisation du Chromosorb 106 offre l'avantage que des tubes conditionnés et prêt à l'emploi contenant 300mg sont commercialement disponibles. Il

est toutefois précisé qu'en raison de la faible quantité d'adsorbant, les tubes Chromosorb 106, contrairement aux tubes de XAD-4, ne peuvent pas être exposés à un volume de prélèvement allant jusqu'à 500mL. Ainsi, jusqu'à un volume de prélèvement de 300mL, l'oxyde d'éthylène est retenu quantitativement sur le Chromosorb 106 jusqu'à des températures de 30°C.

Le protocole DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017) décrit un protocole utilisant spécifiquement un tube rempli de Chromosorb 106 et précise un grand nombre de paramètres qui n'étaient pas complètement renseignés dans le protocole BGI 205-27. A noter que la 1^{ère} page de ce document abroge les 5 protocoles BGI-27 (Verfahren 01 à 05), mais ajoute ce 6^{ème} protocole (Verfahren 06).

L'évaluation de la méthode détaillée ci-dessous repose donc essentiellement sur l'analyse des données issues des protocoles spécifiques au 1,2-époxyéthane c'est-à-dire les protocoles ZH 1/120.27E28E/3 (1993) et BGI-505-27-05 (2006) et DGUV Informationen 213-527-06.

Domaine de validation :

ZH 1-120-28E/3 et BGI-505-27-05 (2006) : Le domaine de validation de ces deux protocoles couvre 0,5 à 12 mg.m⁻³ pour un volume prélevé de 200 mL (soit 0,1 à 2,4 µg de 1,2-époxyéthane sur le support).

Il est également mentionné une linéarité de la courbe d'étalonnage dans la gamme de 0,1 à 20 mg.m⁻³ soit 0,06 à 6,7 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 200 mL à un débit de 1 à 10 mL.min⁻¹.

DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017) : le domaine de validation couvre 0,04 à 1,95 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 200mL soit 0,02 à 1,08 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 200 mL à un débit de 5 mL.min⁻¹. Le protocole détaille les concentrations utilisées pour établir la courbe d'étalonnage dans une gamme de 0,003 à 3,27 mg.m⁻³.

Limite de quantification :

ZH 1-120-28E/3 (1994) : La limite de quantification est de 20 ng/tube pour un prélèvement sur tube XAD-4, ce qui pour un volume de prélèvement de 200 mL correspond à 0,1 mg.m⁻³.

BGI-505-27-05 (2006) : la limite de quantification a été déterminée à 20 ng de 1,2-époxyéthane par tube de XAD-4 soit une limite de quantification relative de 0,04 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 500 mL et de 0,1 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 200 mL.

Ces valeurs sont inférieures, dans les deux cas, à 0,1 fois la VLEP-8h.

Aucune limite de quantification n'est précisée au regard de l'utilisation du support Chromosorb 106 ou Carboxen 569 pour la norme NF EN ISO 16017-1 ou la norme HSE/MDHS 104 / method 1.

DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017) : la limite de quantification a été déterminée à 3ng de 1,2-époxyéthane, soit 0,015 mg/m³ pour 200 ml de volume d'air échantillonné soit une valeur largement inférieure à 0,1 VLEP-8h.

Capacité / volume de claquage :

ZH 1-120-28E/3 (1994) : Le volume de claquage du 1,2-époxyéthane n'est pas donné de manière précise. Néanmoins, il est indiqué que le débit et le volume d'air échantillonné doivent être ajustés pour s'assurer que les 2/3 du volume de claquage ne sont pas dépassés et ces conditions sont remplies pour 500 mL d'air échantillonné à 20°C sur un support contenant 450 mg de XAD-4. Ce protocole précise que la vapeur d'eau dans l'air humide (RH>90%), peut entraîner la migration du 1,2-époxyéthane de la surface de l'adsorbant.

BGI-505-27-05 (2006) : De manière comparable au protocole ZH 1-120-28E/3, il est précisé que le débit et la durée d'échantillonnage doivent être ajustés pour s'assurer qu'approximativement 2/3 du volume de claquage ne soit pas dépassé. Ces conditions sont remplies pour un tube contenant 450 mg de XAD-4 à 20°C et un volume d'échantillonnage de 500 mL. Un volume d'air échantillonné de 200 mL est recommandé pour des conditions d'échantillonnage avec de températures supérieures à 30 °C. Ce protocole précise que des expériences ont montré que le 1,2-époxyéthane ne présentait pas de claquage pendant l'échantillonnage, même pour des hauts niveaux d'humidité (RH>90%), sans plus de détail.

Pour les normes NF EN ISO 16017-1 et HSE/MDHS 104/method 1, les mêmes données concernant un volume de rétention de 0,84 L pour un support contenant 300 mg de Chromosorb 106 sont reprises. La norme NF EN ISO 16017-1 précise que pour le 1,2-époxyéthane, pour lequel le SSV (Volume de prélèvement sécurisé) est inférieur au volume d'échantillonnage recommandé de 1 litre, l'utilisation de Carboxen 569 est recommandée. Pour ce dernier type de support de prélèvement (500 mg de Carboxen 569), le volume de rétention est de 140 L et le volume d'échantillonnage de sécurité de 70 L.

DGUV_Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017) :

Différents essais ont été réalisés :

- un gaz d'essai d'une concentration de 1,0 mg.m⁻³ et d'une humidité relative de 50 % ± 5 % a été préparé et des volumes d'échantillon de 100 à 500 ml ont été aspirés à une température ambiante de 21 °C ± 2 °C par trois tubes d'adsorption disposés en série puis analysés immédiatement. Ont été retrouvés : 2% de 1,2-époxyéthane sur 2^{ème} tube lors de l'essai avec impliquant des prélèvements de 200 mL d'air, et 6% sur le 3^{ème} tube lors des essais avec prélèvement de 500 mL d'air.
- 10 ml du gaz d'essai non dilué (masse constante de 212 ng de 1,2-époxyéthane) ont été aspirés sur trois tubes d'adsorption disposés en série, puis des volumes d'air de 100 à 500 ml ont été échantillonnés à une humidité relative de 50 % ± 5 % à une température ambiante de 21 °C ± 2 °C. L'analyse a été effectuée immédiatement après le prélèvement. Les teneurs de 1,2-époxyéthane retrouvées sur les différents tubes sont les suivantes :
 - 28% sur le 2^{ème} tube (essai 210 mL, 1 mg.m⁻³)
 - 9% sur le 3^{ème} tube (essai 410 mL, 0,5 mg.m⁻³)

Lors des essais visant à déterminer le volume de claquage du lot de Chromosorb 106 utilisé, il a été constaté qu'en présence de pics de concentration au début de l'échantillonnage, l'oxyde d'éthylène était déjà détectable à un volume compris entre 100 et 200 ml sur le second des tubes disposés en série. Si la concentration d'oxyde d'éthylène est approximativement constante, moins de 5 % de la masse totale se trouve sur le tube en aval à un volume d'air de 200 ml. Par conséquent, il faut utiliser deux tubes d'adsorption en série et collecter au maximum 200mL d'air.

L'expérience a montré que le volume de claquage des polymères poreux tels que le Chromosorb 106 diminue d'un facteur 2 lorsque la température de prélèvement augmente de 10 °C ; il convient d'en tenir compte lors du prélèvement.

Domaine de mesure accessible :

Compte-tenu de la limite de quantification et du domaine d'étalonnage, les protocoles de prélèvement sur tube contenant 450 mg de XAD-4 (ZH 1/120.27E28E/3 (1993) et BGI-505-27-05 (2006)) permettent de couvrir une gamme de concentration comprise entre :

- 0,04 à 4,8 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 500 mL
- 0,1 à 12 mg.m⁻³ pour un volume d'échantillonnage de 200 mL

Ils permettent donc de couvrir la gamme 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.

Concernant le protocole DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017), les données disponibles soulignent qu'il n'est pas possible d'atteindre 2*VLEP-8h sur le support Chromosorb 106. En effet avec une concentration de 1 mg.m⁻³, le volume de claquage a été atteint pour 200mL ce qui ne permet pas d'échantillonner des concentrations supérieures à 1 mg.m⁻³.

A noter que dans ce protocole mentionne une plage de travail de 0,015 mg.m⁻³ à 3,27 mg.m⁻³ ce que ne se justifie pas au regard des résultats des essais de claquage réalisés.

Efficacité de désorption :

BGI-505-27-05 (2006) : L'efficacité de désorption a été déterminée en dopant 6 tubes contenant du XAD 4 avec 200mL d'un mélange gazeux contenant 3,2 mg.m⁻³ à une température de 20 °C à 25 °C et une humidité relative de 70%. Ces tubes ont été stockés à température ambiante. L'efficacité de désorption était comprise entre 88% et 100%. Les mêmes données sont disponibles pour un support de Chromosorb 106.

Les protocoles NF EN ISO 16017-1 et HSE/MDHS 104/method 1 spécifient que les conditions de désorption thermique doivent être ajustées pour permettre de parvenir à des efficacités de désorption supérieures à 95 %. Les conditions renseignées dans les normes précisent des gammes de valeurs typiques sans doute appropriées. Néanmoins, il n'est pas possible d'évaluer la méthode sur ce critère et pour des supports tels que le Carboxen 569 recommandé dans le domaine de concentration compris entre 0,1 et 2 fois la VLEP-8h.

DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017) : l'efficacité moyenne de désorption déterminée sur la gamme de validation (0,04 à 1,95 mg.m⁻³ pour un volume d'air de 200mL) est de 100,3%.

Influence des conditions environnementales :

ZH 1-120-28E/3 (1994) : Ce protocole précise que la vapeur d'eau dans l'air (RH>90%), peut entraîner la migration du 1,2-époxyéthane de la surface de l'adsorbant sans plus de précision.

BGI-505-27-05 (2006) : Ce protocole préconise un volume d'échantillonnage de 500 mL mais pour des températures supérieures à 30 °C, un volume d'air échantillonné de 200 mL est recommandé. Ce protocole précise que des expériences ont montré que le 1,2-époxyéthane ne présentait pas de claquage pendant l'échantillonnage, même pour des hauts niveaux d'humidité (RH>90%).

Les protocoles NF EN ISO 16017-1 et HSE/MDHS 104/method 1 spécifient que la présence d'une forte humidité conduit à diviser le volume de prélèvement de sécurité par 2.

DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017) : Il est mentionné qu'une humidité relative de 50% n'a pas d'influence. Le protocole mentionne également que le volume de claquage des polymères poreux tels que le Chromosorb 106 diminue d'un facteur 2 si la température d'échantillonnage augmente de 10 °C, et qu'il convient de tenir compte de cette information lors de l'échantillonnage.

Conditions de conservation :

ZH 1-120-28E/3 (1994) : Ce protocole indique que dans la gamme de température de 20 à 25 °C, aucune perte sur les tubes adsorbants dopés avec le 1,2-époxyéthane n'a été quantifiée un jour après l'échantillonnage. Cela a été déterminé à l'aide d'un dopage avec un gaz étalon à une concentration de 2,1 mg.m⁻³, à une humidité relative de 50%.

BGI-505-27-05 (2006) : La conservation a été testée sur une durée de 2 semaines en dopant 6 tubes contenant du XAD 4 avec 200mL d'un mélange gazeux contenant $3,2 \text{ mg.m}^{-3}$ à une température de 20 °C à 25 °C et une humidité relative de 70%. Ces tubes ont été stockés à température ambiante. Le taux de récupération était de 100% (CV = 2,8%) immédiatement après l'échantillonnage et de 100% (CV= 2,5%) 1 semaine après l'échantillonnage. Le taux de récupération diminuait à 88% (CV = 9,5%) après 2 semaines de stockage.

DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017): Les échantillons peuvent être conservés à température ambiante pendant au moins une semaine. Cette conclusion est établie à partir de deux séries d'expérience : l'une avec dopage de 6 tubes avec un gaz de test à une concentration de $0,12 \text{ mg.m}^{-3}$ et d'humidité relative de $50\% \pm 5\%$, l'autre avec dopage à une température ambiante de $21 \text{ °C} \pm 2 \text{ °C}$ en utilisant un gaz d'essai à une concentration $1,2 \text{ mg.m}^{-3}$ et une humidité relative de $50\% \pm 5\%$. Après 1 semaine de stockage à température ambiante, les taux moyens de récupération étaient respectivement de 105 % et 94 %.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode analytique utilisée permet de mesurer le 1,2-époxyéthane parmi d'autres COV. Il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-époxyéthane et les autres COV présents dans l'air échantillonné.

Incertitudes :

Pour les protocoles ZH 1-120-28E/3 et BGI 505-28-04, les seuls éléments d'incertitude disponibles sont le calcul du coefficient de variation (CV) à partir de prélèvements réalisés à plusieurs niveaux de concentration et répétés 6 fois pour les deux protocoles :

ZH 1-120-28E/3 (1994), trois niveaux de concentration et une humidité relative de 40-60% :

- CV = 4,39 % @ $0,56 \text{ mg.m}^{-3}$
- CV = 0,94 % @ $2,1 \text{ mg.m}^{-3}$
- CV = 1,34 % @ 12 mg.m^{-3}

BGI 505-28-04, quatre niveaux de concentration et un volume d'air échantillonné de 200 mL :

- CV = 4,4 % @ $0,56 \text{ mg.m}^{-3}$
- CV = 0,9 % @ $2,1 \text{ mg.m}^{-3}$
- CV = 2,8 % @ $3,2 \text{ mg.m}^{-3}$
- CV = 1,3 % @ 12 mg.m^{-3}

Concernant le protocole DGUV Informationen 213-527-06-GC (Novembre 2017), les incertitudes de mesure élargies selon la norme NF EN 482 sur toute la plage de mesure ($0,04$ à $1,95 \text{ mg.m}^{-3}$ pour 200 mL d'air prélevé) sont de 24 à 27 %.

La méthode présente des données de validation assez complètes pour l'utilisation d'un support de prélèvement contenant du XAD-4. L'efficacité de désorption n'est renseignée que pour une seule concentration dans la gamme 0,1 à $2 \cdot \text{VLEP}$ -8h. Quelques données d'incertitude sont disponibles concernant la méthode analytique. En conséquence, sur le plan technique, cette méthode peut être mise en œuvre pour la mesure du 1,2-époxyéthane. Cette méthode est également assez précisément renseignée pour l'utilisation d'un support de prélèvement contenant 300mg de Chromosorb 106 avec notamment des données

d'incertitude élargies intégrant prélèvement et analyse. Cependant, au vu des essais de claquage, il ne semble pas possible de mettre en œuvre cette méthode avec un volume d'échantillonnage de 200mL pour des concentrations supérieures à 1 mg.m⁻³.

Compte tenu des contraintes en termes de volume de prélèvement à ne pas dépasser (500mL ou 200mL selon le protocole pour un support contenant du XAD-4 et 200mL pour un support contenant du Chromosorb 106), il est nécessaire de recourir à plusieurs prélèvements. A titre d'exemple, pour un débit de 5 mL.min⁻¹ (soit un volume de 300mL pour une durée d'échantillonnage de 1h), il serait nécessaire de réaliser 8 prélèvements successifs de 1 heure pour permettre de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

Cette méthode, obligeant à limiter la durée de prélèvement à 1h, est classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

7.3.2.4 Méthode n°4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption/dérivation solvant / Analyse par GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant suivi d'une désorption chimique, puis d'une dérivation de l'extrait à l'acide bromhydrique pour former du 2-bromopropanol et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD).

Cette méthode est décrite au travers de trois protocoles ZH 1-120-27E/2 (1994), DFG ethylene oxide method 1 (1993) et de l'OSHA 30 (1981).

Ces protocoles utilisent comme support un tube de charbon actif mais de capacités différentes :

- 700/400 mg (ZH 1-120-27E/2),
- 400/200 mg (DFG ethylene oxide method 1),
- 100/50 mg avec 2 tubes en série (OSHA30).

Le protocole OSHA 30 est le protocole de mesure disponible le plus complet. La suite de ce paragraphe se concentre donc uniquement sur ce protocole.

Le protocole utilise deux tubes de charbon actif 100/50 mg avec une désorption par solvant à l'aide de 1 mL d'un mélange de benzène et de CS₂ (99/1) durant 1 heure. Un aliquot de 2 mL d'extrait est ensuite utilisé pour la réaction de dérivation avec de l'acide bromhydrique (HBr) pour former le 2-bromopropanol. L'acide bromhydrique libre est ensuite neutralisé par 0,15g de carbonate de potassium K₂CO₃. Le 2-bromopropanol est ensuite analysé par GC/ECD.

Le protocole recommande un débit de 0,05 L.min⁻¹ et un volume de prélèvement de 1 L.

Domaine de validation :

Le domaine de validation couvre 0,094 à 4,5 mg.m⁻³ (pour un volume d'air de 1L) soit 0,05 à plus de 2 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 1 litre.

Limite de détection :

La limite de détection analytique est de 8,3 ppb, soit 0,015 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1 L.

La limite de détection de toute la procédure est de 24 ng soit 0,024 mg.m⁻³ pour 1 L d'air prélevé

Limite de quantification :

La limite de quantification de toute la procédure est de 94 ng par échantillon soit 0,094 mg.m⁻³ pour 1 L d'air prélevé, plus petite quantité qui peut être quantifiée avec les exigences de 75% de recouvrement et ± 25%.

Capacité / volume de claquage :

Le volume de claquage a été évalué lors d'essais en atmosphère contrôlée : concentration d'essai de 3,6 mg.m⁻³, HR = 85%, T = 22°C, débit de prélèvement = 0,05 L.min⁻¹. Dans ces conditions, le volume de claquage est atteint après 52 min soit 2,6 L. La capacité du support est de 9,36 µg sur support.

A noter dans ce protocole une incohérence entre deux paragraphes relatifs à la détermination du volume de claquage. Il est également indiqué une capacité maximale sur le support à 7,8 µg d'oxyde d'éthylène pour des essais à 3,0 mg.m⁻³. Le groupe de travail a privilégié les données issues d'essais réalisés en atmosphère contrôlée (données du backup data).

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir de la limite de quantification et des volumes de prélèvement du protocole basées sur les capacités du support.

Compte tenu de la limite de quantification de 94 ng, et de la capacité du support de 9,36 µg, le domaine de mesure accessible couvre 0,094 à 9,36 mg.m⁻³ pour un volume d'air prélevé de 1L à 0,05 L.min⁻¹, soit 20 min de prélèvement. Le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h est donc couvert.

Le débit de prélèvement peut être abaissé à 15 mL.min⁻¹, ce qui permet d'effectuer un prélèvement de 1L en 1h.

Efficacité de désorption :

L'efficacité de désorption a été déterminée en injectant différentes quantités d'oxyde d'éthylène dans une petite enceinte fermée. Les conditions de température et d'humidité ne sont pas renseignées. L'efficacité de désorption obtenue est supérieure à 88 % pour des concentrations variant de 0,9 à 3,6 mg.m⁻³.

A des concentration inférieures, l'efficacité de désorption n'est pas linéaire : 74,5% à 0,09 mg.m⁻³ et 80,5% à 0,1875 mg.m⁻³.

Influence des conditions environnementales :

L'influence des conditions environnementales est renseignée. La méthode ne montre pas d'influence de l'humidité relative élevée jusqu'à 85 % sur le taux de récupération de l'oxyde d'éthylène.

Conservation des échantillons :

Le protocole précise les conditions de conservation des échantillons. Des essais de conservation à T° ambiante et à 5°C ont été réalisés pour des durées jusque 19 jours (dopage de 1L à 1,5 mg.m⁻³ à RH = 85% et T° = 22°C). La méthode montre un taux de récupération de l'oxyde d'éthylène de

plus de 90% à $T^{\circ} = 5^{\circ}\text{C}$ après 10 jours, et de plus de 86% à T° ambiante après 8 jours. A température ambiante, les échantillons sont stables au moins 15 jours après le prélèvement.

Spécificité de la méthode - Interférents :

La méthode précise que l'éthylène glycol et le Fréon 12 n'interfèrent pas sur l'échantillonnage du 1,2-époxyéthane.

Incertitudes :

La fidélité élargie de la méthode (« *precision overall procedure* ») est de 12,9% incluant une incertitude de 5% due aux erreurs d'échantillonnage

La méthode présente, notamment au travers du protocole OSHA 30 et une mise en œuvre de deux supports adsorbants en série de type charbon actif, des données de validation complètes satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482 sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h mais pour un prélèvement de 20min à 0,05 L.min⁻¹. Il est possible d'abaisser le débit de prélèvement à 0,015 L.min⁻¹ afin d'effectuer un prélèvement d'1h, ce qui implique de réaliser 8 prélèvements successifs pour couvrir la durée du poste de travail. Par conséquent, la méthode est classée en catégorie 2.

7.3.2.5 Méthode n°5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr - Désorption solvant - Analyse par GC/FID ou GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné de HBr, pour former du 2-bromoéthanol, suivi d'une désorption chimique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID), à capture d'électrons (GC/ECD) ou encore à un spectromètre de masse (GC/MS).

Cette méthode est décrite au travers de 6 protocoles :

- La norme NF X43-267 est dédiée au prélèvement et à l'analyse des gaz et vapeurs organiques pour l'air des lieux de travail et ne présente que peu d'informations relatives spécifiquement au 1,2-époxyéthane.
- Les deux protocoles MétroPol M-55, M-58 (2002) portent sur un échantillonnage actif sur un support de charbon actif imprégné de HBr (900/300mg) avec respectivement une analyse GC/FID et GC/ECD. Ces deux protocoles ne donnent pas d'indications précises quant au volume à échantillonner, seule la gamme de débit de 0,5 à 2 L.min⁻¹ est précisée. Dans les deux protocoles, la désorption est réalisée à l'aide de 10 mL d'éthanol. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne polaire mais les conditions chromatographiques diffèrent un peu selon les deux protocoles.
- Les deux protocoles MétroPol M-59 et M-60 (2002) portent sur l'utilisation de Carboxen imprégné de HBr (400/200 mg, type Orbo-78) avec respectivement une analyse GC/FID et GC/ECD. Ces deux protocoles ne donnent pas d'indications précises quant au volume à échantillonner, seule la gamme de débit de 0,02 à 0,1 L.min⁻¹ est précisée. Dans les deux protocoles, la désorption est réalisée à l'aide de 10 mL d'éthanol. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne polaire.
- Le protocole OSHA 1010 (2007) utilise l'Anasorb 747 imprégné de HBr (100/50 mg, type SKC 226-178), les progrès des colonnes chromatographiques et la sensibilité du détecteur

à capture d'électron ont permis l'élimination de l'étape de dérivation au HFBI. C'est le protocole qui fournit le plus de détails concernant les caractéristiques de la méthode. Le volume d'échantillonnage est de 12 litres avec un débit de prélèvement de 50 mL.min⁻¹ pendant 4h. La désorption est réalisée à l'aide d'un mélange acétonitrile/toluène (1:1, v/v) et une quantité de 1µL de la solution extraite est injectée. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne Rtx-Volatiles (ou équivalent), les conditions chromatographiques sont très précisément décrites. La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur à capture d'électron.

Les données de validation des protocoles MétroPol (M-55, M-58, M-59 et M-60) ainsi que la norme générique NF X43-267 ne sont que très partielles et par conséquent l'évaluation de la méthode détaillée ci-dessous repose donc exclusivement sur l'analyse des données issues du protocole OSHA 1010 (2007) qui renseigne de nombreuses données de validation avec une valeur cible de 1,8 mg.m⁻³.

Domaine de validation :

OSHA 1010 (2007) : les éléments de validation couvrent 0,18 à 3,6 mg.m⁻³ soit 0,1 à 2 fois la VLEP-8h pour un volume prélevé de 12 litres (soit de 2,1 à 42,1 µg par support).

Limite de détection :

OSHA 1010 (2007) : la limite de détection globale du protocole est de 9,5 ng sur support soit une concentration de 0,79 µg.m⁻³ pour 12 L de prélèvement.

Limite de quantification :

OSHA 1010 (2007) : la limite de quantification est de 31,7 ng sur support soit une concentration de 2,6 µg.m⁻³ pour 12 L de prélèvement. Cette valeur correspond à la plus petite quantité quantifiable avec les exigences de recouvrement de 75 à 125% de l'analyte.

Capacité / volume de claquage :

OSHA 1010 (2007) : le volume de claquage déterminé expérimentalement à l'aide d'essais réalisés à une concentration de 1,98 ppm (3,57 mg.m⁻³) dans des conditions de température ambiante (22 °C) et de forte humidité relative (81 %) avec un débit d'échantillonnage de 50 mL.min⁻¹ : aucun claquage n'a été observé pour des durées de 8 et 10 heures.

Domaine de mesure accessible :

Le domaine de mesure accessible est estimé à partir des données de limite de quantification et du volume de prélèvement.

OSHA 1010 (2007) : le domaine de mesure accessible est de **0,003 à 3,6 mg.m⁻³** pour un volume de 12 L, ce qui permet de couvrir 0,002 à 2 fois la VLEP-8h. Compte tenu du débit d'échantillonnage recommandé de 50 mL.min⁻¹ et du volume d'échantillonnage recommandé de 12 L, il est nécessaire de réaliser deux prélèvements de 4 heures pour prélever sur une durée de 8 heures ou de diminuer le débit à 25 mL.min⁻¹ pour permettre un échantillonnage de 12 L sur 8 heures.

Efficacité de désorption :

OSHA 1010 (2007) : L'efficacité de désorption sur la gamme de concentration de 0,1 à 2 fois la valeur cible a été de 96,7%. L'efficacité d'extraction au niveau de la limite de quantification a été de 100,4%. Il est précisé que la présence d'eau n'a pas d'effet significatif sur l'efficacité d'extraction. L'ensemble des efficacités d'extraction obtenues par dopage du support de prélèvement avec un mélange étalon (80% d'humidité relative à 21 °C) à un débit de 50 mL.min⁻¹ pendant 240 minutes pour 6 concentrations variant entre 0,1 fois et 2 fois la valeur cible (4 répliquas pour chacun des 6 niveaux de concentration) sont précisées.

Influence des conditions environnementales :

Le protocole OSHA 1010 a réalisé la plupart des essais permettant les évaluations des paramètres de validation de la méthode à une humidité relative de 80 % : la détermination du volume de claquage, les essais de conservation et les essais de reproductibilité. Ces conditions d'humidité élevée n'ont pas affecté la mesure du 1,2-époxyéthane sur un support Anasorb 747.

Conservation des échantillons :

OSHA 1010 (2007) : 36 prélèvements d'une atmosphère contenant 1,8 mg.m⁻³ de 1,2-époxyéthane ont été réalisés à environ 80% d'humidité relative et à une température de 21 °C. Six prélèvements ont été analysés le jour du dopage, 15 autres conservés au réfrigérateur à 4 °C et les autres 15 prélèvements ont été stockés à température ambiante (environ 21 °C) dans le noir. Le taux de récupération initial variait entre 94,4 % et 97,6 %. Pour les prélèvements réfrigérés, le taux de récupération variait entre 93,2 % et 97,6 % sans un effet significatif de la durée de stockage de 4 à 17 jours. Pour le stockage à température ambiante, ce taux allait de 88,1 % à 95,3 % avec un très faible effet de la durée de stockage notamment après plus de 3 jours.

Des essais ont également été conduits pour des échantillons collectés à faible humidité. Une atmosphère étalon avec une concentration en 1,2-époxyéthane correspondant à 2 fois la valeur cible a été générée (3,6 mg.m⁻³) à une humidité relative de 23% et une température de 21 °C. 18 échantillons ont été préparés. Trois échantillons ont été analysés le jour du dopage, 15 autres conservés à température ambiante (environ 21 °C) dans le noir. Le taux de récupération initial variait entre 90,0 % et 95,6 %. Pour les durées de conservation de 3 à 17 jours, les taux de récupération variaient entre 84,2 % et 93,2 % sans un effet significatif de la durée de stockage entre 3 et 17 jours.

Spécificité de la méthode - Interférents :

Le protocole OSHA 1010 (2007) précise que les interférences d'échantillonnage testées n'ont pas d'effet significatif sur la capacité du support à collecter et retenir le 1,2-époxyéthane. Ces conclusions ont été établies à partir des résultats de plusieurs séries de tests. Ainsi, des essais ont été conduits à partir du dopage de 1,2-époxyéthane dans différentes conditions : rétention testée à forte humidité (HR = 81 % et T° = 22°C°), faible humidité (HR = 20 %), faible concentration (0,1 fois la valeur cible soit 0,18 mg.m⁻³) et interférence potentielle de l'éthylène (avec un protocole d'essai questionnable quant à l'influence attendue).

Les autres protocoles précisent que la méthode permet de mesurer le 1,2-époxyéthane parmi d'autres COV sans mentionner d'interférents connus. Il est uniquement précisé qu'il convient de s'assurer que le choix de la colonne et les conditions chromatographiques permettent une bonne séparation entre le 1,2-époxyéthane et les autres COV présents dans l'air échantillonné. Le protocole OSHA 88 indique notamment que la présence d'autres solvants pourrait affecter la capacité de prélèvement de l'Anasorb 747.

Incertitudes :

Le protocole OSHA 1010 a déterminé l'incertitude élargie de la méthode (« *precision overall procedure* ») à partir des essais menés sur le stockage, en prenant en compte la durée de stockage et une erreur additionnelle de 5 % sur le débit d'échantillonnage. **L'incertitude élargie est de $\pm 10,42$ % pour une concentration cible de $1,8 \text{ mg.m}^{-3}$** (correspondant à la VLEP-8h) pour un stockage de 17 jours dans des conditions réfrigérées.

Des tests de reproductibilité sur 6 échantillons ont été menés avec du personnel étranger au protocole. Ces tests ont été menés en dopant les tubes d'échantillonnage avec une matrice étalon à une concentration en 1,2-époxyéthane à $1,71 \text{ mg.m}^{-3}$, à une humidité relative de 81% et une température de $22,1 \text{ °C}$. Les échantillons ont été analysés après un stockage de 12 jours à 4 °C . Les écarts ont été compris entre 0 et 4,9% et aucun résultat n'a mis en évidence un écart supérieur à l'incertitude de la procédure globale.

La méthode présente, notamment au travers du protocole OSHA 1010, des données de validation complètes satisfaisant aux exigences de la norme NF EN 482, avec une mise en œuvre avec un support adsorbant de type Anasorb 747 imprégné de HBr.

Ce protocole recommande un échantillonnage de 12 litres à un débit de 50 mL.min^{-1} sur une durée de 4 heures ce qui conduit à réaliser deux prélèvements successifs pour couvrir une durée de 8 heures. Cependant, il est préférable de privilégier un débit de 25 mL.min^{-1} ce qui permet d'échantillonner un volume de 12 litres sur une durée de 8 heures.

Des données d'incertitude sont disponibles et le protocole OSHA 1010 donne des incertitudes élargies sur une gamme de concentration se situant au niveau de la VLEP-8h et qui répondent aux exigences de la norme NF EN 482.

En conséquence, la méthode est classée en catégorie 1A pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h en considérant exclusivement le protocole OSHA 1010 avec l'utilisation de l'Anasorb 747 imprégné de HBr comme support. Compte tenu des éléments disponibles, il est recommandé de réaliser un échantillonnage sur une durée de 8 heures à un débit de 25 mL.min^{-1} . L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2.

La méthode, dans les conditions de mises en œuvre décrites par les protocoles INRS MétroPol M55, M58, M59, M60 et la norme NF X 43-267, est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation.

7.3.2.6 Méthode n° 6 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption/dérivation solvant, analyse GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné de HBr suivi d'une désorption chimique et d'une dérivation avec un solvant de l'extrait à l'acide bromhydrique pour former du 2-bromopropanol et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD). Elle est décrite au travers des protocoles similaires OSHA 50 (1985) et NIOSH 1614 (1994).

Cette méthode n'a pas été évaluée. En effet, d'après le protocole OSHA 1010 (2014) (Cf.§ 7.3.2.5), des résultats analytiques ont démontré que la sensibilité et la précision des méthodes actives mettant en œuvre un support imprégné de HBr, et sans étape de dérivation HBr après le prélèvement, sont satisfaisantes. La dérivation avec le bromure d'hydrogène n'est donc plus nécessaire. De plus, d'après les essais de conservation des supports après prélèvements, la stabilité des échantillons prélevés selon cette méthode semble moindre que celle pour laquelle seul le support est imprégné d'HBr sans dérivation nécessaire après le prélèvement.

7.3.2.7 Méthode n°7 : Prélèvement passif sur support adsorbant, désorption solvant, analyse par GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement passif sur support adsorbant suivi d'une désorption solvant et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD).

Cette méthode est décrite au travers de deux protocoles qui reprennent pratiquement les mêmes informations : la norme ISO 16200-2 (2000) et le protocole HSE MDHS 88 (1997). Ce sont des protocoles génériques à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs). Plusieurs préleveurs sont proposés pour la mesure de l'oxyde d'éthylène, tous à base de charbon actif :

- Tube ORSA-5 : le débit de diffusion mentionné dans les protocoles ($8,96 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) correspond à un débit théorique ou idéal calculé à partir de coefficients de diffusion connus ou estimés et d'une constante géométrique caractéristique du dispositif d'échantillonnage.
- Badge Assay Technology : la référence exacte du badge n'est pas précisée. Le débit de diffusion mentionné ($7,96 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a été *a priori* partiellement validé (niveau de validation B selon la norme ISO 16200-2¹⁶).

Les critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles : domaine de validation, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, taux de récupération après stockage, influence des conditions environnementales et incertitudes de mesures. La méthode étant très dépendante du type de préleveur, il est nécessaire de renseigner l'ensemble des critères pour au moins un préleveur donné pour pouvoir l'évaluer. Les rares données disponibles sont trop disparates. Il n'a pas été retrouvé de données de validation complémentaires auprès des fabricants.

De nombreux critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas renseignés, tels que le domaine de validation spécifique à l'oxyde d'éthylène, la stabilité du débit de diffusion, l'évaluation de la rétrodiffusion, les limites de détection et de quantification, l'efficacité de désorption, l'influence des conditions environnementales, les conditions de stockage et la détermination des incertitudes. En conséquence, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

7.3.2.8 Méthode n°8 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID

La méthode est basée sur un prélèvement passif sur tube adsorbant suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC/FID).

Cette méthode est décrite au travers de trois protocoles :

- Le protocole HSE MDHS 80 (1995). Il s'agit d'un protocole générique à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs) dans l'air des lieux de travail pour des concentrations dans la gamme de 1 à $1000 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et pour des durées d'exposition de 30 min à 8 h. Il préconise l'utilisation d'un support de prélèvement de type Spherocarb (tamis moléculaire carboné, 200 mg d'adsorbant) pour le prélèvement du 1,2-époxyéthane. Le débit d'échantillonnage du 1,2-époxyéthane sur préleveur axial de type Perkin Elmer rempli de Spherocarb est de $0,88 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit d'échantillonnage est donné comme validé partiellement (catégorie B), mais aucune donnée de validation n'est disponible.

¹⁶ Ce niveau de validation correspond au niveau 1B de la norme NF EN 838, ou bien signifie que d'autres tests dans lesquels les taux d'absorption expérimentaux ont été mesurés sur une plage plus limitée que celle spécifiée par le niveau 1A ou 1B, comme le permet la norme EN 482.

- La norme NF EN ISO 16017-2 (2003) est un protocole générique à l'ensemble des composés organiques volatils (COVs). Elle reprend les mêmes informations que le protocole HSE MDH 80 en ce qui concerne le 1,2-époxyéthane, et les conditions typiques de désorption thermique sans indication précises concernant le 1,2-époxyéthane et le Spherocarb.
- Le protocole HSE MDHS 104 / method 2 (2016) reprend également les mêmes éléments concernant le support adsorbant (Spherocarb) et les conditions typiques de désorption thermique sans indication précises concernant le 1,2-époxyéthane et le Spherocarb.

Aucune donnée précise de validation concernant le 1,2-époxyéthane n'est disponible.

De nombreux critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles : domaine de validation spécifique au 1,2-époxyéthane, stabilité du débit d'échantillonnage, évaluation de la rétrodiffusion, influence des conditions environnementales, interférences et incertitudes de mesures. En conséquence, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

7.3.2.9 Méthode n°9 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné, désorption solvant, dérivation, analyse par GC/ECD

La méthode est basée sur un prélèvement passif sur support adsorbant imprégné d'un composé bromé pour former du 2-bromopropanol suivi d'une désorption solvant, d'une étape de dérivation, et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD).

Cette méthode est décrite au travers du protocole OSHA 49 (1984), du protocole HSE MDHS 88 (1997) et de la norme ISO 16200-2 (2000) qui préconisent l'utilisation du badge 3M 3551.

Ces protocoles rapportent un débit de diffusion déterminé par le fabricant de $49,3 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 25°C (760 mm d'Hg) pour une vitesse d'air minimal de $15 \text{ ft}\cdot\text{min}^{-1}$ soit $4,5 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ (évaluation B, iso 16200-2).

La méthode a été évaluée par l'OSHA sur une gamme de concentration allant d'environ $0,9$ à $3,7 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($0,5$ à 2 ppm), toutefois certains critères essentiels de validation de la méthode ne sont pas disponibles. En effet, les données relatives au débit de diffusion sont celles fournies par le fabricant et n'ont pas fait l'objet d'une évaluation complète : il manque notamment les données relatives à la stabilité du débit, ainsi qu'une évaluation de la rétrodiffusion. Les incertitudes élargies de la méthode ne sont pas déterminées, seules des données de fidélité analytique et de reproductibilité (exposition des badges pendant 1h dans une atmosphère contenant environ $13,4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ d'oxyde d'éthylène) sont présentées.

Les critères de validation relatifs au débit de diffusion n'étant pas renseignés et la validation ayant été réalisée par dopage ou bien en atmosphère contrôlée mais sur une durée de 1h, la méthode est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

7.3.2.10 Méthode n°10 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné, désorption solvant, analyse par GC/ECD

La méthode n°10, décrite au travers du protocole INSHT MTA/MA 022/A91, est relativement similaire à la méthode précédente car met en œuvre le même support diffusif, à savoir le badge 3M 3551. Toutefois le traitement de l'échantillon est différent. La désorption est effectuée avec un

mélange $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$. Il n'est ensuite pas réalisé de dérivation, mais une dilution dans un mélange acétonitrile/toluène. L'analyse est ensuite réalisée en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons. Le protocole ne présente qu'une donnée de validation, à savoir un coefficient de variation de la méthode de 6,8 % sur la gamme 0,2 à 0,8 ppm et un biais moyen (« *sesgo promedio* ») de 0,48 %.

Des données de validation complémentaires publiées concernant le badge 3M 3551 ont été recherchées auprès du fabricant, via le moteur de recherche Google ainsi que dans la littérature scientifique (base de données SCOPUS, requête : TITLE-ABS-KEY (3m AND 3551) AND TITLE-ABS-KEY ("ethylene oxide"), le 15/03/2019). Parmi les articles scientifiques issus de la recherche, aucun n'a apporté d'information quant aux éléments de validation manquant du badge 3M 3551.

D'autres supports passifs, développés par SKC et Assay technology, permettant de mettre en œuvre cette méthode ont été recensés :

- Le badge Assay technology Chemdisk 555 est composé de charbon actif imprégné d'acide bromhydrique. Les seules informations publiées disponibles sont celles mentionnées dans la fiche technique du badge (https://www.assaytech.com/wp-content/uploads/2017/04/techins_555.pdf, consulté le 26/04/2019). Cette fiche rapporte des données, sans précisions sur les essais conduits. Sont ainsi notamment renseignés la capacité du support (10 ppm pour un échantillon de 8 heures), la limite de détection (0,01 ppm pour un prélèvement de 8h), un débit de diffusion de $12,4 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, absence d'effet de la température et de l'humidité. Par contre il n'est pas mentionné d'étude de la rétrodiffusion, de stabilité du débit de diffusion, ni s'il s'agit d'un débit déterminé expérimentalement ou bien théorique.
- Le badge SKC 575-005, contenant de l'Anasorb PC¹⁷ a fait l'objet d'une validation par le fabricant (SKC, 2000) : les badges sont désorbés avec 2mL de méthanol. L'analyse est ensuite réalisée en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons. Le rapport mentionne que l'Anasorb PC n'est plus disponible commercialement et a été remplacé par l'Anasorb 747 (charbon synthétique analogue au charbon de pétrole), et que l'OSHA a démontré que ce support fournit d'excellentes performances pour le prélèvement du 1,2-époxypropane (Cf. donnée OSHA 1010, méthode n°5, §7.3.2.5). Le débit de diffusion déterminé par le fabricant est de $21,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et a fait l'objet d'une étude complète. Le rapport de validation est disponible sur le site internet du fabricant.

Les données disponibles dans le rapport de validation SKC sont détaillées ci-après.

Domaine de validation :

La validation a été réalisée sur la gamme 0,18 à 7,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,1 à 4 ppm) (dopage des badges pour détermination de l'efficacité de désorption). Le débit de diffusion a été étudié sur la gamme 0,9 à 7,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Limite de détection :

La limite de détection analytique est de 0,35 μg .

Limite de quantification :

La limite de quantification est de 0,5 μg soit 0,05 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour un prélèvement de 8h (soit un volume d'air diffusé de 10,2 L).

Débit de diffusion - Rétrodiffusion :

Le débit de diffusion a été déterminé en atmosphère contrôlée dans différentes conditions de concentration, température et humidité relative :

¹⁷ Charbon de pétrole

- HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 1,83 mg.m⁻³, prélèvements de 15 min à 8h : débit moyen = 22,3 mL.min⁻¹.
- HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 7,3 mg.m⁻³, prélèvements de 15 min à 6,7 h : débit moyen = 21,0 mL.min⁻¹
- HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 3,7 mg.m⁻³, prélèvements de 7 h : débit moyen = 20,0 mL.min⁻¹
- HR = 80%, T=40°C, [1,2-époxyéthane] = 1,83 mg.m⁻³, prélèvements de 6,12 h : débit moyen = 20,1 mL.min⁻¹
- HR = 20%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 1,83 mg.m⁻³, prélèvements de 5,75 h : débit moyen = 20,3 mL.min⁻¹
- HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 0,9 mg.m⁻³, prélèvements de 6 h : débit moyen = 22,4 mL.min⁻¹

Le débit est stable dans ces conditions (biais inférieur à 10%).

Le phénomène de rétrodiffusion a également été étudié en exposant 12 badges 4h à 1,83 mg.m⁻³ (HR = 80% et T= 25°C) : 6 badges ont été analysés immédiatement, et les 6 autres badges ont été laissés pendant 4h dans une atmosphère ne contenant pas de 1,2-époxyéthane.

La rétrodiffusion est inférieure à 10%.

Capacité :

Dans les essais de validation du débit de diffusion, les badges ont été exposés à 7,3 mg.m⁻³ pendant 6,7h, ce qui équivaut à une capacité de 62 µg.

Il est donc possible d'effectuer un prélèvement de 8h dans une atmosphère de 6 mg.m⁻³, soit largement supérieure à 2*VLEP-8h.

Domaine de mesure accessible :

Compte tenu de la limite de quantification de 0,05 mg.m⁻³ et de la capacité du support 62µg, la méthode permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h.

Efficacité de désorption

L'efficacité de désorption a été déterminée par dopage des supports, dans une atmosphère sèche, avec des quantités de 1,2-époxyéthane correspondant à des concentrations de 0,19 à 4,46 mg.m⁻³. L'efficacité de désorption moyenne est de 100,2 %.

Influence des conditions environnementales :

La température et l'humidité n'ont pas d'influence sur le débit de diffusion.

Conservation des échantillons :

Seize échantillons ont été exposés à 1,8 mg.m⁻³ (HR = 80% ; T = 25°C), pendant 6h. Quatre échantillons ont été analysés le même jour, et les échantillons restants stockés au freezer

(température non précisée) puis quatre échantillons sont analysés chaque semaine pendant 3 semaines. Le taux de récupération est supérieur à 94%.

Spécificité de la méthode - Interférents

Le rapport de SKC ne mentionne pas l'influence d'interférents. Toutefois les essais réalisés dans différentes conditions de température et d'humidité montrent que ces paramètres n'ont pas d'influence sur la capacité et le débit de diffusion. Par ailleurs le protocole OSHA 1010 décrit en méthode 5 (Cf. §4.2.5) met en œuvre également de l'Anasorb 747 imprégné HBr et les essais réalisés dans ce protocole confirment qu'il n'y a pas d'influence de la température et de l'humidité relative.

Incertitudes

L'incertitude élargie n'est pas déterminée, cependant des écart types de répétabilité et reproductibilité sont déterminés pour chacun des essais réalisés. Ils varient de 3,1 à 16%.

La méthode 10, au travers des données disponibles pour le badge SKC 575-005, répond aux critères essentiels de validation et permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h. La rétrodiffusion a notamment été étudiée dans différentes conditions.

Concernant les autres badges (3M 3551 et Chemdisk 555) pouvant être utilisés dans le cadre de cette méthode, la plupart des données de validation ne sont pas disponibles, ne permettant pas d'évaluer leur applicabilité au regard de la VLEP-8h.

Ainsi la méthode 10 est classée en catégorie 1B, avec l'utilisation du badge SKC 575-005, et en catégorie 3 pour les deux autres badges (3M 3551 et Chemdisk 555).

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

Parmi les méthodes recensées pour la mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail, deux d'entre elles s'appliquent également à l'air intérieur (méthodes 3 (NF EN ISO 16017-1 et EPA TO-17) et 8 (NF EN ISO 16017-1)).

Une autre méthode, décrite uniquement pour la mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air ambiant, a également été recensée : il s'agit de la méthode 11, décrite par le protocole EPA TO-15, mettant en œuvre un prélèvement actif par canister suivi d'une analyse par GC/MS.

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

7.4 Conclusions et recommandations

Dix méthodes de mesures du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail ont été recensées.

Parmi ces 10 méthodes :

- 1 méthode n'a pas été évaluée en raison de données plus récentes démontrant que l'étape de dérivation post-prélèvement n'était pas nécessaire :
 - Méthode 6 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr – désorption puis dérivation solvant - Analyse GC/ECD
- 4 méthodes sont classées en catégorie 3 en raison de l'absence de données essentielles de validation :
 - Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID
 - Méthode 7 : Prélèvement passif sur support adsorbant - Désorption solvant - Analyse par GC/FID
 - Méthode 8 : Prélèvement passif sur support adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID ou MS
 - Méthode 9 : Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr - Désorption solvant - Dérivation HFAA - Analyse par GC/ECD
- 3 méthodes sont classées en catégorie 2 :
 - En raison d'un manque d'information sur l'influence des conditions environnementales : Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant - Analyse par head space GC/FID ou MS
 - En raison d'une durée de prélèvement de 1h nécessitant de multiplier les prélèvements pour couvrir la période de travail :
 - Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption thermique - Analyse par GC/FID
 - Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant - Désorption solvant - Dérivation HBr - Analyse par GC/ECD.
- 1 méthode est classée en catégorie 1B, car répond à la plupart des critères de validation aux exigences de la norme NF EN 482 :
 - Méthode 10 : Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr - Désorption solvant - Analyse par GC/ECD. Cette méthode, au travers des données disponibles pour le badge SKC 575-005, répond aux critères essentiels de validation et permet de couvrir 0,1 à 2*VLEP-8h. Concernant les autres badges (3M 3551 et Assay technology Chemdisk 555) pouvant être utilisés dans le cadre de cette méthode, la plupart des données de validation n'étant pas disponibles, il n'a pas été possible d'évaluer leur applicabilité au regard de la VLEP-8h.
- 1 méthode est classée en catégorie 1A car elle répond à l'ensemble des exigences de la norme NF EN 482 :
 - Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBR - Désorption solvant - Analyse par GC/ECD, en considérant exclusivement le protocole OSHA

1010 avec l'utilisation de l'Anasorb 747 imprégné de HBr comme support. Compte tenu des éléments disponibles, il est recommandé de réaliser un échantillonnage sur une durée de 8 heures à un débit de 25 mL.min⁻¹. Cette méthode, dans les conditions de mise en œuvre décrites par les protocoles INRS MétroPol M55, M58, M59, M60 et la norme NF X 43-267, est classée en catégorie 3 en raison de l'absence de données de validation.

En conséquence les méthodes 5 (avec les conditions décrites par le protocole OSHA 1010) et 10 (avec uniquement l'utilisation du badge SKC 575-005) sont recommandées pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption mis en œuvre dans la méthode 5 (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2.

Tableau 46 : Méthodes recommandées pour la mesure du 1,2-Epoxyéthane dans l'air des lieux de travail

Méthode	Protocoles	Catégorie pour contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h
Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBR Désorption solvant Analyse par GC/ECD	OSHA 1010 (2007)	1A
Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr (badge SKC 575-005) Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Données SKC (2000)	1B

7.5 Bibliographie

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

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

Directive (UE) 2017/2398 du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2017 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)

Assay technology (2015) : TECHNICAL INSERT ChemDisk Monitor for Ethylene Oxide – edition 7/25/2015. 1p. (https://www.assaytech.com/wp-content/uploads/2017/04/techins_555.pdf, accédé le 15/03/2019)

SKC : SKC Ethylene Oxide Passive Sampler - Operating Instructions - Form 40107 Rev 1208. 4p. (http://www.weber.hu/Downloads/SKC/SKC_PassiveSamplers575_005.pdf, accédé le 15/03/2019)

Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2017, mis à jour septembre 2018)

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

AFNOR NF X 43-267 (2014) - Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant, juin 2014, 54p.

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

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

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

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

BGI 505-27-04 (2006) : Method for the determination of ethylene oxide – German Social Accident Insurance October 2006 in The MAK Collection Part III : Air Monitoring Methods, vol 12, 101-118, 2011. doi:10.1002/3527600418.am7521e0012a (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.am7521e0012a>, accédé le 21/09/2017)

BGI 505-27-05 (2006), Method for the determination of ethylene oxide – German Social Accident Insurance October 2006 in The MAK Collection Part III : Air Monitoring Methods, vol 12, 111-119, 2011. doi:10.1002/3527600418.am7521e0012b (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.am7521e0012b>, accédé le 21/09/2017)

DFG ethylene oxide method 1 (1993) : Ethylene oxide in Air Monitoring Methods, Vol 3, 55-63, 1999. doi:10.1002/3527600418.am7521e0003 (<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/3527600418.am7521e0003>, accede le 21/09/2017)

DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017) : Verfahren zur Bestimmung von Ethylenoxid, Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), November 2017, Berlin, 24 p. (<https://publikationen.dguv.de/dguv/pdf/10002/213-527.pdf>, accédé le 18/09/2018)

EPA TO-15 : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition - Compendium Method TO-15 - Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS), EPA/625/R-96/010b , January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 67p (https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/epa-to-15_0.pdf, accédé le 16/04/2019)

EPA TO-17 : Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, EPA/625/R-96/010b, January 1999, Center for Environmental Research Information Office of Research and

Development U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH 45268 – 53p (<https://www3.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>, accédé le 16/04/2019)

HSE MDHS 80 (1995), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS)- Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive solid sorbent tubes, thermal desorption and gas chromatography, 12p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs80.pdf>, accédé le 21/09/2017)

HSE MDHS 96 (2000), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air (4) - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption and gas chromatography, 24 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs96.pdf>, accédé le 21/09/2017)

HSE MDHS 88 (1997), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air. Laboratory method using diffusive samplers, solvent desorption and gas chromatography, 20 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs88.pdf>, accédé le 21/09/2017)

HSE MDHS 104 (2016), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) - Volatile organic compounds in air - Laboratory method using pumped solid sorbent tubes, solvent desorption or thermal desorption and gas chromatography, 30 p. (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs104.pdf>, accédé le 21/09/2017)

INSHT MTA/MA-022/A91 (1991) - Determinación de óxido de etileno en aire - Método de muestreadores pasivos por difusión / Cromatografía de gases MTA/MA-022/A91 – 1991 – 7p. (http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/MetodosAnalisis/Ficheros/MA/MA_022_A91.pdf, accédé le 21/09/2017)

INRS MétroPol M-55 (2002) : Oxyde d'éthylène
(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?reflNRS=METROPOL_55, accédé le 21/09/2017)

INRS MétroPol M-58 (2002) : Oxyde d'éthylène
(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?reflNRS=METROPOL_58, accédé le 21/09/2017)

INRS MétroPol M-59 (2002) : Oxyde d'éthylène
(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?reflNRS=METROPOL_59, accédé le 21/09/2017)

INRS MétroPol M-60 (2002) : Oxyde d'éthylène
(http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?reflNRS=METROPOL_60, accédé le 21/09/2017)

IRSST 39-A : Fiches des substances du Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail - Oxyde d'éthylène (<https://www.irsst.qc.ca/laboratoires/analyses/contaminants-air/substance/i/547/redirected/1>, accédé le 21/09/2017)

NIOSH 1614 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, ethylene oxide: Method 1614, Issue 2, dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/1614.pdf>, accédé le 21/09/2017)

NIOSH 3800 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Organic and inorganic gases by extractive FTIR spectrometry : Method 3800, Issue 1, dated 15 March 2003 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3800.pdf>, accédé le 21/09/2017)

NIOSH 3702 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, ethylene oxide by portable GC : Method 3702, Issue 2, dated 15 August 1994 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/3702.pdf>, accédé le 21/09/2017)

OSHA 30 (1981), OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene oxide –Method 30, August 1981. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org030/org030.pdf>, accédé le 21/09/2017)

OSHA 49 (1984), OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene oxide –Method 49, November 1984. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org049/org049.pdf>, accédé le 21/09/2017)

OSHA 50 (1985), OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene oxide –Method 50, January 1985. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org050/org050.pdf>, accédé le 21/09/2017)

OSHA 1010 (2007), OSHA Sampling and analytical methods – Ethylene oxide –Method 1010, March 2007 revised March 2014. (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1010/1010.pdf>, accédé le 21/09/2017)

SKC (2000) : Validation of Ethylene Oxide Using SKC Passive Sampler 575-005. Publication No. 1543, Rev. 0805. Research Report. SKC, may 2000. 16p. (<https://www.skcinc.com/catalog/pdf/1543.pdf>, accédé le 15/03/2019)

ZH 1-120-27E-1A (1985), Methods for the determination of ethylene oxide, Sampling with a pump and adsorption on activated carbon, head space gas chromatography, Operating method A: Head space gas chromatography - "Ethylene oxide-1-HSGC", issue May 1985 , Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

ZH 1-120-27E-1B (1985), Methods for the determination of ethylene oxide, Sampling with a pump and adsorption on activated carbon, head space gas chromatography, Operating method B: gas chromatography after desorption - "Ethylene oxide-1-GC" issue May 1985 , Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

ZH 1-120-27E-2 (1994), Methods for the determination of ethylene oxide, Sampling with a pump and adsorption on activated carbon, gas chromatography after desorption and derivatization with hydrobromic acid.- "Ethylene oxide-3-GC", issue January 1989 revised November 1994 , Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

ZH 1-120-27E-3 (1993), Methods for the determination of ethylene oxide, Sampling with a pump and adsorption on the polymeric resin Amberlite XAD-4, gas chromatography after thermal desorption - "Ethylene oxide-3-GC" issue May 1993, Federation of the Employment Accidents Insurance Institutions of Germany, Sankt Augustin.

8 Conclusions

L'évaluation des méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les 6 substances à expertiser figurant dans la directive (UE) 2017/2398 au regard des valeurs établies par cette dernière indique que chacune des 6 substances dispose d'au moins une méthode de mesure classée en catégorie 1B.

Le 1,2-époxyéthane dispose également d'une méthode de mesure classée en catégorie 1A.

Le tableau ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES VSR pour chacune des 6 substances.

Tableau 47 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires
substance	n° CAS				
Bromoéthylène	593-60-2	Prélèvement actif sur tube charbon actif- Désorption solvant – Analyse GC/FID	Charbon actif (400/200) Désorption éthanol	NIOSH 1009 (1994)	1B Le groupe de travail recommande la mesure du bromoéthylène par prélèvement sur un tube contenant du charbon actif à un débit de 50 mL.min ⁻¹ . Il est à noter que l'efficacité de prélèvement peut être affectée par la présence d'autres substances dans l'air et une coélution est possible avec le dibrome (Br ₂). Compte tenu de la toxicité du CS ₂ , la mise en œuvre de la méthode avec une désorption éthanol doit être privilégiée (protocole NIOSH 1009). Par ailleurs compte tenu des quantités à piéger, la capacité d'un tube 100/50 mg de charbon actif pourrait être suffisante et permettrait de réduire le volume d'éthanol utilisé pour la désorption.
			Charbon actif (100/50) Désorption CS ₂ + n-heptane	OSHA ORG-08 (1979)	
2-nitropropane	79-46-9	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support chromosorb 106 Désorption acétate d'éthyle	OSHA 15 (1980) NIOSH 2528 (1994)	1B Pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h, avec un prélèvement de 8h sur chromosorb 106, il est nécessaire de mettre en œuvre un débit de 0,0125 L.min ⁻¹ . Concernant la résine XAD4, pour couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h ; il est nécessaire d'effectuer 2 prélèvements de 4h dans les conditions de débit de 0,1 L.min ⁻¹ Compte tenu de la toxicité du CS ₂ , la mise en œuvre de la méthode avec un support chromosorb 106 et une désorption acétate d'éthyle doit être privilégiée.
			Support XAD 4 Désorption CS ₂	OSHA 46 (1984)	

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires
substance	n° CAS					
Hydrazine	302-01-2	Prélèvement Actif sur filtre imprégné Désorption solvant + dérivation Analyse par LC-UV	Support 2 Filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique (Gelman 37 mm) Extraction : EDTA sel disodique Dérivation : Benzaldéhyde	OSHA ORG-108 (1997)	1B	Réalisation d'un prélèvement de 8h au débit de 1 L.min ⁻¹
1,2-époxypropane	75-56-9	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	Support Anasorb 747 Désorption CS ₂	OSHA 88 (1991)	1B	Nécessité de réaliser un prélèvement de 8 heures à un débit de 10 mL.min ⁻¹ pour respecter le volume maximal recommandé de 5 litres. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (CS ₂) est classé reprotoxique de catégorie 2
		Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Dérivation HBr Analyse par GC/ECD	Support charbon actif (400/200) Désorption Toluène/CS ₂ (99/1)	ZH 1-120-28E/2 (1994) BGI 505-28-02GC (1994)	1B	Compte tenu des contraintes en termes de débit et de volume de prélèvement à ne pas dépasser, il est nécessaire de recourir à deux prélèvements successifs de 4 heures à un débit maximal de 2,4 L.h ⁻¹ . Ces conditions permettent de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que les solvants de désorption (toluène et CS ₂) sont classés reprotoxique de catégorie 2.

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires
substance	n° CAS					
o-toluidine	95-53-4	Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique Désorption solvant + dérivation Analyse GC/ECD	Support 2 filtres en fibre de verre imprégnés d'acide sulfurique Désorption Toluène Dérivation : HFAA (acide heptafluorobutyrique anhydride)	OSHA 73 (1988)	1B	Permet de prélever l'o-toluidine en phase mixte. L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2
1,2-époxyéthane	75-21-8	Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBR Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Support Anasorb 747 imprégné HBr (100/50 mg, type SKC 226-178) Désorption : Acétonitrile/toluène	OSHA 1010 (2007)	1A	Compte tenu des éléments disponibles, il est recommandé de réaliser un échantillonnage sur une durée de 8 heures à un débit de 25 mL.min ⁻¹ . L'attention des utilisateurs est attirée sur le fait que le solvant de désorption (toluène) est classé reprotoxique de catégorie 2.

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée		Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8 h	Commentaires complémentaires
substance	n° CAS					
		Prélèvement passif sur support adsorbant imprégné HBr Désorption solvant Analyse par GC/ECD	Support badge SKC 575-005 Désorption : méthanol	SKC (2000)	1B	Concernant les autres badges (3M 3551 et Assay technology Chemdisk 555) pouvant être utilisés dans le cadre de cette méthode, la plupart des données de validation n'étant pas disponibles, il n'a pas été possible d'évaluer leur applicabilité au regard de la VLEP-8h.

ANNEXES

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée de la méthode de mesure du bromoéthylène dans l'air des lieux de travail

Tableau 48 : 2-bromoéthylène - Paramètres descriptifs de la méthode de mesure du bromoéthylène

Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID		MDHS 1996 NIOSH 1009 (1994)	OSHA ORG-008 (1979)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	
Prélèvement	Actif / passif	actif	
	Système de prélèvement	Tube verre rempli de charbon actif (400/200)	Tube de verre (7 cm x 6 mm od x 4 mm) rempli de charbon actif 20/40 mesh SKC lot 106 ou équivalent (100/50)
	Débit	0,01 à 0,2 L.min ⁻¹	0,2 L.min ⁻¹ +-5%
	Volume	2 à 10 Litres	5 Litres
	Durée	En fonction des débits mis en oeuvre	25 min
Analyse	Préparation échantillon	15 mL solvant de désorption éthanol + 30 min ultrasons	1 mL Solvant de désorption : mélange comprenant 0,1 mL de n-heptane par litre de disulfure de carbone
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	<i>Colonne en acier inoxydable (20 ft x 0,125 inch) remplie avec 10% SE-30 sur 80/100 mesh Chromosorb W</i> <i>Débits gaz vecteurs</i> <i>Hélium : 25 mL.min⁻¹</i> <i>Hydrogène : 35 mL.min⁻¹</i> <i>Air 250 mL.min⁻¹</i> <i>Température</i> <i>Injecteur : 200°C</i> <i>Détecteur : 250°C</i> <i>Colonne : 125°C</i> <i>Injection 1 uL, temps élution 1,5 min</i>	<i>Colonne nickel 6 m x 2-mm ID, 10% FFAP sur 80/100 mesh Chromosorb W AW DMCS</i> <i>Débit gaz vecteur</i> <i>Azote : 25 mL.min⁻¹</i> <i>Température</i> <i>Détecteur : 240°C</i> <i>Programmation : 3 min 50°C, 40°C.min⁻¹ jusqu'à 25°C puis palier 5 min</i>

Tableau 49: 2-bromoéthylène - Données de validation de la méthode de mesure du bromoéthylène

Prélèvement actif par pompage sur tube adsorbant de charbon actif désorption en milieu solvant et analyse par GC/FID		MDHS 1996 NIOSH 1009(1994)	OSHA ORG-008 (1979)
Domaine de validation		1,32 à 56,5 mg.m ⁻³ à 6 L (0,3 à 13 ppm)	concentration cible 1 ppm (en raison de la limite de détection analytique et de la VLEP [0,2 - dépendant de la capacité du CA])
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		<i>Efficacité de désorption moyenne 0,91</i>	Efficacité de désorption testée avec 6 tubes de charbon Lot 106 respectivement dopés avec 5, 10 et 20 µl d'une solution de 400 µL de vinyl bromide/mL de solution de CS2. Moyenne pour 8,8 ug/échantillon 105 % pour 17,5 ug/échantillon 100% pour 35 ug/échantillon 95%.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		<i>sans objet</i>	<i>sans objet</i>
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		<i>sans objet</i>	<i>sans objet</i>
Rétrodiffusion		<i>sans objet</i>	<i>sans objet</i>
Capacité / Volume de claquage		Volume de claquage 10 L pour une concentration de 130 mg.m ⁻³ à 40°C et > 80% HR 355 µg (borne supérieure du domaine de mesure)	Avec un débit de 0,2 L.min ⁻¹ dans une atmosphère contenant 1 ppm de vinyl bromide dans 80% HR pas de claquage pour 5 litres d'air prélevés
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		<i>Non renseigné</i>	Linéarité vérifiée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		<i>Stabilité au moins 14 jours à 25°C</i>	Echantillons imprégnés avec 10 µg de bromoéthylène dans une atmosphère contenant 80% HR. Stabilité au moins 16 jours à température ambiante (taux de récupération 98%) et température réfrigérée (taux de récupération 94,7%)
Conditions environnementales		Etude de la capacité de piégeage et de stockage dans des conditions d'humidité élevée (80%)	Etude de la capacité de piégeage et de stockage dans des conditions d'humidité élevée (80%)
Sélectivité / Interférences		Possibilité d'interférences avec d'autres COV au moment du prélèvement et coélution possible avec le dibrome	Possibilité d'interférences avec d'autres solvants au moment du prélèvement
Spéciation		-	-
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Biais 0,021 Précision globale ; 0,09 (1,3 à 6,4 mg.m ⁻³) 0,063 (6,4 à 56 mg.m ⁻³) Exactitude ±17,1%.	Erreur standard sur la concentration cible estimée à 8,6%
	Limite de détection	3 µg par échantillon	4 ng par injection de 1 µl 0,2 ppm
	Limite de quantification	8 µg par échantillon (limite basse du domaine de mesure)	Non renseigné
Informations complémentaires		-	-

Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée de la méthode de mesure du 2-nitropropane dans l'air des lieux de travail

Annexe 2.1 : Méthode : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID

Tableau 50 : Paramètres descriptifs de la méthode de mesure du 2-nitropropane

Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID		OSHA 15 (1980)	NIOSH 2528 (1994)	OSHA 46 (1984)	BGI 505-11 (1983)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		vapeur			
Prélèvement	Actif / passif	actif			
	Système de prélèvement	tubes en verre à embouts scellés de dimensions 7cm x 6 mm o.d x 4 mm i.d contenant 100 mg dans zone de mesure et 50 mg dans zone de garde de chromosorb 106 (60/80 mesh). Tubes SKC ou équivalents. (Avant prélèvement, tubes prétraités dans four GC à 120°C avec passage gaz vecteur)	Tubes en verre à embouts scellés de dimensions 7cm x 6 mm o.d x 4 mm i.d contenant 100 mg dans zone de mesure et 50 mg dans zone de garde de chromosorb 106 (60/80 mesh). Tubes SKC Cat No ST226-111 ou équivalents.	Tubes en verre à embouts scellés de dimensions 7cm x 4mm id, contenant 2 sections de XAD-4 (80 mg dans la zone de mesure et 40 mg dans la zone de garde). Tubes commercialisés par SKC 226-30-11-04. Les tubes ne doivent pas être traités avant prélèvement.	cartouches de gel de silice contenant 2 sections (1,0 g dans la zone de mesure et 0,5 g dans la zone de garde). Type dräger
	Débit	Débit recommandé de 0,2 L.min ⁻¹ (des débits de 0,05L.min ⁻¹ à 0,1L.min ⁻¹ peuvent également être utilisés pour des durées plus longues mais non précisées)	Débit entre 0,01 et 0,05 L.min ⁻¹ pour un volume total de 0,1 à 2 L. (au-dessus de 0,05 L.min ⁻¹ perte de charge trop importante)	Débit recommandé de 0,1 L.min ⁻¹	non renseigné
	Volume	2 L	0,1 à 2 L	4 L	20 L
	Durée	10 min	jusqu'à 200 min	40 min	non renseigné
Analyse	Préparation échantillon	désorption liquide avec acétate d'éthyle (1 mL, agitation 30 min)	désorption liquide avec acétate d'éthyle (1 mL, agitation 30 min)	désorption liquide avec disulfure de carbone (1 mL, agitation 30 min)	désorption liquide avec méthanol (10 mL pendant 16 h)
	Technique d'analyse	GC avec détecteur à ionisation de flamme	GC avec détecteur à ionisation de flamme	GC avec détecteur à ionisation de flamme	GC avec détecteur à ionisation de flamme

Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID		OSHA 15 (1980)	NIOSH 2528 (1994)	OSHA 46 (1984)	BGI 505-11 (1983)
	Paramètres analytiques	colonne en acier inoxydable (1/8-in x 10-ft) 7% de tetracyanoethylated pentaerythritol sur 100/120mesh chromosorb P-AW, débit hélium 25 ml.min ⁻¹ , débit hydrogène : 30 ml.min ⁻¹ débit air 240 ml.min ⁻¹ - injecteur 150°C, détecteur 250°C, température colonne 100°C, injection 1 µl	colonne en acier inoxydable (6m x 4mm ID) 10% FFAP sur 80/100mesh chromosorb WHP, débit hélium ou azote 20 ml.min ⁻¹ - injecteur 190°C, détecteur 200°C, température colonne 90°C, injection 5 µl	colonne permettant la séparation du 1nitropane et du 2 nitropropane du CS2. colonne en acier inoxydable (1/8-in x 10-ft) rempli avec 100/120 Supelcoport, 20% SP2100 et 0,1%CW1500. débit azote 25 ml.min ⁻¹ , débit hydrogène :45 ml.min ⁻¹ débit air 246 ml.min ⁻¹ - injecteur 175°C, détecteur 250°C, température colonne 75°C, injection 1 µl	colonne en acier inoxydable (2m x 4mm ID) 0,1%SP1000 sur carbopac C, débit azote 20 ml.min ⁻¹ - injecteur 200°C, détecteur 200°C, température colonne 80°C, injection 4 µl

Tableau 51: Données de validation de la méthode de mesure du 2-nitropropane

Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID	OSHA 15 (1980)	NIOSH 2528 (1994)	OSHA 46 (1984)	BGI 505-11 (1983)
Domaine de validation	1,975 à 197,5 mg.m ⁻³ (pour un prélèvement de 2L) - environ 0,02 à 2,2 * la valeur cible	3,1 à 28,3 mg.m ⁻³ (pour prélèvement de 3 L) - le domaine d'application de la méthode est 5 à 100 mg.m ⁻³ pour un volume de 2 L	45,4 à 181,7 mg.m ⁻³ (pour un prélèvement de 4L)	limite basse (1,1 mg.m ⁻³) uniquement indiquée dans la méthode
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	injections liquides de quantités correspondant à 0,5, 1 et 2 fois valeurs cibles (45mg.m ⁻³ , 90 mg.m ⁻³ et 180 mg.m ⁻³) - désorption liquide et analyses le lendemain après conservation tubes réfrigérateur - efficacité de désorption 45mg.m ⁻³ 104% ; 90 mg.m ⁻³ 97,1% ; 180 mg.m ⁻³ 97,1%	le taux de récupération déterminé lors des essais de conservation est de 100%	injections liquides de quantités correspondant à 0,5, 1 et 2 fois valeurs cibles (45mg.m ⁻³ , 90 mg.m ⁻³ et 180 mg.m ⁻³) - désorption liquide et analyses le lendemain après conservation tubes température ambiante - efficacité de désorption 45mg.m ⁻³ 97,7% ; 90 mg.m ⁻³ 96,7% ; 180 mg.m ⁻³ 94,9%- efficacité de désorption moyenne de 96,4%	non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA			
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NA			
Rétrodiffusion	NA			
Capacité / Volume de claquage	volume de claquage de 5L à 190 mg.m ⁻³ à 82% HR et 21°C	10,4 L pour une concentration de 36 mg.m ⁻³ à 0,2 L.min ⁻¹ (374 µg de 2-nitropropane)	volume de claquage de 4,8L à 191,8 mg.m ⁻³ à 80% HR, 23°C et 654,3mm Hg - quantité de 0,92 mg sur le support	non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Vérifiée sur le domaine de calibration			
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	prélèvements dans atmosphère 81% HR et 22°C à environ 90 mg.m ⁻³ - conservation au réfrigérateur (-1 à 6°C) et température ambiante pendant 14 jours. Analyses après 1,3, 6,	prélèvements de 3 L dans atmosphère à environ 4,7 mg.m ⁻³ - conservation température ambiante pendant 7 jours puis à 0°C jusqu'à 28 jours. Analyses	prélèvements dans atmosphère 80% HR, 20 à 26°C, 660 mm Hg à environ 90mg.m ⁻³ - conservation au réfrigérateur (2°C) et température ambiante pendant 15 jours. Analyses	non renseigné

Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID		OSHA 15 (1980)	NIOSH 2528 (1994)	OSHA 46 (1984)	BGI 505-11 (1983)
		10, 12 et 14 jours. Taux de récupération de 98,9 % après 14 jours réfrigérateur et 93,5 % après 12 jours température ambiante (82,2% après 14 jours)	après 1,7, 14 et 28 jours. Taux de récupération de 100 %	après 0, 3, 5, 8, 10 et 15 jours. Taux de récupération de 99,7 % après 10 jours et 94,3 % après 15 jours réfrigérateur et 98,8 % après 10 jours température ambiante (90,3% après 15 jours) - essais de reproductibilité satisfaisants après 57 jours à 2°C (90 mg.m ⁻³)	
Conditions environnementales		volume de claquage et essais de conservation réalisée à 82% de HR et 21°C.	essais à température et pression ambiante	volume de claquage et essais de conservation réalisée à 80% de HR et 20-26°C. Pression de 660 mm Hg	non renseigné
Sélectivité / Interférences		prélèvement : interférents non connus - présence d'autres solvants va diminuer le volume de claquage analyse : interférence avec composés même temps de rétention - confirmation par GCMS	non renseigné	prélèvement : interférents non connus - présence d'autres solvants va diminuer le volume de claquage - analyse : interférence avec composés même temps de rétention - confirmation par GCMS	interférents pouvant être éliminés avec colonne différente
Spéciation		<i>oui</i>			
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude satisfait critères de l'OSHA (taux de recouvrement supérieur à 75%, et erreur inférieure à 25% dans l'intervalle de confiance à 95%). Une fidélité analytique (« analytical precision ») de 2,3 % a été déterminée par dopages liquides multiples sur une gamme de concentration de correspondant à 1,975 mg.m ⁻³ à 197,5 mg.m ⁻³ pour 2 L d'air	bias : 2,8% ; overall precision : 0,05 ; accuracy ±11,4%	precision overall procedure : ±12,1% - reproducibility = 97,6 ± 2,4%	écart de ± 5% pour injections 0,2 mg à 6 reprises
	Limite de détection	limite de détection analytique de 1,98 ng soit 0,98 mg.m ⁻³ (0,27 ppm) pour un volume de	limite de détection analytique : 1 µg par échantillon (soit 0,5 mg.m ⁻³ pour un prélèvement 2	limite de détection analytique de 0,4 ng (aire pic = 5 fois bruit de fond). Limite de détection	Limite de détection méthode de 1,1 mg.m ⁻³ pour un volume de prélèvement de 20 litres

Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant Analyse par GC/FID		OSHA 15 (1980)	NIOSH 2528 (1994)	OSHA 46 (1984)	BGI 505-11 (1983)
		prélèvement de 2 litres	L)	méthode de 0,4 µg soit 0,091 mg.m ⁻³ pour un volume de prélèvement de 4 litres	
	Limite de quantification	non renseigné	domaine analytique : 10 à 150 µg - soit LQ = 5 mg.m ⁻³ (pour volume de 2 L)	limite de quantification de 0,4 µg soit 0,091 mg.m ⁻³ pour un volume de prélèvement de 4 litres (injection liquide de 0,4 µg sur résine XAD4)	non renseigné
Informations complémentaires		-			

Annexe 3 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'hydrazine dans l'air des lieux de travail

Annexe 3.1 : Méthode 1 : prélèvement actif sur tube, désorption solvant, dérivation et analyse HPLC-UV

Tableau 52 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 1

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné– désorption solvant –dérivation- analyse HPLC - UV		MétoPol M7	MétoPol M12	OSHA ORG-20	NF X 43-267
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz			
Prélèvement	Actif / passif	Actif			
	Système de prélèvement	Tube Chromosorb P imprégné d'acide sulfurique 250 mg		Tube GasChrom R imprégné d'acide sulfurique 250 mg	Tube avec terre de diatomée imprégnée d'acide sulfurique (20%)
	Débit	0,1 L.min ⁻¹ à 1 L.min ⁻¹	0,5 L.min ⁻¹ à 1 L.min ⁻¹	0,1 L.min ⁻¹ à 1 L.min ⁻¹	Non renseigné
	Volume	20L	30 à 120 L	20 L	Non renseigné
	Durée	Maximum 8 h	Maximum 8 h	120 min	Non renseigné
Analyse	Préparation échantillon	Désorption à l'eau (5 mL pendant 5 min) puis dérivation avec du benzaldéhyde (1 h)	Désorption à l'eau (5 mL ; 10min de centrifugation) puis dérivation avec de l'aldéhyde salicylique (15 min)	Désorption à l'eau (5 mL), centrifugation, puis dérivation avec du benzaldéhyde (0,5 mL), chauffage bain marie 80°C pendant 30 min.	
	Technique d'analyse	HPLC-UV			
	Paramètres analytiques	Colonne phase inverse C18 Phase mobile : acétonitrile, acide sulfurique et eau UV : 313 nm	Colonne phase inverse C18 Phase mobile : acétonitrile, acide sulfurique et eau UV : 313 nm	Colonne phase inverse C18 1.5 mL.min ⁻¹ de méthanol/eau: 80/20 UV : 313 nm	Colonne greffée C8 ou C18

Tableau 53: Hydrazine -Données de validation de la méthode 1

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné– désorption solvant –dérivation- analyse HPLC - UV	MétoPol M7	MétoPol M12	OSHA ORG-20	NF X 43-267
Domaine de validation	Le domaine de validation a été choisi en fonction des valeurs limites en vigueur à la date des essais (VLEP 8h = 0,1 mg.m ⁻³).	Non renseigné	0,5 à 2 fois 0,04 mg.m ⁻³ => 0,02 à 0,08 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 20L	Non renseigné
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Non renseigné	Non renseigné	L'efficacité de désorption pour des tubes Gas Chrom R est de 99,8% entre 0,5 et 2 fois la concentration cible pour un prélèvement de 20L d'air (0,02 à 0,08 mg.m ⁻³)	Non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	-			
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	-			
Rétrodiffusion	-			
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné	Non renseigné	Le volume de claquage n'a pu être déterminé car il était impossible de générer un air avec une concentration connue en hydrazine. Il a été rapporté par l'Air Force qu'il n'y a pas de claquage pour des échantillons avec des concentrations comprises entre 0,04 and 27 mg/m ⁻³ collectés à des débits entre 0,2 and 1,6 L.min ⁻¹ pour une durée de 6,5h max	Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non renseigné	Non renseigné	Présence de la courbe d'étalonnage	Non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	aucune perte significative après stockage à température ambiante pendant 14 jours	Conservation testée sur 3 et 14 jours	Essais de conservation réalisés en injectant une solution de standards sur les tubes puis en faisant passer 20 L d'air à 80% d'humidité relative avec un débit de 0,2 L.min ⁻¹ . 6 tubes ont été analysés immédiatement puis 15 tubes ont été stockés à environ 0°C et 23°C puis analysés sur une période de 14 jours => coefficient de variation de 0,018	Non renseigné
Conditions environnementales	Non renseigné	Non renseigné	Etude de la capacité de piégeage et de stockage dans des conditions d'humidité élevée	Non renseigné

Méthode n° 1 – prélèvement actif sur tube imprégné– désorption solvant –dérivation- analyse HPLC - UV		MétoPol M7	MétoPol M12	OSHA ORG-20	NF X 43-267
				(80%)	
Sélectivité / Interférences		Non renseigné	Non renseigné	Pas connaissance d'interférence lors du prélèvement. Tout composé ayant le même temps de rétention et absorbant à la même longueur d'onde est un interférent. Les dérivés du benzaldéhyde avec méthylhydrazine, 1,1-diméthylhydrazine, et phényl hydrazine (respectivement benzaldéhyde méthylhydrazone, benzaldéhyde diméthylhydrazone, and benzaldéhyde phényl hydrazone) éluent plus tôt que le dérivé de l'hydrazine (benzalazine) et ne doivent donc pas interférer	Non renseigné
Spéciation		-			
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseigné	Non renseigné	L'erreur standard sur l'estimation de la concentration cible de 0,04 mg.m ⁻³ est de 5,7% Incertitude de ±11.8% à 0,04 mg.m ⁻³ pour l'ensemble de la procédure pour le test de 14 jours de conservation (avec ajout de ±5% pour le prélèvement).	Non renseigné
	Limite de détection	Non renseigné	Non renseigné	1,6 µg.m ⁻³	Non renseigné
	Limite de quantification	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné	Non renseigné
Informations complémentaires		Les solutions étalons sont préparées sans phase imprégnée. En effet, celle-ci apporterait une quantité d'acide sulfurique trop importante pour être neutralisée et tamponnée avec 1 mL de tétraborate de sodium 1 M.	Il est possible de réaliser la matrice avec une quantité de support imprégné mis en solution dans l'eau (250 mg pour 5 mL). Dans ce cas, la dérivation sera effectuée après centrifugation des solutions étalons. Le pH de la réaction influe directement sur le rendement de la réaction de dérivation de l'UDMH et de l'hydrazine hydratée par l'aldéhyde salicylique	Pas de possibilité de réaliser une atmosphère gazeuse d'hydrazine au moment du développement de la méthode	Norme générale à la mesure des gaz et vapeurs organiques par prélèvement actif sur tube à adsorption et désorption au solvant et ne présente pas de spécificité propre à l'hydrazine.

Annexe 3.2 : Méthode 2 : prélèvement actif sur filtre, extraction solvant, dérivation et analyse HPLC-UV

Tableau 54 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 2

Méthode n° 2 – Prélèvement actif sur filtre imprégné, désorption solvant, dérivation puis analyse par LC-UV		OSHA ORG-108	MDHS 86/2
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Cassette contenant deux filtres imprégnés d'acide sulfurique	Porte filtre ouvert (Deldrin) contenant des filtres en fibre de verre imprégné d'acide phosphorique
	Débit	1 L.min ⁻¹	2 L.min ⁻¹
	Volume	240 L	
	Durée	4 h	2 h
Analyse	Préparation échantillon	Extraction à l' EDTA sel disodique (5 mL pendant 30 min puis 10 min à la centrifugeuse) puis dérivation de 1mL d'extraits centrifugés avec 0,5 mL de benzaldéhyde (30 min)	Ajout d'1mL d'acide sulfurique 0,1M, puis dérivation avec 1 mL de benzaldéhyde dans du méthanol + 1 mL de solution tampon (chauffage à 80°C pendant 1h)
	Technique d'analyse	LC-UV	
	Paramètres analytiques	Colonne 12,5-cm × 4-mm i.d. LiChrospher 100 RP-18 ; Phase mobile : acétonitrile, / eau (67/33) UV : 300 nm	Colonne phase inverse C18 2,5 mL.min ⁻¹ de acétonitrile/eau: 70/30 UV : 313 nm

Tableau 55: Hydrazine - Données de validation de la méthode 2

Méthode n° 2 – Prélèvement actif sur filtre imprégné, désorption solvant, dérivation puis analyse par LC-UV		OSHA ORG-108	MDHS 86/2
Domaine de validation	0,5 à 2 fois la valeur cible pour deux valeurs cibles différentes : 13 µg.m ⁻³ (10 ppb) et 1,3 mg m ⁻³ (1 ppm) soit 6,5 à 26 µg.m ⁻³ pour prélèvement de 240 L	0,002 à 2ppm (2,62 µg.m ⁻³ à 2,62 mg.m ⁻³)	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Le taux de récupération à 12,3µg.m ⁻³ , 80% RH et 22-26°C est en moyenne >78% avec ou sans réfrigération et entre 0 et 19 jours de conservation L'efficacité d'extraction a été testé sur la gamme 0,05 à 2 fois la concentration cible (0,65 à 26 µg.m ⁻³) et est toujours > 96,1%	Non renseigné	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable		
Rétrodiffusion	Non applicable		
Capacité / Volume de claquage	Des tests de claquage ont été réalisés simultanément en prélevant à 1 L.min ⁻¹ une atmosphère en hydrazine (81.5% RH, 23.6°C) à 2,75 mg.m ⁻³ sur 4 préleveurs. Le filtre arrière est retiré et remplacé toutes les heures sur une période de 8 heures. Sur aucun de ces filtres n'a été mesuré plus de 5% de la concentration.	Non renseigné	

Méthode n° 2 – Prélèvement actif sur filtre imprégné, désorption solvant, dérivation puis analyse par LC-UV		OSHA ORG-108	MDHS 86/2
		Les filtres sont recouverts avec une quantité d'acide sulfurique permettant en théorie de collecter environ 4,5 mg d'hydrazine (18,8 mg.m ⁻³ pour un prélèvement de 240L)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		La linéarité est vérifiée en 5 points entre 6,5 à 26 µg.m ⁻³ (pour 240L de prélèvement) et est confirmée statistiquement (test de Cochran) et graphiquement	Non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		A la fois les échantillons extraits et les échantillons extraits et dérivés à la concentration cible (13,1 µg.m ⁻³) restent stables pour au moins 24 h. Le taux de récupération en hydrazine pour des échantillons stockés à température ambiante pendant 19 jours est de 80% en moyenne et de 91% après stockage 19 jours à 0°C (prélèvement atmosphère contrôlée, T=22-26°C, HR = 80%, 1L.min ⁻¹ , 12,22 mg.m ⁻³ hydrazine)	Avant désorption les filtres sont stables uniquement quelques heures et s'ils ne sont pas analysés directement les filtres avec ajout d'acides sulfuriques peuvent être conservés à température ambiante jusqu'à 4 semaines
Conditions environnementales		Etude de la capacité de piégeage et de stockage dans des conditions d'humidité élevée (80%)	ne pas utiliser pour des prélèvements dans un air extrêmement sec. Il est nécessaire d'avoir RH>20%
Sélectivité / Interférences		Tout composé produisant une réponse sur un détecteur UV à 300 nm peut interférer. Possibilité de modifier les paramètres LC pour s'en affranchir	Non renseigné
Spéciation		-	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Erreur standard estimée à 7,5% à 13 µg.m ⁻³ et 5,2% à 1,3 mg.m ⁻³ . La précision de l'ensemble de la procédure pour un niveau de confiance de 95% à température ambiante est de ±14.8% à 11,79 µg.m ⁻³ et ±10.1% à 1,39 mg.m ⁻³ . Avec prise en compte de 5% d'erreur pour le prélèvement	EN 482 généralement 15% et jamais >25% (avec ajout de ±5% pour le prélèvement).
	Limite de détection	La limite de détection de l'ensemble de la procédure est de 5,48 ng par échantillon (0,023 µg.m ⁻³)	Non renseigné
	Limite de quantification	La limite de quantification est de 18,3 ng par échantillon (0,076 µg.m ⁻³)	Non renseigné
Informations complémentaires		Méthode développée par l'OSHA suite aux difficultés rapportées par des laboratoires avec la méthode OSHA ORG-20 (faibles rendements d'extraction)	-

Annexe 3.3 : Méthode 3 : prélèvement actif sur tube désorption solvant, dérivation et analyse GC-MS

Tableau 56 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 3

Méthode n° 3 – Prélèvement Actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant Analyse par GC-MS		MAK-DGUV 213/520
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Tube XAD 2 imprégné de 2,4 pentanedione (200mg)
	Débit	200 mL.min ⁻¹
	Volume	48 L
	Durée	4 h
Analyse	Préparation échantillon	Extraction au méthanol avec ajout de pyrazole (ISTD) pour standard interne
	Technique d'analyse	GC-MS
	Paramètres analytiques	Colonne capillaire J&W DB-Wax (polyethylene glycol) Mode SIM Température du four 40°C pendant 1 min puis augmentation de 25°C.min ⁻¹ jusqu'à 220°C (4 min)

Tableau 57: Hydrazine - Données de validation de la méthode 3

Méthode n° 3 – Prélèvement Actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant Analyse par GC-MS		MAK-DGUV 213/520
Domaine de validation	Pour un prélèvement de 48 L d'air de 12,5 à 250 µg.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Tubes dopés avec solutions d'hydrazine dans méthanol puis passage d'air à 200mL.min ⁻¹ pendant 2h à 23°C et RH=65% correspond à des concentrations de 12,9, 126 et 251 µg.m ⁻³ Taux de recouvrement moyen de 82%	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable	
Rétrodiffusion	Non applicable	
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	La linéarité est vérifiée lors de l'analyse des 6 points d'étalonnage correspondants à des concentrations en hydrazine comprises entre 3,1 à 126,3 µg.m ⁻³ (pour 48 L de prélèvement).	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Les échantillons peuvent être conservés à température ambiante sans perte pour au moins 14 jours	
Conditions environnementales	Non renseigné	
Sélectivité / Interférences	Non renseigné	

Méthode n° 3 – Prélèvement Actif sur tube d'adsorbant imprégné Désorption solvant Analyse par GC-MS		MAK-DGUV 213/520
Spéciation		-
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	18% selon la DIN EN 482
	Limite de détection	1,6 µg.m ⁻³
	Limite de quantification	Détermination avec utilisation des blancs (DIN 32635) LOQ=0,05ng => 0,002 mg.m ⁻³ pour 48L, 2mL de désorption
Informations complémentaires		-

Annexe 3.4 : Méthode 4 : prélèvement Actif dans un barboteur, dérivation puis analyse par spectrométrie UV

Tableau 58 : Hydrazine - Paramètres descriptifs de la méthode 4

Méthode n° 4 – prélèvement Actif dans un barboteur, dérivation puis analyse par spectrométrie UV		NIOSH 3503	IFA 7635
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	barboteur contenant de l'acide (15 ml 0,1 M HCl) dans de l'eau distillée	bouteille de type B70 contenant 4M d'acide sulfurique
	Débit	0,2 L.min ⁻¹ à 1 L.min ⁻¹	70 L.h ⁻¹
	Volume	7 à 100 L	140 L
	Durée	15 min ou 8 h	2 h
Cide	Préparation échantillon	La solution est rendue neutre ou légèrement alcaline en ajoutant de l'hydroxyde de sodium puis une solution de 0,168 M p-diméthylaminobenzaldéhyde est ajoutée et enfin après 30 minutes de l'acide acétique glacial	Désorption à l'eau et acide sulfurique puis dérivation avec du diméthylaminobenzaldéhyde
	Technique d'analyse	Spectrophotométrie UV	
	Paramètres analytiques	UV : 480 nm	UV : 455 nm

Tableau 59: Hydrazine - Données de validation de la méthode 4

Méthode n° 4 – prélèvement Actif dans un barboteur, dérivation puis analyse par spectrométrie UV		NIOSH 3503	IFA 7635
Domaine de validation	Le domaine de travail va de 0,07 à 3 ppm (0,09 à 4 mg.m ⁻³) pour 100L d'air et de 0,45 à 21 ppm (0,6 à 27 mg.m ⁻³) pour 15L d'air.	Non renseigné	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Efficacité de désorption moyenne à 0.9 L.min ⁻¹ pour 6 bulleurs est de 99,7% à 3.4 mg.m ⁻³ Rendement moyen à partir des solutions HCl est 103% (pour 60,7µg d'hydrazine), 98% (pour 121µg d'hydrazine) et 101% (pour 243µg d'hydrazine).	Taux de récupération > 95%	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable		
Rétrodiffusion	Non applicable		
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné	Non renseigné	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Non renseigné	Non renseigné	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Conservation dans HCl testée sur 6 jours à 25°C	Maximum 14 jours	

Méthode n° 4 – prélèvement Actif dans un barboteur, dérivation puis analyse par spectrométrie UV		NIOSH 3503	IFA 7635
Conditions environnementales		Non renseigné	Non renseigné
Sélectivité / Interférences		Méthylhydrazine est un interférent. Les autres hydrazines peuvent interférer	Non renseigné
Spéciation		-	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Récupération issue d'essais en atmosphère contrôlée dans le domaine de validation de 0,59 à 3,4 mg.m ⁻³ pour 91 L. <ul style="list-style-type: none"> • Overall precision : 0,0094 • Efficacité de prélèvement : 99,7% 	Coefficient de variation pour 10 mesures à 0,013 mg.m ⁻³ de 5,45%
	Limite de détection	0,9 µg par prélèvement soit, pour le volume maximal de 100L, 9 µg.m ⁻³ .	Non renseigné
	Limite de quantification	Non renseigné	0,01 mg.m ⁻³
Informations complémentaires		-	-

Annexe 4 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 1,2-époxypropane dans l'air des lieux de travail

Annexe 4.1 : 1,2-époxypropane - Méthode 1 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID

Tableau 60 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 1

Méthode 1 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID		OSHA 88 (1991)	NIOSH 1612 (1994)	ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	ZH-1-120-28E/1B (1994) BGI-505-28-01GC (1994)	IFA 7315 (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz	gaz	gaz	gaz	gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif	actif	actif	actif	actif	actif
	Système de prélèvement	Anasorb 747 140/70 mg	Charbon actif (coconut shell) 100/50 mg	Adsorbant charbon actif 100/50	Adsorbant charbon actif 100/50	Charbon actif 300/700 Dräger B	Tube charbon actif Dräger type B code 511
	Débit	0,1 L.min ⁻¹	0,01 - 0,2 L.min ⁻¹	< 200 mL.min ⁻¹	non précisé	10 L.h ⁻¹ max 2 h 2 L.h ⁻¹ max 8 h	10 L.h ⁻¹ max 2 h 2 L.h ⁻¹ max 8 h
	Volume	5 L	5 L max (min 0,5 L @ 100 ppm)	variable typiquement 1 à 10 L	non précisé	20 L	20 L (16 L pour 8h)
	Durée	50 min	25 min - 8,3 h	8 h ou moins	9 h ou moins	8 h	2 h à 8 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 1 mL CS ₂	Désorption 1 mL CS ₂ durant 30 min	Désorption 1mL CS ₂ , 30 min + agitation	Désorption 1mL CS ₂ , 30 min + agitation	Désorption 2,5 mL Dichlorométhane/CS ₂ /Methanol 60/35/5 + 10 µL cyclohexane, 30 min avec agitation	Désorption avec 2,5 mL Dichlorométhane/CS ₂ /Methanol (60/35/5) pendant 30 min sous agitation
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID	GC/FID

Méthode 1 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID		OSHA 88 (1991)	NIOSH 1612 (1994)	ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	ZH-1-120-28E/1B (1994) BGI-505-28-01GC (1994)	IFA 7315 (1994)
	Paramètres analytiques	Colonne Rtx-Volatiles, 60m, 0,32 mm id Injection 1 µL (split 1:17) 200 °C H2 3,7 mL.min ⁻¹ Four 70 °C	Colonne DB-5, 30m, 0,32 mm id Injection 5 µL Azote 1 mL.min ⁻¹	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-2 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 50 °C.min ⁻¹	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-1 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 50 °C.min ⁻¹ 1	Injecteur 100 °C Helium 1,5 mL.min ⁻¹ DB5, 30m, 0,25 mm, 0,5 µm 40 °C, 4 min, puis 10°C.min ⁻¹ jq'à 80 °C, 2 min	Colonne DB-5, 30m, 0,25 mm id Injection 2 µL @ 100°C split 1:20 Helium 1,5 ml.min ⁻¹ 40 °C - 4 min 10 °C.min ⁻¹ jusqu'à 80 °C 80 °C - 2min FID 150 °C

Tableau 61 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 1

Méthode 1 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID	OSHA 88 (1991)	NIOSH 1612 (1994)	ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	ZH-1-120-28E/1B (1994) BGI-505-28-01GC (1994)	IFA 7315 (1994)
Domaine de validation	1,2 - 4,8 mg.m ⁻³	20 - 700 mg.m ⁻³ (5 L) soit 8,3 à 292 VLEP soit 100 à 3500 µg	Applicabilité = 1 -1000 mg.m ⁻³ @ 10L	Applicabilité = 1 - 1000 mg.m ⁻³ @ 10L	0,5 - 10,4 mg.m ⁻³ @ 20 L soit 0,2 à 4 VLEP	0,52 - 10,4 mg.m ⁻³ @ 20L (10 L/2h ou 5 L/4h) soit 10,4 - 208 µg sur tube soit 0,2 à 4 VLEP
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	98,5% @ 0,5 - 2 ppm (plage VLEP) Récupération = 91-97% @ 0,083 mg.m ⁻³ (LQ)	88% (0,6 mg) 95% (1,2 mg) 96% (2,4 mg)	non renseigné	non renseigné	>90% à 20 L et 10 L.h ⁻¹	94% +/- 5%
Capacité / Volume de claquage	11,1 L @ 40 ppm et 0,1 L.min ⁻¹ (20-25°C , 80% HR)	Claquage à 45 min @ 0,185 L.min ⁻¹ pour 484 mg.m ⁻³ , air sec	non renseigné	non renseigné	Pas de claquage à 20 L @ 10 L.h ⁻¹	non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité entre 0,5 et 2 ppm (0,006 - 0,024 mg)	0,03 - 3 mg	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Transport T ambiante T stockage ≤ 0°C pour éviter migration Stabilité 15 jours en air humide 86% @ 1 ppm T ambiant 91% @ 20 ppm T ambiant Stabilité 37 jours réfrigéré (Precision < 11,2% @ 1 ppm) Stabilité extrait > 24 h	Transport réfrigéré Taux de récupération non déterminé	Réfrigération si analyse après 8 h	Réfrigération si analyse après 8 h	7 jours T ambiante	7 jours de stockage max
Conditions environnementales	Tests à 80% HR	Claquage en air humide non déterminée	T, HR affectent volume de claquage	HR joue sur le prélèvement (charbon actif)	non renseigné	non renseigné

Méthode 1 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – analyse par GC/FID		OSHA 88 (1991)	NIOSH 1612 (1994)	ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	ZH-1-120-28E/1B (1994) BGI-505-28-01GC (1994)	IFA 7315 (1994)
Sélectivité / Interférences		Autres solvants peuvent affecter la capacité de l'Anasorb	Aucune trouvée	Concentration et autres contaminants affectent volume de claquage --> utilisation tube de garde COV avec même temps de rétention --> optimiser GC	non renseigné	optimisation GC nécessaire	non renseigné
Spéciation		oui	oui	oui	oui	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Std Error = 5,7% @ 1 ppm (incertitude globale = ± 11,2%) Std Error = 6,5% @ 20 ppm Precision (± 1,96 SD < 25%) au niveau LQ CV = 1,3% @ 0,5-2 ppm (0,5-2 VLEP)	Fidélité analytique (analytical precision) = 0,029 [0,6-2,4 mg] Pour 121 - 482 mg.m ⁻³ @ 24 °C Justesse (Bias) -1,8% Fidélité globale (overall precision) 0,085 Exactitude (accuracy) ± 11,9%	non renseigné	non renseigné	Pour 20 L et n = 6 CV = 11,2% @ 0,52 mg.m ⁻³ CV = 7,9% @ 1 mg.m ⁻³ CV = 6,5% @ 5,2 mg.m ⁻³ CV = 10,4% @ 10,4 mg.m ⁻³	Pour 20 L et n = 6 CV = 11,2% @ 0,52 mg.m ⁻³ CV = 6,5% @ 5,2 mg.m ⁻³ CV = 10,4% @ 10,4 mg.m ⁻³
	Limite de détection	0,415 µg (0,083 mg.m ⁻³)	Estimée : 0,01 mg par échantillon	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseignée
	Limite de quantification	0,415 µg (0,083 mg.m ⁻³)	0,03 mg par échantillon	non renseigné	non renseigné	10 µg/tube soit 0,5 mg.m ⁻³ @ 20 L	0,2 mg.m ⁻³ @ 20L (Erreur ? 0,2 ppm)
Informations complémentaires		Concentration cible = 1 et 20 ppm Tests préliminaires sur SKC 120 (coconut Shell, 5L, 20ppm) ont montré des problèmes de stabilité de PrOx sur charbon actif d'où le choix de l'Anasorb 747	Concentration cible = 100 ppm !	renvoie vers NIOSH 1612	renvoie vers NIOSH 1612	Méthode adaptée à l'oxyde de butylène	

Annexe 4.2 : 1,2-époxypropane - Méthode 2 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant – dérivation HBr - analyse par GC/ECD

Tableau 62 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 2

Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant puis dérivation HBr Analyse par GC/ECD		ZH-1-120-28E/2 (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif
	Système de prélèvement	Tube charbon actif 400/200
	Débit	max 2,4 L.h ⁻¹
	Volume	12 L max
	Durée	5 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5 mL Toluène/CS ₂ 99/1 pdt 1 h Réaction à l'acide hydrobromique pour former du bromopropanol (30 µL HBr dans 2 mL éluat, pdt 30 min) Rajout de KCO ₃ pour neutraliser HBr libre Dosage du 2-Bromopropanol
	Technique d'analyse	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Colonne polaire FFAP 25m 0,25 mm 1 µm Injection 1 µL @ 210 °C splitless Helium 80 °C puis 10°C.min ⁻¹ jq'à 180 °C 5 min

Tableau 63 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 2

Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption solvant puis dérivation HBr Analyse par GC/ECD		ZH-1-120-28E/2 (1994)
Domaine de validation		0,73 - 12,71 mg.m ⁻³ @ 5 h à 2,4 L.h ⁻¹ (12 L)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		>95% à 12 L et 2,4 L.h ⁻¹
Capacité / Volume de claquage		non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Linéarité non renseigné La réaction avec HBr forme 2 isomères du bromopropanol qui peuvent ou non être séparés selon les colonnes. La somme des 2 isomères doit être prise en compte.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		non renseigné
Conditions environnementales		non renseigné
Sélectivité / Interférences		Optimisation GC nécessaire
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	6 tubes dopés/niveau : CV 11,1% @ 0,73 mg.m ⁻³ CV 3,4% @ 5,45 mg.m ⁻³ CV 7,2% @ 12,71 mg.m ⁻³
	Limite de détection	non renseigné
	Limite de quantification	0,1 mg.m ⁻³ @ 12 L soit 1,2 µg PrOx/tube
Informations complémentaires		Reprend beaucoup d'éléments du protocole ZH 1/120-27E-2GC pour l'oxyde d'éthylène

Annexe 4.3 : 1,2-époxypropane - Méthode 3 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption solvant - analyse headspace par GC/FID

Tableau 64 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 3

Méthode n° 3 : Prélèvement actif sur tube Charbon, désorption N,N-diméthyl acetamide, Headspace, analyse GC/MS		BGI 505-28-04 (2007)	ZH-1-120-28E/1A (1994) BGI 505-28-01DRGC (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif	actif
	Système de prélèvement	tube charbon actif 400/200	Charbon actif 700/390 SKC 226-36
	Débit	25 mL.min ⁻¹	1 L.min ⁻¹
	Volume	6 L max	120 L
	Durée	4 h	2 h (ou 8 h en adaptant débit à 0,25 L.min ⁻¹)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption N,N-Diméthyl acetamide /eau 80/20 5 mL Headspace flacon 10 mL @ 90 °C + agitation 10 min	Désorption 3 mL N,N-Diméthyl Acetamide Headspace flacon 25 mL @ 70°C 30 min
	Technique d'analyse	Headspace autosampler GC/MS	Headspace GC/FID
	Paramètres analytiques	Injection 0,5 mL @ 150 °C, split 5:1 Étalon interne PrOx deutéré Helium 1,4 mL.min ⁻¹ Colonne DB-624, 30m, 0,25 mm id, 1,4 µm 40°C 1 min, puis 15°C.min ⁻¹ jq'à 85°C puis 80°C.min ⁻¹ jq'à 200 °C, 2 min MS EI mode SIM (m/z-58 quantification)	Injection 150 °C, split 1:10 Azote 2 mL.min ⁻¹ Colonne CP-Sil-5CB, 50m, 0,32 mm, 1,25 µm 40 °C 4 min puis 10°C.min ⁻¹ jq'à 150 °C

Tableau 65 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 3

Méthode n° 3 : Prélèvement actif sur tube Charbon, désorption N,N-diméthyl acetamide, Headspace, analyse GC/MS		BGI 505-28-04 (2007)	ZH-1-120-28E/1A (1994) BGI 505-28-01DRGC (1994)
Domaine de validation		0,42 - 8,4 mg.m ⁻³ @ 4 h	0,73 - 18,5 mg.m ⁻³ @ 120 L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		Tubes dopés 104% @ 0,42 mg.m ⁻³ 98% @ 4,2 mg.m ⁻³ 101% @ 8,4 mg.m ⁻³	Tubes dopés (0,73 à 18,5 mg.m ⁻³) >83% pour 120 L à 1 L.min ⁻¹
Capacité / Volume de claquage		Pas de claquage observé à 6,8 L (8,4 mg.m ⁻³ à 28,3 mL.min ⁻¹ pendant 4 h)	Pas de claquage à 300L @ 20 mg.m ⁻³ et 1 L.min ⁻¹
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseignée linéarité type MS	non renseignée linéarité type FID
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		21 jours T ambiant	14 jours dans le noir à T ambiant ou réfrigéré ou à 40 °C. Taux de récupération compris entre 80 et 90% quelles que soient les conditions
Conditions environnementales		non renseignée	Température testée lors du stockage Surestimation possible en forte humidité, rajouter dans ce cas 0,5 mL aux solutions de calibration et échantillons
Sélectivité / Interférences		sélectivité colonne GC + mode SIM MS	optimisation GC nécessaire
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	CV 4% @ 0,42 mg.m ⁻³ (6 tubes dopés) CV 1,4% @ 4,2 mg.m ⁻³ CV 2% @ 8,4 mg.m ⁻³	CV 7,7% @ 0,73 mg.m ⁻³ (6 tubes dopés) CV 2,2% @ 6,9 mg.m ⁻³ CV 1,8% @ 18,5 mg.m ⁻³
	Limite de détection	non renseignée	non renseignée
	Limite de quantification	0,13 mg.m ⁻³ @ 6 L (soit 0,8 µg/tube) Méthode des blancs	0,025 mg.m ⁻³ @ 120 L (soit 3 µg/tube)
Informations complémentaires		Méthode adaptée aussi pour Oxyde d'éthylène et Oxyde de butylène.	

Annexe 4.4 : 1,2-époxypropane - Méthode 4 : prélèvement actif sur support adsorbant – désorption thermique - analyse par GC/FID ou GC/MS

Tableau 66 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 4

Méthode n° 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		BGI-505-28-03GC (1994) ZH-1-120-28E/3 (1993)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz	gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif	actif	actif
	Système de prélèvement	Amberlite XAD-4 450 mg	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)	Tube adsorbant Chromosorb 106 (300 mg polystyrène)
	Débit	1 - 10 mL.min ⁻¹	typique : 20-100 mL.min ⁻¹	pas de recommandation mais 2 mL.min ⁻¹ nécessaire sur 8 h ou 4 mL.min ⁻¹ sur 4 h
	Volume	200 mL	générique 1 à 10 L Max 1 L (SSV)	générique : 1 à 10 L Max 1 L (SSV)
	Durée	20 min - 3h20	2 h	4 ou 8 h (selon débit)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique 100 °C 5 min @ 45 mL.min ⁻¹ Helium	Désorption thermique 120 °C 20 - 50 mL.min ⁻¹ @ 3-10 min Helium Piège secondaire +10/-10°C jusqu'à 120 °C	Désorption thermique 120 °C 30 - 50 mL.min ⁻¹ @ 5-15 min Helium Piège secondaire +20/-180°C jusqu'à 120 °C
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou GC/MS
	Paramètres analytiques	Colonne Poraplot Q 25m, 0,32 mm Split 10 mL.min ⁻¹ Isotherme 150 °C	Injection avec split 1:1 ou 1000:1 Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C.min ⁻¹ jusqu'à 250 °C	Injection avec split 1:1 ou 1000:1 Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C.min ⁻¹ jusqu'à 250 °C

Tableau 67 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 4

Méthode n° 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		BGI-505-28-03GC (1994) ZH-1-120-28E/3 (1993)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)
Domaine de validation		1,09 - 30,6 mg.m ⁻³	applicabilité : 0,1 - 10 mg.m ⁻³	Domaine d'applicabilité : 0,0005 - 100 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		non renseigné	non renseigné	non renseigné
Capacité / Volume de claquage		1 L @ 5 mg.m ⁻³ , 20°C et 450 mg XAD-4	Volume rétention = 2 L @ 20°C SSV = 1 L (ou 0,5 L à forte humidité)	Volume rétention = 2 L @ 20°C SSV = 1 L
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseigné	non renseignée	non renseignée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		non renseigné	Réfrigération si analyse après 8 h	Réfrigération si analyse après 8 h Taux de récupération après stockage de 2 semaines = 103% (1 µg dopé)
Conditions environnementales		non renseigné	Forte humidité diminue SSV par 2	Forte humidité diminue SSV par 2
Sélectivité / Interférences		non renseigné	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié	COV avec même temps de rétention --> paramétrage analytique approprié
Spéciation		non renseigné	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Tests à 40-60% HR CV 3,2% @ 1,09 mg.m ⁻³ CV 2,3% @ 10,1 mg.m ⁻³ CV 6,5% @ 30,6 mg.m ⁻³	non renseignée	CV analytique = 3,6% @ 1 µg
	Limite de détection	non renseigné	non renseignée	>0,5 µg.m ⁻³ @ 10 L
	Limite de quantification	20 ng/tube 0,1 mg.m ⁻³ @ 200 mL	non renseignée	non renseignée
Informations complémentaires		Dérivée de la BGI 505-23	Cite plusieurs fois la ISO 16017-1. Contient méthodes 2 (Passif/TD/GC-MS) et 3 (Actif/solvant), mais aucune donnée sur PrOx	Protocole générique, peu d'informations disponibles

Annexe 4.5 : 1,2-époxypropane - Méthode 5 : prélèvement passif sur support adsorbant – désorption solvant - analyse GC/FID

Tableau 68 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 5

Méthode n° 5 : Prélèvement passif sur badge, désorption solvant, analyse GC/FID		ISO 16200-2 (2000) / HSE MDHS 88 (1997)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz
Prélèvement	Actif / passif	Passif
	Système de prélèvement	ORSA-5 tube 3M badge SKC badge Assay Technology badge
	Débit	ORSA-5 : 7,42 mL.min ⁻¹ (C = théorique) 3M 3520: 37,7 mL.min ⁻¹ (B = évaluation partielle) avec badge spécifique Oxyde d'Ethylene SKC-575 : 19,9 mL.min ⁻¹ (C) AT : 7,96 mL.min ⁻¹ (B) (seulement dans ISO) 525AT : 76,5 mL.min ⁻¹ (Fabricant) 521AT : 72,9 mL.min ⁻¹ (F) 566AT : 12,1 mL.min ⁻¹ (F) 546AT : 3,01 mL.min ⁻¹ (F)
	Volume	--
	Durée	8 h (ISO) Max 4 h (badges SKC)
Analyse	Préparation échantillon	Désorption solvant (CS ₂) 1,5 à 10 mL selon badge et application
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-2 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 50 °C.min ⁻¹

Tableau 69 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 5

Méthode n° 5 : Prélèvement passif sur badge, désorption solvant, analyse GC/FID		ISO 16200-2 (2000) / HSE MDHS 88 (1997)
Domaine de validation		jusqu'à 1 - 1000 mg.m ⁻³ (8 h) tout COV
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		Données fabricants : 98% (SKC 575-001, charbon) 99,7% (SKC 575-002, Anasorb 747)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		non renseigné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		non renseigné
Rétrodiffusion		non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		non renseigné
Conditions environnementales		Sensibilité du prélèvement à forte humidité (générique)
Sélectivité / Interférences		COV à temps de rétention proches
Spéciation		oui conditions chromatographiques
Conditions de détermination de VLEP-8h/	Estimation de l'incertitude élargie	non renseigné
	Limite de détection	non renseigné Données Fabricant AT @ 8 h 525AT : 0,011 ppm (Fabricant) 521AT : 0,012 ppm (F) 566AT : 0,073 ppm (F) 546AT : 0,29 ppm (F)
	Limite de quantification	non renseigné
Informations complémentaires		Peu de données de validation renseignées dans le protocole, et même chez les fabricants

Annexe 4.6 : 1,2-époxypropane - Méthode 6 : prélèvement passif sur support adsorbant – désorption thermique - analyse GC/FID

Tableau 70 : 1,2-époxypropane - Paramètres descriptifs – Méthode 6

Méthode n° 6 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		NF EN ISO 16017-2 (2003)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz
Prélèvement	Actif / passif	passif
	Système de prélèvement	Chromosorb 106 (tests réalisés sur le 1,2-époxypropane) ou Sphero carb (recommandé pour l'oxyde d'éthylène)
	Débit	Pas de débit d'échantillonnage renseigné pour le 1,2-époxypropane Débit d'échantillonnage = 1,24 ng/ppm.min ⁻¹ (Chromosorb 106, The Diffusive Monitor #12, validation A)
	Volume	Pas de données
	Durée	Pas de données
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique
	Technique d'analyse	GC/FID
	Paramètres analytiques	non renseigné

Tableau 71 : 1,2-époxypropane - Données de validation – Méthode 6

Méthode n° 6 : Prélèvement passif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		NF EN ISO 16017-2 (2003)
Domaine de validation		domaine d'application : 0,002 - 100 mg.m ⁻³ @ 8h (tout COV)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		non renseigné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		non renseigné
Rétrodiffusion		non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Stockage 25 °C, 2 semaines, dopés 1 µg Taux de récupération après stockage = 103% (Chromosorb 106)
Conditions environnementales		non renseigné
Sélectivité / Interférences		Optimisation GC
Spéciation		non renseigné
Conditions de détermination de VLEP-8h/	Estimation de l'incertitude élargie	Fidélité analyse (Chromosorb 106) = 3,6% @ 1µg
	Limite de détection	non renseigné
	Limite de quantification	non renseigné
Informations complémentaires		

Annexe 5 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de l'o-toluidine dans l'air des lieux de travail

Annexe 5.1 : o-toluidine - Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant, analyse GC/MS

Tableau 72 : o-toluidine - Paramètres descriptifs de la méthode 3

Méthode n° 3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant, analyse GC/MS		MAK-DGUV-213-583
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		mixte
Prélèvement	Actif / passif	actif
	Système de prélèvement	GSP + cône réducteur débit + filtre en fibre de verre 37mm imprégné d'acide sulfurique
	Débit	1L.min ⁻¹
	Volume	240 L
	Durée	240 min
Analyse	Préparation échantillon	désorption du filtre avec 4 mL d'une solution Acétonitrile-ammoniac (95:5)
	Technique d'analyse	GC-MSD
	Paramètres analytiques	<p>Separation column: Quartz capillary, stationary phase VF-WAX-MS crosslinked, internal diameter 0.25 mm, length 30 m, film thickness 0.5 µm, from Varian Temperatures: Injector: 250 °C Oven with temperature program: Initial temperature: 100 °C Heating rate I: 25 °C.min⁻¹ until 170 °C Heating rate II: 3 °C.min⁻¹ until 190 °C Heating rate III: 25 °C.min⁻¹ to 240 °C, 5 min isothermal Injection: Split ratio 1:10 Injection volume: 1 µL Carrier gas: Helium 5.0 MSD conditions: Ionisation type: Electron impact (EI) Ionisation energy: 70 eV Measurement mode: SIM/scan (mass range: 29 – 250 amu)</p>

Tableau 73: o-toluidine - Données de validation de la méthode n°3

Méthode n° 3 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant, analyse GC/MS		MAK-DGUV-213-583
Domaine de validation		0,06 - 1,26 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		97% (dopage liquide)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		Volume de claquage non déterminé. Pas de claquage observé à la plus haute concentration testée pendant 4h : 1,26 mg.m ⁻³ pour 240L d'air prélevé (soit une capacité de 0,30 mg)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		détermination d'une courbe de calibration. Plage de calibration mentionnée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		14 jours
Conditions environnementales		essais réalisés à température ambiante (23°C) et humidité relative de 55%
Sélectivité / Interférences		pas d'interférence mentionnée. Degré de sélectivité élevé compte tenu de l'utilisation de la spectrométrie de masse.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	21-23% (déterminée selon NF EN 482)
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	0,01 mg.m ⁻³
Informations complémentaires		-

Annexe 5.2 : o-toluidine - Méthode 4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant + dérivation - analyse GC/ECD

Tableau 74 : o-toluidine - Paramètres descriptifs de la méthode 4

Méthode n° 4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant + dérivation - analyse GC/ECD		OSHA 73
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Mixte
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	cassette fermée + filtre en fibre de verre 37mm imprégné d'acide sulfurique
	Débit	1 L.min ⁻¹
	Volume	100 L
	Durée	100 min
Analyse	Préparation échantillon	désorption avec 3mL de 0,17N NaOH + 2mL de Toluène Dérivation avec 25µL de HFAA (acide heptafluorobutirique anhydre)
	Technique d'analyse	GC-ECD
	Paramètres analytiques	zone temperatures: column, 110°C injector, 200°C detector, 300°C gas flows: column, 3.7 mL.min ⁻¹ hydrogen (35 kPa head pressure) make up, 80 mL.min ⁻¹ nitrogen injection volume: 1.0 µL split ratio: 40:1 column: SPB-5, 1.0-µm film, 15 m × 0.32-mm i.d. fused silica (Supelco, Inc.) retention times of derivatives: o-Toluidine, 4.0 min

Tableau 75: o-toluidine - Données de validation de la méthode n°4

Méthode n° 4 : Prélèvement actif sur filtre imprégné d'acide sulfurique, désorption solvant + dérivation - analyse GC/ECD		OSHA 73
Domaine de validation		4,49-17,99 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		99,30%
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		Volume de claquage non déterminé. Pas de claquage observé à 17,99 mg.m ⁻³ pendant 100min (soit une capacité d'environ 1,8 mg)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		vérifiée sur la gamme
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		échantillons stables 15 jours à 0°C (taux de récupération = 89,9%), et 15 jours à température ambiante taux de récupération = 88,4%)
Conditions environnementales		essais réalisés à température ambiante (23.5°C) et humidité relative de 79% hR
Sélectivité / Interférences		pas d'interference mentionnée. Tout composé réagissant avec l'acide sulfurique constitue une interférence, de même que tout composé ayant le même temps de rétention que le dérivé HFAA.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	overall procedure precision = 10,9% (élargie, intervalle de confiance à 95%)
	Limite de détection	0,97 µg.m ⁻³
	Limite de quantification	0,97 µg.m ⁻³
Informations complémentaires		-

Annexe 6 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure du 1,2-époxyéthane dans l'air des lieux de travail

Annexe 6.1 : 1,2-époxyéthane - Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC/FID

Tableau 76 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 1

Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC/FID		ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	DFG ZH-1-120-27E-1B (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz		
Actif / passif		actif		
Prélèvement	Système de prélèvement	typiquement charbon actif 100/50 mais éléments spécifique selon l'espèce en annexe (précision "Charbon JXC Columbia" pour oxyde d'éthylène)	Adsorbant charbon actif 100/50	Charbon actif 700/400
	Débit	< 200 mL.min ⁻¹	non précisé	3 L.h ⁻¹ max avec 10 L max pour 1g de charbon actif
	Volume	variable typiquement 1 à 10 L "un tube standard peut ne pas avoir une capacité suffisante pour échantillonner pendant 8 h complètes"	10L sans justification supplémentaire (§ 14)	10 L max
	Durée	8 h ou moins selon les COV (fonction du volume de claquage)	pas de donnée précise mais préconisation "pour les COV les plus volatils, un tube standard peut ne pas avoir la capacité d'échantillonner sur une période complète de 8h"	non précisé
	Préparation échantillon	Désorption 1mL CS ₂ , 30 min + agitation	Désorption 1mL CS ₂ , 30 min + agitation	Désorption 2 mL CS ₂ , 15 min avec agitation occasionnelle
Analyse	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID ou autre détecteur sélectif ou MS	GC/FID
	Paramètres analytiques	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-2 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 50 °C.min ⁻¹	BP1/BP10, 50m, 0,22 mm id, 0,5-1 µm film Injection 1-5 µL Helium 0,7-0,8 mL.min ⁻¹ 50 à 200 °C @ 5 °C/.min ⁻¹	Injection 1 µL Injecteur 150 °C Azote 50 mL.min ⁻¹ Porapak P, 2m, 3mm isotherme à 120°C, Détecteur : 150 °C

Tableau 77: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 1

Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC/FID		ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	DFG ZH-1-120-27E-1B (1994)
Domaine de validation		Applicabilité = 1 -1000 mg.m ⁻³ @ 10L	Applicabilité = 1 -1000 mg.m ⁻³ @ 10L	gamme d'étalonnage précisée
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		non renseigné	non renseigné	non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable		
Rétrodiffusion		Non applicable		
Capacité / Volume de claquage		non renseigné	non renseigné	10 L max pour 1g de charbon actif (méthode spécifique oxyde d'éthylène)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseigné	non renseigné	non renseigné
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Réfrigération si analyse après 8 h utilisation de neige carbonique ou congélateur pour les COV très volatils	Réfrigération si analyse après 8 h	tubes scellés avec bouchons peuvent être conservés à T° ambiante pendant 1 jour néanmoins, recommandation de les stocker à froid
Conditions environnementales		T, HR, conc et débit affectent volume de claquage	HR : effet sur le prélèvement (charbon actif)	non renseigné
Sélectivité / Interférences		Concentration et autres contaminants affectent volume de claquage --> utilisation tube de garde ou diminution volume/durée d'échantillonnage COV avec même temps de rétention --> optimiser GC	non renseigné	optimisation GC nécessaire (colonne remplie!)
Spéciation		Oui		
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	non renseigné	non renseigné	Pour 10mL.m ⁻³ soit 18 mg.m ⁻³ , CV = 6% pour n = 10

Méthode 1 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption solvant, analyse GC/FID		ISO 16200-1 (2001)	HSE MDHS 96 (2000)	DFG ZH-1-120-27E-1B (1994)
	Limite de détection	non renseigné	non renseigné	non renseigné
	Limite de quantification	non renseigné	non renseigné	10 µL/m ³ (ppm) soit 0,9 mg.m ⁻³ @ 10 L, désorption de 2 mL et injection de 1 µL LQ absolue = 4,5ng
Informations complémentaires		granulométrie de 0,35 mm à 0,85 mm recommandée CA chauffé en atmosphère inerte à 600°C pendant 1h avant de remplir les tubes pas de renvoi vers NIOSH renvoi vers la méthode HSE MDHS 26	renvoi vers HSE MDHS 26, notamment pour l'échantillonnage et des données d'analyses spécifiques. MAIS le protocole HSE MDHS 26 a été remplacé par le protocole HSE MDHS 96 et il n'est plus disponible sur le site du HSE.	

Annexe 6.2 : 1,2-époxyéthane - Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption solvant / Analyse par head space GC/FID ou MS

Tableau 78 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 2

Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption solvant / Analyse par head space GC/FID ou MS		ZH 1/120.27E-1A (1985)	BGI 505-27-04 (2006)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	gaz
Prélèvement	Actif / passif	actif	actif
	Système de prélèvement	Charbon actif (700/400 mg)	Charbon actif (400/200 mg)
	Débit	3 L.min ⁻¹ max	25 mL.min ⁻¹
	Volume	10 L pour 1 g de CA	6 L max
	Durée	Environ 3 h	4h
Analyse	Préparation échantillon	1mL de Diméthylphtalate (ou chlorobenzène) 70°C pendant 30 min	Désorption 5 mL N,N-Dimethyl Acetamide/eau (env. 20% d'eau en volume) Headspace flacon 10 mL @ 90°C 10 min 750rpm
	Technique d'analyse	Headspace GC/FID	Headspace GC/MS + SIM
	Paramètres analytiques	Injection 1 mL @ 70 °C, 30 min Etalon interne DMP Azote 2 mL.min ⁻¹ Colonne Carbowax 20M, 50m, 0,3 mm	Injection 500 µL 150 °C, split 5:1 Helium 1,4 mL.min ⁻¹ Colonne DB-624, 30m, 0,25 mm, 1,4 µm 40 °C 1 min puis 15°C.min ⁻¹ jq'à 85 °C puis 80°C.min ⁻¹ jq'à 200°C 2 min

Tableau 79: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 2

Méthode 2 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption solvant / Analyse par head space GC/FID ou MS		ZH 1/120.27E-1A (1985)	BGI 505-27-04 (2006)
Domaine de validation		14,6 à 60,4 mg.m ⁻³ (10 L)	0,17 - 3,4 mg.m ⁻³ pour 6L d'air prélevé
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		> 90% sur la gamme 8 et 33 mL/m ³ (soit 14,6 à 60,4 mg.m ⁻³)	Tubes dopés 107% @ 0,17 mg.m ⁻³ 103% @ 1,7 mg.m ⁻³ 105% @ 3, mg.m ⁻³
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non applicable	Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non applicable	Non applicable
Rétrodiffusion		Non applicable	Non applicable
Capacité / Volume de claquage		10L max pour 1g de charbon actif (méthode spécifique oxyde éthylène)	Pas de claquage observé à 6,8 L (3,4 mg.m ⁻³ à 28,3 mL.min ⁻¹ pendant 4 h)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		non renseignée	non renseignée
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		stockage possible des tubes 1 semaine à température ambiante (mais de préférence réfrigérés). Pas de taux de récupération, ni essais rapportés.	21 jours à T ambiante
Conditions environnementales		non renseignée	non renseignée
Sélectivité / Interférences		sélectivité colonne GC + back-flush device	optimisation GC nécessaire
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	déviations standard de 5,4% pour des C° comprise entre 8 et 33 mL.m ⁻³ (soit 14,6 à 60,4 mg.m ⁻³) intervalle de confiance d'environ 10% (n=30, =95%) prise en compte d'une erreur de mesure du GC de 3%.	CV 3,5% @ 0,17 mg.m ⁻³ (6 tubes dopés) CV 1,7% @ 1,7 mg.m ⁻³ CV 2,1% @ 3,4 mg.m ⁻³ CV moyen = 2,2% sur la plage 0,17 à 3,4 mg.m ⁻³
	Limite de détection	non renseignée	non renseignée
	Limite de quantification	0,5mL/m ³ (ppm) soit 0,9 mg.m ⁻³ @ 10 L	0,055 mg.m ⁻³ @ 6 L (soit 0,33 µg/tube) 5mL d'échantillon, 0,5mL injecté Méthode des blancs
Informations complémentaires		utilisation possible d'eau à la place de DMP GC sans back-flush device : potentiels pics interférents ou fluctuation de la ligne de base	

Annexe 6.3 : 1,2-époxyéthane - Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID

Tableau 80 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 3

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz				
Prélèvement	Actif / passif	actif				
	Système de prélèvement	Amberlite XAD-4, 60-80 mesh 450 mg	Amberlite XAD-4, 60-80 mesh 450mg Tenax TA, 60-80 mesh	Méthode générique avec 3 adsorbants possibles (Tenax TA, Carbopack X et Chromosorb 106) ==> dans Tableau 3 données spécifiques pour oxyde d'éthylène pour Volume de rétention sur Chromosorb 106 (300mg)	Méthode générique avec différents adsorbants possibles § 6,1 "Tubes contenant entre 200mg et 1000mg d'adsorbant suivant la densité de l'adsorbant"... "généralement tubes en acier inoxydable de 6,3mm (1/4pouce) de diamètre extérieur, de 5 mm de diamètre intérieur et de 90mm de longueur" ==> dans Tableau 1 données spécifiques pour oxyde d'éthylène pour Volume de rétention sur Chromosorb 106 (300 mg polystyrène) ==> Rq : pour SSV inférieur au volume recommandé de 1L, le Carboxen 569 est préféré	Tubes d'adsorption en acier inoxydable (6,3 mm x 90 mm, diamètre intérieur 5 mm) remplis de 300 mg de Chromosorb 106 (60 - 80 mesh), qui est fixé entre deux écrans métalliques
	Débit	5 mL.min ⁻¹	1 - 10 mL.min ⁻¹	recommandé : 50-100 mL.min ⁻¹	pas de recommandation précise et très dépendant de l'adsorbant 5 mL.min ⁻¹ jusqu'à 500 mL.min ⁻¹ .	recommandé : 5 mL.min ⁻¹
	Volume	à 20°C, volume d'air max = 500mL volume recommandé : 200	500 mL à 20°C (2/3 du volume de claquage non dépassé)	Volume d'échantillonnage typique : de 1 à 10 L	§ 9 : "Volume d'air recommandé est compris entre 1 et 10L	§ 2: il est précisé que "À un débit de 5 ml / min, la durée d'échantillonnage

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
		mL pour de T° > 30°C			S'assurer que le volume de claquage n'est pas dépassé : afin de garantir une marge de sécurité suffisante, on définit le volume d'échantillonnage sécurisé (SSV = 70% du volume de claquage ou 50% du volume de rétention)	recommandée est de 40 minutes, ce qui correspond à un volume d'air échantillon de 200 ml. Les paramètres importants pour la détermination de la concentration (volume d'air de l'échantillon, température, pression atmosphérique et humidité relative) sont enregistrés dans un protocole d'échantillonnage.
	Durée	Pour un V = 200mL et D = 5 mL.min ⁻¹ ==> 40 minutes	à ajuster	de l'ordre de quelques minutes (gamme 0,1-100 mg.m ⁻³) jusque 8h (bas débit, gamme 0,1-10 mg.m ⁻³)	pas de recommandation précise	40 minutes
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique : 100 °C pdt 5 min @ 45 mL.min ⁻¹ Helium Piège : Tenax TA (60 à 80 mesh), de -30 °C à 300 °C	Désorption thermique à 100 °C @ 45 mL.min ⁻¹ Helium pdt 5 min Piège : 40 mg de Tenax TA (60-80 mesh), de -30 °C à 300 °C	Désorption thermique entre 200 et 320°C selon l'adsorbant 20 - 50 mL.min ⁻¹ @ 3-10 min Helium Piège secondaire +10/-10°C jusqu'à 250 à 300 °C	§ 7 "Le temps de conditionnement est de 10min avec un débit de gaz vecteur de 100mL.min ⁻¹ § 15 "Contrôle de la qualité : niveaux à blanc spécifiés pour certains COV, rien de spécifique pour oxyde d'éthylène Désorption thermique à 100 °C spécifique pour oxyde d'éthylène (Tableau 1)	Avant utilisation, les tubes à adsorption remplis de Chromosorb 106 sont chauffés dans le désorbeur thermique à 120 °C pendant 10 minutes et testés pour déterminer les valeurs à blanc
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID ou GC/MS	GC/FID ou GC/MS	GC/FID
	Paramètres analytiques	Colonne Poraplot Q, 27.5m, 0.32 mm Split 10 mL.min ⁻¹ Isotherme 100 °C	Colonne Poraplot Q, 25m, 0.32 mm Split 10 mL.min ⁻¹ Isotherme 150 °C	Injection avec split à optimiser Colonne typique : PDMS 50m, 0,25 mm, fim de 0,5 à 1 µm Prog T° typique : 50 °C, puis 5 °C.min ⁻¹ jusqu'à 250 °C	§10.2 : Conditions de désorption indiquées avec gamme de T° de désorption, gamme de durée de désorption, gamme de débit de désorption, T° du piège basse, T° du piège haute,.... GC colonne capillaire et	§ 3,1 : désorption à 120°C pendant 10 minutes vers un piège rempli de 20mg de Tenax TA (60-80 mesh) maintenu à -30°C. Puis chauffage du piège à 280°C à une vitesse de 40°C/sec pendant 1 minute

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID	BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
				<p>détecteur FID ou PID ou MS..."</p> <p>Désorption thermique de 250 °C à 325 °C</p> <p>30 - 50 mL.min⁻¹ Helium @ 5-15 min</p> <p>Piège secondaire +20/-180°C jusqu'à 120 °C, chauffage jusque 250°C à 350°C</p> <p>Injection avec split : à adapter en fonction de la concentration attendue</p> <p>Note 2 (§ 10,2) : Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm</p> <p>50 °C 10 min, puis 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 250 °C</p>	<p>GC colonne capillaire Porabond U :25m, 0,53 mm de diamètre et épaisseur de film de 20µm.</p> <p>programmation de T° colonne : 40 °C pdt 2 min, puis 5 °C.min⁻¹ jusqu'à 170°C</p> <p>Détecteur FID</p>

Tableau 81: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 3

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID	BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
Domaine de validation	concentrations préparées pour étalonnage : 0,5 - 12 mg.m ⁻³	concentrations préparées pour étalonnage : 0,5 - 12 mg.m ⁻³	applicabilité : 0,1 - 10 mg.m ⁻³ pour durée d'échantillonnage de 2h avec bas débit	Domaine d'applicabilité : 0,0005 - 100 mg.m ⁻³	Domaine de travail (en page 7, dans le résumé de la méthode) : 0,015 - 3,27 mg.m ⁻³ pour un échantillonnage au travers 2 tubes remplis avec 300mg de Chromosorb 106 placés en série En § 1.3: Concentrations générées entre 0,003 et 3,27 mg.m ⁻³ En § 5 (Précision) : caractéristiques de précision de la méthode pour des concentrations de 0,04 à 1,95 mg.m ⁻³ pour un volume prélevé de 200 mL à un débit de 25 mL.min ⁻¹
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné pour ce composé spécifiquement	Taux de récupération compris entre 112 et 97,1% pour 5 niveaux de concentration testés entre 0,04 à 1,95 mg.m ⁻³
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable				
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable				
Rétrodiffusion	Non applicable				
Capacité / Volume de claquage	pas de claquage lors de l'échantillonnage même pour des niveaux d'humidité élevés (>90% RH)	non précisé mais les 2/3 du volume de claquage non dépassé pour 500 mL à 20°C pour 450 mg XAD-4	Pour Tubes 300mg Chromosorb 106 à 20°C : Volume rétention = 0,84 L, SSV = 0,43 L (Soit volume	Pour Tubes 300mg Chromosorb 106 à 20°C : Volume rétention = 0,84 L, SSV = 0,42 L	§ 5.2 : deux séries d'expériences ont été conduites : -un gaz d'essai d'une

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID	BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
			inférieur au volume recommandé de 2,5L)	Rq : pour SSV inférieur au volume recommandé de 1L, le Carboxen 569 est préféré Volume de rétention= 140L et SSV = 70L pour 500mg de Carboxen 569 à 20 °C	concentration de 1,0 mg/m ³ et d'une humidité relative de 50 % ± 5 % a été préparé et des volumes d'échantillon de 100 à 500 ml ont été aspirés à une température ambiante de 21 °C ± 2 °C par trois tubes d'adsorption disposés en série puis analysés immédiatement. Ont été retrouvés : 2% de 1,2-époxyéthane sur 2ème tube lors de l'essai avec des prélèvements de 200 mL d'air, et 6% sur le 3ème tube lors des essais avec prélèvement de 500 mL d'air. - 10 ml du gaz de test non dilué (masse constante de 212 ng échantillonnée) ont été aspirés sur trois tubes d'adsorption disposés en série, puis des volumes d'air de 100 à 500 ml ont été échantillonnés à une humidité relative de 50 % ± 5 % à une température ambiante de 21 °C ± 2 °C. L'analyse a été effectuée immédiatement après le prélèvement. Les teneurs de 1,2-époxyéthane retrouvées sur les différents tubes sont les suivantes : 28% sur le 2ème tube pour l'essai 210 mL, 9% sur le 3ème tube pour l'essai avec 410 mL.

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID	BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
					Lors des essais visant à déterminer le volume de claquage du lot de Chromosorb 106 utilisé, il a été constaté qu'en présence de pics de concentration au début de l'échantillonnage, l'oxyde d'éthylène était déjà détectable à un volume compris entre 100 et 200 ml sur le second des tubes disposés en série. Si la concentration d'oxyde d'éthylène est approximativement constante, moins de 5 % de la masse totale se trouve sur le tube en aval à un volume d'air de 200 ml. Par conséquent, il faut utiliser deux tubes d'adsorption en série et collecter au maximum 200mL d'air
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	0,1 à 20 mg.m ⁻³	0,1 à 20 mg.m ⁻³	non renseignée : pas de donnée spécifique à oxyde d'éthylène	non renseignée	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	essais de conservation réalisés jusque 2 semaines avec des taux de récupération de 100% après 1 semaine et 88% après 2 semaines	dans une gamme 20 à 25 °C : pas de perte des tubes 1 jour après échantillonnage (déterminé à partir de test à RH = 50% et à une concentration de 2,1 mg.m ⁻³)	non renseigné de manière spécifique § 51 : si bouchage de manière sécurisée, les tubes d'échantillonnage peuvent être conservés à T° ambiante avant analyse §113 : Précaution concernant la conservation au réfrigérateur : l'étanchéité peut être mauvaise suite à	non renseigné de manière spécifique	Durée de stockage testée sous 2 conditions : - Dopage de 6 tubes avec un gaz de test à une concentration de 0,12 mg.m ⁻³ et d'humidité relative de 50% ± 5%, - Dopage à une température ambiante de 21 °C ± 2 °C en utilisant un gaz d'essai à une

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID	BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
			des contractions thermiques		concentration 1,2 mg.m ⁻³ et une humidité relative de 50% ± 5%. ==> Durée de 1 semaine avec conservation à T° ambiante Après 1 semaine de stockage à température ambiante, les taux moyens de récupération étaient respectivement de 105 % et 94 %.
Conditions environnementales	non renseigné	influence forte de la RH pour l'oxyde d'éthylène	donnée générique concernant le volume de prélèvement sécurisé (SSV) ==> réduire le SSV d'un facteur 2 si échantillonnage à forte humidité.	Si échantillonnage à un niveau élevé d'humidité, réduire le SSV par un facteur 2 pour les polymères poreux et d'un facteur 10 pour les adsorbants carbonés Volume de claquage varie en fonction de la T° (diminution d'un facteur 2 pour chaque augmentation de T° de 10°C)	Il est mentionné qu'une humidité relative de 50% n'a pas d'influence. Le protocole mentionne également que le volume de claquage des polymères poreux tels que le Chromosorb 106 diminue d'un facteur 2 si la température d'échantillonnage augmente de 10 ° C, et qu'il convient de tenir compte de cette information lors de l'échantillonnage.
Sélectivité / Interférences	non renseigné. Si interfèrent alors sélectionner une autre colonne	non renseigné ("à vérifier")	COV avec même temps de rétention --> choix de colonne chromato et paramétrage analytique approprié	COV avec même temps de rétention --> réduction des interférences par sélection des colonnes chromato et avec conditionnement strict des tubes à adsorption et du système d'analyse	Conditions analytiques détaillées § 5.5 : la sélectivité dépend principalement de la colonne de séparation utilisée. En pratique, la colonne spécifiée a fait ses preuves. La détermination peut être perturbée par des substances ayant le même temps de rétention.

Méthode 3 : Prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption thermique, analyse GC/FID		BGI-505-27-05 (2006)	ZH-1-120-27E-3 (1994)	HSE MDHS 104 /method 1 (2016)	NF EN ISO 16017-1 (2000)	DGUV Information 213-527 Ethylenoxid – 06 – GC (2017)
Spéciation		non renseigné	non renseigné	oui	oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Tests à 40-60% HR CV 4,4% @ 0,56 mg.m ⁻³ CV 0,9% @ 2,1 mg.m ⁻³ CV 2,8% @ 3,2 mg.m ⁻³ CV 1,34% @ 12 mg.m ⁻³	Tests à 40-60% HR CV 4,39% @ 0,56 mg.m ⁻³ CV 0,94% @ 2,1 mg.m ⁻³ CV 1,34% @ 12 mg.m ⁻³	données disponible pour un certain nombre de COV avec utilisation de tubes Tenax TA mais rien concernant spécifiquement l'oxyde d'éthylène	non renseigné spécifiquement pour oxyde d'éthylène	§ 5.6 : les incertitudes de mesure élargies sur toute la plage de mesure (0,04 à 1,95 mg.m ⁻³ pour 200 mL d'air prélevé) sont de 24 à 27 %.
	Limite de détection	non renseigné	non renseignée	non renseignée (uniquement méthode de calcul présentée)	non renseigné spécifiquement pour oxyde d'éthylène	non renseignée
	Limite de quantification	20 ng/tube 0,04 mg.m ⁻³ @ 500 mL OU 0,1 mg.m ⁻³ @ 200 mL	LQ absolue : 20 ng sur tube LQ relative : 0,1 mg.m ⁻³ @ 200 mL d'air échantillonné	non renseignée (uniquement méthode de calcul présentée)	non renseignée	la limite de quantification a été déterminée à 3ng de 1,2-époxyéthane, soit 0,015 mg/m ³ pour 200 ml de volume d'air échantillonné
Informations complémentaires		Conditionnement des tubes sous flux de gaz inerte à 150°C (15 minutes)	Conditionnement des tubes sous flux d'hélium plusieurs fois à 150°C (15 minutes)	Cite plusieurs fois la ISO 16017-1. Contient méthodes 2 (Passif/TD/GC-MS) et 3 (Actif/solvant), mais très peu de données spécifiques oxyde d'éthylène	Protocole générique, peu d'informations disponibles de manière spécifique	

Annexe 6.4 : 1,2-époxyéthane - Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption/dérivatisation HBr / Analyse par GC/ECD

Tableau 82 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 4

Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption/dérivatisation HBr / Analyse par GC/ECD		ZH 1/120.27E-2 (1994)	DFG ethylene oxide method 1 (1993)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		gaz	
Prélèvement	Actif / passif	actif	
	Système de prélèvement	Tube charbon actif 700/400	Tube charbon actif 400/200
	Débit	max 2,4 L.h ⁻¹	max 2,4 L.h ⁻¹
	Volume	12 L max	12 L max
	Durée	5 h	5 h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 5 mL Toluène/CS2 99/1 pdt 1 h Réaction à l'acide hydrobromique pour former du bromopropanol (30 µL HBr dans 2 mL éluant, pdt 30 min) Rajout de KCO3 pour neutraliser HBr libre Dosage du 2-Bromopropanol	Désorption 5 mL Toluène/CS2 99/1 pdt 1 h Réaction à l'acide hydrobromique pour former du bromopropanol (30 µL HBr dans 2 mL éluant, pdt 30 min) Rajout de KCO3 pour neutraliser HBr libre Dosage du 2-Bromopropanol
	Technique d'analyse	GC/ECD	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Colonne polaire FFAP 25m 0,25 mm 1 µm Injection 1 µL @ 210 °C splitless Helium 80 °C puis 10°C.min ⁻¹ jq'à 180 °C 5 min	Colonne polaire FFAP 25m 0,25 mm 1 µm Injection 1 µL @ 210 °C splitless Helium 80 °C puis 10°C.min ⁻¹ jq'à 180 °C 5 min

Tableau 83: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 4

Méthode 4 : Prélèvement actif sur tube adsorbant / Désorption/dérivatisation HBr / Analyse par GC/ECD	ZH 1/120.27E-2 (1994)	DFG ethylene oxide method 1 (1993)
Domaine de validation	0,1 - 5,2 mg.m ⁻³ @ 12 L	-0,2 à 5 mg.m ⁻³ @ 5 h à 2,4 L.h ⁻¹ (12 L)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	>95% à 12 L et 2,4 L.h ⁻¹ sur la gamme 0,1 - 5,2 mg.m ⁻³	>95% à 12 L et 2,4 L.h ⁻¹ sur la gamme 0,2 - 5 mg.m ⁻³
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable	Non applicable
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable	Non applicable
Rétrodiffusion	Non applicable	Non applicable
Capacité / Volume de claquage	non renseigné	non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité non renseigné La réaction avec HBr forme 2 isomères du bromopropanol qui peuvent ou non être séparés selon les colonnes. La somme des 2 isomères doit être prise en compte.	Linéarité non renseigné La réaction avec HBr forme 2 isomères du bromopropanol qui peuvent ou non être séparés selon les colonnes. La somme des 2 isomères doit être prise en compte.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Analyse à réaliser immédiatement après le prélèvement.	non renseigné
Conditions environnementales	non renseigné	non renseigné
Sélectivité / Interférences	sélectivité accrue du fait de la dérivation de l'oxyde d'éthylène et l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons.	dans les conditions du protocole (échantillonnage, calibration, analyse), il n'est pas attendu d'interférence.
Spéciation	Oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	6 tubes dopés/niveau : CV 6-12% @ 0,3-5,25 mg.m ⁻³ (12L)
	Limite de détection	non renseigné
	Limite de quantification	0,05mL/m ³ (ppm), 0,1 mg.m ⁻³ @ 12 L Désorption de 5mL et injection de 1µL LQ absolue = 0,25ng
Informations complémentaires		

Annexe 6.5 : 1,2-époxyéthane - Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/FID-ECD

Tableau 84 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 5

Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/FID-ECD		OSHA 1010 (2007)	MétoPol M-55 (2002)	MétoPol M-58 (2002)	NF X43-267 (2014)	MétoPol M-59 (2002)	MétoPol M-60 (2002)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz					
Actif / passif		Actif					
Prélèvement	Système de prélèvement	Anasorb 747 imprégné de HBr (100mg/50mg)	CA imprégné de HBr 900mg/300mg	CA imprégné de HBr 900mg/300mg	CA imprégné de HBr OU Carboxen 564 imprégné HBr Aucune précision concernant la masse d'adsorbant	Carboxen 564 imprégné HBr (400/200 mg)	Carboxen 564 imprégné HBr (400/200 mg)
	Débit	50 mL.min ⁻¹	de 0,5 à 2 L.min ⁻¹	de 0,5 à 2 L.min ⁻¹	non renseigné	de 0,02 à 0,1 L.min ⁻¹	de 0,02 à 0,1 L.min ⁻¹
	Volume	12L	Non précisé	Non précisé	non renseigné	Non précisé	Non précisé
	Durée	4h	max : 8h	max : 8h	non renseigné	max : 8h	max : 8h
	Préparation échantillon	Désorption solvant : 1:1 (v/v) solution acétonitrile/toluène (utilisation de 0,075 µL.mL ⁻¹ de 1-bromo-4-fluorobenzène comme standard interne)	Désorption solvant :10mL d'éthanol	Désorption solvant :10mL d'éthanol	Désorption solvant : selon les adsorbants : éthanol pour Carboxen 564 méthanol OU méthanol/CH ₂ Cl ₂ (90/10) pour CA	Désorption solvant :10mL d'éthanol	Désorption solvant :10mL d'éthanol
Analyse	Technique d'analyse	GC/ECD	GC/FID	GC/ECD	GC/FID ou GC/MS ou GC/ECD	GC/FID	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Restek Rtx-Volatiles (ou équivalent), 30m, 0,25mm, 1µm d'épaisseur débit constant : 1,2 mL.min ⁻¹ Programmation T° : 70°C (6,5 min), 5°C.min ⁻¹ jusque 105°C, 35°C.min ⁻¹ jusque 250°C (1min)	Colonne polaire (Poly Ethylene Glycol), 50m, 0,25mm, 0,2µm d'épaisseur de film (P Wax 57 CB) Injection 1 µL @ 220 °C Colonne : programmation de T° Détecteur FID à 250°C	Colonne polaire (CP-Wax 57CB), 50m, 0,25mm, 0,2µm d'épaisseur de film Injection 2 µL @ 250 °C Colonne isotherme à 120°C Détecteur ECD à 280°C	PEG	Colonne polaire	Colonne polaire (Poly Ethylène Glycol), 50m, 0,25mm, 0,2µm d'épaisseur de film Injection 2 µL @ 250 °C Colonne isotherme à 120°C Détecteur ECD à 280°C

Tableau 85: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 5

Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/FID-ECD	OSHA 1010 (2007)	MétroPol M-55 (2002)	MétroPol M-58 (2002)	NF X43-267 (2014)	MétroPol M-59 (2002)	MétroPol M-60 (2002)
Domaine de validation	valeur cible de 1 ppm soit 1,8 mg.m ⁻³ éléments de validation sur la gamme 0,1 à 2 fois la valeur cible	applicabilité : 0,05mg à 2,5mg sur le dispositif	applicabilité : 0,14µg à 2,5mg sur le dispositif	non renseigné	applicabilité : 0,05mg à 2,5mg sur le dispositif	applicabilité : 14µg à 2,5mg sur le dispositif Méthode validée de 0,01 mg.m ⁻³ à 50 mg.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	testé sur 5 points (de 0,001mg à 0,323mg) : comprise entre 93,5 et 98,5	non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable					
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable					
Rétrodiffusion	Non applicable					
Capacité / Volume de claquage	essais réalisés à 1,98ppm (3,57 mg.m ⁻³), RH=81%, T°=22°C, débit de 50 mL.min ⁻¹ => pas de claquage observé pour des durées de 8 et 10h	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité testée entre 2,1 µg/éch et 42,1 µg/éch, soit entre 0,1 et 2 fois la valeur cible pour le volume d'air recommandé		Réponse du détecteur linéaire dans l'intervalle 0 – 25 µg.mL ⁻¹ (au-delà, saturation du détecteur) Etalonnage externe avec une gamme 0-0,1-1-10-20 µg.mL ⁻¹	non renseigné	Etalonnage interne	Réponse du détecteur linéaire dans l'intervalle 0 - 25 µg.mL ⁻¹ (au-delà, saturation du détecteur)
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	essais de conservation à T° ambiante et avec des échantillonnages à faible humidité (RH =	Durée de conservation testée et valide pour les prélèvements : 15 jours Conservation au	Durée de conservation testée et valide pour les prélèvements : 15 jours Conservation au	non renseigné	Durée de conservation testée et valide pour les prélèvements : 15 jours Conservation au	Durée de conservation testée et valide pour les prélèvements : 15 jours Conservation au

Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/FID-ECD		OSHA 1010 (2007)	MétoPol M-55 (2002)	MétoPol M-58 (2002)	NF X43-267 (2014)	MétoPol M-59 (2002)	MétoPol M-60 (2002)
		13%) pour des durées jusque 17 jours Dopage de 2 ppm, 20°C, >95 après 10 jours, >89% après 14 jours et >84% après 17 jours	réfrigérateur à 4°C	réfrigérateur à 4°C		réfrigérateur à 4°C	réfrigérateur à 4°C
Conditions environnementales		Volume de claquage déterminé à RH=81%, T°=22°C, et à RH = 20%	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné
Sélectivité / Interférences		Test mis en œuvre permettant de conclure que l'éthylène (gazeux) ne forme pas un produit de réaction avec HBr qui interfère avec l'analyse de l'oxyde d'éthylène	2-Bromoéthanol qui est analysé	2-Bromoéthanol qui est analysé	non renseigné	2-Bromoéthanol qui est analysé	2-Bromoéthanol qui est analysé
Spéciation		oui	oui	oui	non renseigné	oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	précision sur la procédure globale est de $\pm 10,4\%$ pour une durée de stockage de 17 jour à basse température (4°C)	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné
	Limite de détection	LD analytique (DLAP) : 0,096pg/éch. soit 0,008 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le volume d'air recommandé LD de toute la procédure (DLOP) : 9,5ng/éch., soit 0,79 $\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ pour le volume d'air recommandé	non renseigné	non renseigné	non renseigné	non renseigné	0,01 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$

Méthode 5 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/FID-ECD		OSHA 1010 (2007)	MétoPol M-55 (2002)	MétoPol M-58 (2002)	NF X43-267 (2014)	MétoPol M-59 (2002)	MétoPol M-60 (2002)
		RQL : "Reliable quantification limit" (plus petite quantité qui peut être quantifié avec les exigences recouvrement de 75% à 125% : 31,7ng/éch., soit 2,64 µg.m ⁻³ pour le volume d'air recommandé					
	Limite de quantification	1,5ppb (2,6µg/m ³)	50µg sur le dispositif	0,14µg sur le dispositif	non renseigné	non renseigné	0,04 µg.mL ⁻¹
Informations complémentaires		Concentration cible = 1ppm soit 1,8 mg.m ⁻³	Aucune précision en termes de validation ("partielle" ou "complète") de la méthode	Validation "partielle" pour le détecteur ECD, la validation complète a été réalisée en FID.	Renvoi à une norme spécifique NF-X 43-253 (annulée en 2008)	Validation "partielle"	Validation "partielle" De nombreux éléments concernant le choix de solvant de désorption

Annexe 6.6 : 1,2-époxyéthane - Méthode 6 : : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, dérivation HFBI, analyse GC/ECD

Tableau 86 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 6

Méthode 6 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, dérivation HFBI, analyse GC/ECD		OSHA 50 (1985)	NIOSH 1614 (1994)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	CA imprégné de HBr 100mg/50mg	CA imprégné de HBr 100mg/50mg
	Débit	0,1 L.min ⁻¹	0,05-0,15 L.min ⁻¹
	Volume	24L	1-24L
	Durée	4	10min à 8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 1mL Diméthylformamide Dérivation : aliquot de 10µL + 1 mL isoocane + 20µL HFBI puis 1 mL d'eau ultra pure	Désorption diméthylformamide (1mL, 5 min) Dérivation : aliquot de 20µL + 2 mL 2% HFBI dans isoocane puis 2 mL d'eau ultra pure
	Technique d'analyse	GC/ECD	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Colonne Poraplot Q 25m, 0,32 mm Split 10 mL.min ⁻¹ Isotherme 150 °C	Colonne Chromosorb WHP Injection 1 µL @ 210 °C 100°C 5% CH4 in Ar, 25 mL.min ⁻¹

Tableau 87: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 6

Méthode 6 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, dérivation HFBI, analyse GC/ECD	OSHA 50 (1985)	NIOSH 1614 (1994)
Domaine de validation	0,75 à 3,2 mg.m ⁻³ (24 L)	applicabilité : 0,08 - 8,3 mg.m ⁻³ pour un volume d'air de 24L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	93,3% d'oxyde d'éthylène (99,8% en 2-bromoéthanol) sur le domaine de validation (dopage avec oxyde d'éthylène ou avec 2-bromoéthanol).	88-100% pour des prélèvements de 15 à 30min, pour une concentration cible de 5ppm, 80%HR, T° ambiante à 0,1 L.min ⁻¹
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable	
Rétrodiffusion	Non applicable	
Capacité / Volume de claquage	essais réalisés à 16ppm, RH=70%, T°=ambiante, , débit de 0,15 L.min ⁻¹ Volume de claquage = 39 L	essais réalisés à 16ppm, RH=70-80%, T°=ambiante, 4h d'échantillonnage, débit de 0,15 L.min ⁻¹ Volume de claquage = 39 L
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Linéarité testée entre 17,89 µg/éch et 71,03 µg/éch, soit entre 0,75 et 2,96 mg.m ⁻³ (24L)	-
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	essais de conservation à T° ambiante et à 5°C pour des durées jusqu'à 17 jours Dopage de 2 ppm, 80%HR, T° ambiante, 2h à 0,1 L.min ⁻¹ >90% à T° ambiante et à 5°C (88,9% à température ambiante, 97% à température réfrigérée)	90% à 25°C à l'abri de la lumière pour 17 jours de stockage
Conditions environnementales	essai de claquage réalisés en atmosphère contrôlée : 70%HR, T° ambiante Essai de conservation : dopage réalisés avec HR = 80%, et T° ambiante.	Pas d'impact à fort taux d'humidité pour des nvx compris entre 0,1 et 16ppm à T° ambiante pdt au minimum 15 jours
Sélectivité / Interférences	pas d'interférences majeures identifiées au cours de la validation. Le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, le 2-chloroéthanol, l'éthylène glycol et le n-butanol (formant des esters avec le HFBI), ne constituent pas des interférences. Si une interférence était identifiée : optimisation des conditions chromatographiques. Une confirmation du dérivé par GC/MS peut être effectuée.	2-Bromoéthanol. Pas d'autres interférences significatives ont été recensées.

Méthode 6 : Prélèvement actif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, dérivation HFBI, analyse GC/ECD		OSHA 50 (1985)	NIOSH 1614 (1994)
Spéciation		oui	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	fidélité élargie sur la procédure globale (overall procedure precision) est de $\pm 13\%$ pour une durée de stockage de 17 jours (intervalle de confiance à 95%, incluse également une erreur de 5% pour les erreurs d'échantillonnage).	Précision de la réponse chromatographique sur des étalons dans la gamme 18-71 μg = 0,028 Fidélité globale (overall precision) = 0,062 Biais (bias) = -6,9% exactitude (accuracy) = $\pm 19\%$
	Limite de détection	LD analytique : 0,29pg pour le volume d'air recommandé LD de toute la procédure : 0,14 μg soit 3ppb, soit 5,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$	1 μg par échantillon
	Limite de quantification	0,14 $\mu\text{g}/\text{tube}$ (3ppb, 5,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$) (24L) ("Reliable quantification limit" (plus petite quantité qui peut être quantifiée avec les exigences de 75% de recouvrement et $\pm 25\%$))	2 μg par échantillon
Informations complémentaires			

Annexe 6.7 : 1,2-époxyéthane - Méthode 7 : Prélèvement passif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/ECD**Tableau 88 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 7**

Méthode 7 : Prélèvement passif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/ECD		HSE MDHS 88 (1997)	ISO 16200-2 (2000)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Passif	
	Système de prélèvement	Tube Draeger ORSA-5 Badge 3M 3550 ethylene oxide monitor	Tube ORSA-5 Badge 3M 3550 ethylene oxide monitor Badge Assay Technology
	Débit	Orsa-5 : 8,96 mL.min ⁻¹ validation C) 3M 3550 : 49,3 mL.min ⁻¹ (validation B)	Orsa-5 : 8,96 mL.min ⁻¹ validation C) 3M 3550 : 49,3 mL.min ⁻¹ (validation B) Assay technology : 9,75 mL.min ⁻¹ (validation C)
	Volume	NR	NR
	Durée	8h	8h
	Analyse	Préparation échantillon	NR
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	NR	NR

Tableau 89: Données de validation de la méthode 7

Méthode 7 : Prélèvement passif sur tube adsorbant imprégné HBr, désorption solvant, analyse GC/ECD	HSE MDHS 88 (1997)	ISO 16200-2 (2000)
Domaine de validation	NR	NR
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	NR	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non applicable	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non applicable	
Rétrodiffusion	Non applicable	
Capacité / Volume de claquage	NR	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	NR	NR
Conditions environnementales	NR	NR
Sélectivité / Interférences	NR	NR
Spéciation	NR	NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires	Protocole générique aux COV	Protocole générique aux COV

Annexe 6.8 : 1,2-époxyéthane - Méthode 8 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID

Tableau 90 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 8

Méthode 8 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID		HSE MDHS 104 / method 2 (2016)	HSE MDHS 80 (1995)	NF EN ISO 16017-2 (2003)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz		
Prélèvement	Actif / passif	Passif		
	Système de prélèvement	Protocole générique : Chromosorb 106 ou Carbograph TD-1 Spherocarb avec données pour l'oxyde d'éthylène	Protocole générique : Spherocarb (recommandé pour l'oxyde d'éthylène)	Protocole générique : Spherocarb (recommandé pour l'oxyde d'éthylène)
	Débit	0,88 cm ³ .min ⁻¹ = 1,6 ng/ppm/min pour Spherocarb (validation B)		Débit d'échantillonnage pour Spherocarb = 0,88 cm ³ .min ⁻¹ ou 1,24 ng (µl/l) ⁻¹ min ⁻¹ (validation B)
	Volume	non renseigné	non renseigné	non renseigné
	Durée	données génériques COV : de 15 minutes à 8h	données génériques COV : de 30 minutes à 8h	données génériques COV : de 8 heures à 4 semaines
Analyse	Préparation échantillon	Désorption thermique	Désorption thermique	Désorption thermique
	Technique d'analyse	GC/FID	GC/FID	GC/FID
	Paramètres analytiques	non renseigné	Non spécifiquement renseigné pour oxyde d'éthylène. Conditions typiques de désorption indiquées avec gamme de T° de désorption, gamme de durée de désorption, gamme de débit de désorption, T° du piège basse, T° du piège haute :	§8,2,1 : Conditions de désorption indiquées avec gamme de T° de désorption, gamme de durée de désorption, gamme de débit de désorption, T° du piège basse, T° du piège haute,.... GC colonne capillaire et détecteur FID ou PID ou MS..." Désorption thermique de 250 °C à 325 °C 30 - 50 mL.min ⁻¹ Helium @ 5-15 min Piège secondaire +20/-180°C jusqu'à 120 °C, chauffage jusque 250°C à 350°C Injection avec split : à adapter en fonction de la concentration attendue § 8,2,2) : Colonne PDMS 50m, 0,22 mm, 1-5 µm 50 °C 10 min, puis 5 °C.min ⁻¹ jusqu'à 250 °C

Tableau 91: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 8

Méthode 8 : Prélèvement passif sur support adsorbant – Désorption thermique – analyse GC/FID		HSE MDHS 104 / method 2 (2016)	HSE MDHS 80 (1995)	NF EN ISO 16017-2 (2003)
Domaine de validation		domaine d'application : 1 à 1000 mg.m ⁻³ (tout COV)	domaine d'application : 1 à 1000 mg.m ⁻³ (tout COV)	domaine d'application : 0,002 - 100 mg.m ⁻³ @ 8h (tout COV) OU 0,3 - 300 µg/m ³ @ 4 semaines (tout COV)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NR	NR	NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Niveau de validation B		
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NR	NR	NR
Rétrodiffusion		NR	NR	NR
Capacité / Volume de claquage		NR	NR	NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR	NR	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		NR	NR	NR
Conditions environnementales		NR	NR	NR
Sélectivité / Interférences		NR	NR	NR
Spéciation		NR	NR	NR
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR
	Limite de détection	NR	NR	NR
	Limite de quantification	NR	NR	NR
Informations complémentaires				

Annexe 6.9 : 1,2-époxyéthane - Méthode 9 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné , désorption solvant, dérivation HFAA, analyse par GC/ECD

Tableau 92 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 9

Méthode 9 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné , désorption solvant, dérivation HFAA, analyse par GC/ECD		OSHA 49 (1984)	HSE MDHS 88 (1997) ISO 16200-2 (2000)
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz	
Prélèvement	Actif / passif	Passif	
	Système de prélèvement	badge 3M 3551 (charbon actif imprégné HBr)	Dräger ORSA-5 badge 3M 3551
	Débit	49,3 mL.min ⁻¹ at 760 mmHg et 25°C (données fabricant). Vitesse d'air minimaie requisse 15 ft.min ⁻¹	Dräger : 8.96 mL.min ⁻¹ (évaltion C) 49,3 mL.min ⁻¹ at 760 mmHg et 25°C (évaluation B).
	Volume	23,8 L	NR
	Durée	8h	NR
	Analyse	Préparation échantillon	Désorption THF (1,5mL) Dérivation HFAA (20µL)
Technique d'analyse		GC/ECD	NR
Paramètres analytiques		Renseignés dans le protocole	NR

Tableau 93: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 9

Méthode 9 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné , désorption solvant, dérivation HFAA, analyse par GC/ECD	OSHA 49 (1984)	
Domaine de validation	,9 à 3,7 mg.m ⁻³ (0,5 à 2 ppm),	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	96,9% sur la gamme (dopage support) Le temps nécessaire à la désorption doit être déterminé pour chaque lot. La désorption peut prendre environ 24 heures avant que l'efficacité ne se stabilise.	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NR	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR	
Rétrodiffusion	NR	
Capacité / Volume de claquage	3200µg (données fabricant)	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	vérifiée	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Récupération > 78% (échantillons prélevés en atmosphère contrôlée (1h de prélèvement, 8ppm, HR = 80%) puis stockés 15 jours à température ambiante (20-26°C)).	
Conditions environnementales	NR	
Sélectivité / Interférences	Interférences non connues	
Spéciation	oui	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Erreur standard : 6,4% (Standard error of estimate at the target concentration) fidélité élargie lors des essais de stockage (precision at the 95% confidence level) : ± 12,4%
	Limite de détection	0,03 µg soit 1,3 µg.m ⁻³
	Limite de quantification	0,03 µg soit 1,3 µg.m ⁻³
Informations complémentaires	-	

Annexe 1.2 : 1,2-époxyéthane - Méthode 10 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné , désorption solvant, analyse par GC/ECD

Tableau 94 : 1,2-époxyéthane - Paramètres descriptifs de la méthode 10

Méthode 10 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné , désorption solvant, analyse par GC/ECD		INSHT MTA/MA 022/A91	Assay technology	SKC 575-005
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte		Gaz		
Prélèvement	Actif / passif	Passif		
	Système de prélèvement	badge 3M 3551 (charbon actif imprégné HBr)	Assay technology Chemdisk 555 (charbon actif imprégné d'acide bromhydrique)	SKC 575-005 (Anasorb PC ou 747, imprégné d'acide bromhydrique))
	Débit	49,3 mL.min ⁻¹	12,4 mL.min ⁻¹ (données fabricant)	21,2 mL.min ⁻¹
	Volume	NR	NR	NR
	Durée	NR	15min à 12h	15min à 8h
Analyse	Préparation échantillon	Désorption CH ₂ Cl ₂ /MeOH, puis dilution dans dilution dans un mélange acétonitrile/toluène	Désorption toluene/acétonitrile (90/10)	Désorption 2 mL méthanol.
	Technique d'analyse	GC/ECD	GC/ECD	GC/ECD
	Paramètres analytiques	Température de l'injecteur 200 °C Température du four 120 °C Température du détecteur 250 °C Gaz porteur d'azote 25 ml/min Azote gazeux auxiliaire 50 ml/min	NR	Conditions GC Colonne : Restek Rtx-225 30m, .32 mm ID, .5 µm df temp max 240 C Températures : injecteur 160°C ECD 300°C Four : temp. init. 60°C durée 7,5 min, rampe 50°C.min ⁻¹ , Température finale 18°C, maintenir 5 min, Temps d'équilibrage 5 min, temps final 14.9 min Gaz vecteur : azote Injection : 1 µL

Tableau 95: 1,2-époxyéthane - Données de validation de la méthode 10

Méthode 10 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné, désorption solvant, analyse par GC/ECD	INSHT MTA/MA 022/A91	Assay technology	SKC 575-005
Domaine de validation	NR	NR	0,18 à 7,3 mg.m ⁻³ (0,1 à 4 ppm) : dopage des badges pour détermination de l'efficacité de désorption. Le débit de diffusion a été étudié sur la gamme 0,9 à 7,3 mg.m ⁻³ .
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	NR	NR	100,2% (dopage supports, atmosphère sèche, 0,19 à 4,46 mg.m ⁻³)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NR	NR	Le débit de diffusion a été déterminé en atmosphère contrôlée dans différentes conditions de concentration, température et humidité relative :
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	NR	NR	<ul style="list-style-type: none"> - HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 1,83 mg.m⁻³, prélèvements de 15 min à 8h : débit moyen = 22,3 mL.min⁻¹. - HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 7,3 mg.m⁻³, prélèvements de 15 min à 6,7 h : débit moyen = 21,0 mL.min⁻¹ - HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 3,7 mg.m⁻³, prélèvements de 7 h : débit moyen = 20,0 mL.min⁻¹ - HR = 80%, T=40°C, [1,2-époxyéthane] = 1,83 mg.m⁻³, prélèvements de 6,12 h : débit moyen = 20,1 mL.min⁻¹ - HR = 20%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 1,83 mg.m⁻³, prélèvements de 5,75 h : débit moyen = 20,3 mL.min⁻¹ - HR = 80%, T=25°C, [1,2-époxyéthane] = 0,9 mg.m⁻³, prélèvements de 6 h : débit moyen = 22,4 mL.min⁻¹
Rétrodiffusion	NR	NR	<p>Le phénomène de rétrodiffusion a également été étudié en exposant 12 badges 4h à 1,83 mg.m⁻³ (HR = 80% et T= 25°C) : 6 badges ont été analysés immédiatement, et les 6 autres badges ont été laissés pendant 4h dans une atmosphère ne contenant pas de 1,2-époxyéthane.</p> <p>La rétrodiffusion est inférieure à 10%.</p>

Méthode 10 : Prélèvement passif sur un support diffusif imprégné , désorption solvant, analyse par GC/ECD		INSHT MTA/MA 022/A91	Assay technology	SKC 575-005
Capacité / Volume de claquage		NR	10 ppm pour un échantillon de 8 heures (données fabricant)	capacité de 62 µg (badges exposés à 7,3 mg.m ⁻³ pendant 6,7h, lors des essais de validation du débit de diffusion)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		NR	NR	NR
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		NR	NR	Seize échantillons ont été exposés à 1,8 mg.m ⁻³ (HR = 80% ; T = 25°C), pendant 6h. Quatre échantillons ont été analysé le même jour, et les échantillons restants stockés au freezer (température non précisée) puis quatre échantillons sont analysés chaque semaine pendant 3 semaines. Le taux de récupération est supérieur à 94%.
Conditions environnementales		NR	absence d'effet de la température et de l'humidité (données fabricant)	La température et l'humidité n'ont pas d'influence sur le débit de diffusion
Sélectivité / Interférences		NR	NR	Non renseigné
Spéciation		NR	NR	oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	Ecart types de répétabilité et reproductibilité déterminés pour chacun des essais réalisés : 3,1 à 16%.
	Limite de détection	NR	0,01 ppm pour un prélèvement de 8h (données fabricant)	LD analytique = 0,35 µg
	Limite de quantification	NR	NR	0,5 µg
Informations complémentaires		-	-	-

Annexe 7 : Consultation publique

Ce rapport a fait l'objet d'une consultation publique sur le site internet de l'Anses du 03/09/2019 au 30/09/2019.

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

- Arkema France



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
F94701 Maisons-Alfort cedex
www.anses.fr
[@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)