

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23

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

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

RAPPORT d'expertise collective

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

Juin 2020

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19

20 Mots clés

21 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), MOCA, arsenic, acide arsénique, sels d'acide arsénique,
22 arsenic inorganique, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de
23 mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise

24

25 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline), MOCA, arsenic, arsenic acid, arsenic acid salts, inorganic
26 arsenic, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces,
27 occupational, expert assessment

28

29

30

31

32

1 Présentation des intervenants

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

5 GROUPE DE TRAVAIL

6 Président

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

10 Membres

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

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

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

19 Mme Virginie MATERA – Responsable d'études au laboratoire de chimie analytique inorganique
20 de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) – Compétences : qualité de l'air des lieux
21 de travail, mise au point de méthode de mesure, chimie inorganique.

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

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

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

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

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

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

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

4 **COMITÉ D'EXPERTS SPÉCIALISÉ**

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

6 ■ CES VSR – 26 juin 2020

7 **Président**

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

10 **Membres**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

- 1 Mme Anne MAITRE – Professeur des Universités – Praticien Hospitalier (PU-PH) au Laboratoire
2 de Toxicologie Professionnelle et Environnementale, CHU de Grenoble ; Responsable de l'équipe
3 « Environnement et prédiction de la santé des populations », Laboratoire TIMC, Université
4 Grenoble Alpes – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène
5 industrielle
- 6 Mme Anne PLATEL – Maître de conférences à la Faculté des Sciences Pharmaceutiques et
7 Biologiques de Lille – Laboratoire de Toxicologie Génétique, Institut Pasteur de Lille -
8 Compétences : Toxicologie, Génotoxicité, QSAR
- 9 M. Henri SCHROEDER – Enseignant chercheur à l'URAFPA, INRA USC 340, Faculté des
10 Sciences et Technologies, Université de Lorraine - Pharmacien biologiste - Compétences :
11 Neurotoxicité, comportement animal, développement cérébral, exposition périnatale
- 12 M. Olivier SORG – Chef de groupe de recherche à l'Université de Genève - Compétences :
13 Docteur es science en biochimie, toxicologie expérimentale, dermatotoxicologie
- 14 M. Jérôme THIREAU – Chargé de recherche au CNRS - Compétences : Docteur es science,
15 physiologie animale, biologie cellulaire, cardiotoxicité
- 16 M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE,
17 hygiène industrielle, métrologie des polluants
- 18 M. Raymond VINCENT - Retraité (anciennement Chargé de mission à la Direction Déléguée aux
19 Applications (INRS)) - Compétences : chimie, métrologie des polluants, évaluation des risques
20 professionnels

21 **PARTICIPATION ANSES**

22 **Coordination scientifique**

23 Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

24 Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

25 **Contribution scientifique**

26 Mme Marion KEIRSBULCK - Chef de projet – anses

27 Mme Amandine PAILLAT – Chef de projet – anses

28 **Secrétariat administratif**

29 Mme Elodie AMORIM – assistante - Anses

30 Patricia RAHYR – assistante - Anses

31 Mme Sophie SADDOKI – assistante - Anses

32

33

34

35

36

37

1	SOMMAIRE	
2	Présentation des intervenants	3
3	Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions	8
4	Sigles et abréviations	17
5	Liste des tableaux	18
6	Liste des figures	20
7	1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	21
8	1.1 Contexte	21
9	1.2 Objet de la saisine	22
10	1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation	23
11	1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.	24
12	2 4,4'-méthylènebis (2-chloroaniline) (MOCA)	25
13	2.1 Informations générales	25
14	2.1.1 Identification de la substance	25
15	2.1.2 Propriétés physico-chimiques	26
16	2.2 Réglementation	26
17	2.3 Utilisations professionnelles	27
18	2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	27
19	2.4.1 VLEP françaises	27
20	2.4.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2019/983	28
21	2.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	28
22	2.5.1 Recensement des méthodes de mesure	28
23	2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h.....	29
24	2.5.2.1 Méthode n°1 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique - Extraction	
25	solvant - Analyse par GC/ECD	31
26	2.5.2.2 Méthode 2 : prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H ₂ SO ₄ - Analyse par GC/FID ou	
27	GC/N-FID	34
28	2.5.2.3 Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique – Extraction	
29	solvant - Analyse HPLC/UV.....	35
30	2.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	36
31	2.6 Conclusions et recommandations	36
32	2.7 Bibliographie	37
33	3 Acide arsénique et ses sels ainsi que les composés inorganiques de	
34	l'arsenic	39
35	3.1 Informations générales	39
36	3.1.1 Identification de la substance	39
37	3.1.2 Propriétés physico-chimiques	39
38	3.2 Réglementation	41
39	3.3 Utilisations et situations d'exposition	43

1	3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle	44
2	3.4.1 VLEP françaises	44
3	3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/983.....	44
4	3.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air intérieur	45
5	3.5.1 Recensement des méthodes de mesure	45
6	3.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h.....	50
7	3.5.2.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels particuliers non volatils	57
8	3.5.2.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure d'As particulaire	69
9	3.5.2.3 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'AsH ₃ ou des composés particuliers de l'arsenic en	
10	présence d'As ₂ O ₃ et d'AsH ₃	77
11	3.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour l'air intérieur	79
12	3.6 Conclusions et recommandation du groupe de travail	82
13	3.7 Bibliographie	85
14	4 Conclusions et recommandations du CES	89
15	ANNEXES	93
16	Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de la	
17	MOCA dans l'air des lieux de travail	94
18	Annexe 2 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de	
19	l'arsenic et ses sels inorganiques, As₂O₃ et AsH₃ dans l'air des lieux de travail	101
20	Annexe 2 : Spéciation des particules atmosphériques	113
21	Annexe 3 : Suivi des actualisations du rapport	115
22		
23		
24		

Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions

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

Portant sur l'évaluation des méthodes de mesure de deux substances listées en annexe de la directive (UE) 2019/130

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisé « valeurs sanitaires de référence (CES VSR) » et du groupe de travail « Métrologie ».

Présentation de la question posée

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

Contexte scientifique et juridique

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

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

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

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

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

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

6

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

- 11 • 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) (ou MOCA) (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³)
- 12 • acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³,
13 fraction inhalable)

14

15 Organisation de l'expertise

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

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

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

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

29

30 Description de la méthode

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

33 Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance
34 concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en
35 œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de
36 performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail
37 – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des
38 agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses,
39 2020). La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie
40 (Anses, 2020a). La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport
41 méthodologie (Anses, 2020a).

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

- 43 • catégorie 1A : méthodes validées (l'ensemble des critères de performance sont satisfaits) ;
- 44 • catégorie 1B : méthodes partiellement validées (les critères essentiels de performance sont
45 satisfaits) ;

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

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

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

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

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

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

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

Résultat de l'expertise collective

Evaluation des méthodes de mesure de la MOCA

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

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

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

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

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

6

7 **Evaluation des méthodes de mesure de l'acide arsénique et ses sels, ainsi que les** 8 **composés inorganiques de l'arsenic**

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

- 12 • l'arsenic (total) et ses sels non volatils (soit l'arsenic particulaire),
- 13 • l'arsenic (As) et le trioxyde de diarsenic (As₂O₃) conjointement,
- 14 • l'arsane (AsH₃, plus connu sous le nom d'arsine, nom utilisé dans la suite du document)
15 (composé gazeux), seul ou conjointement avec l'arsenic et le trioxyde de diarsenic.

16

17 **Arsenic total et sels d'arsenic non volatils**

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

- 19 • méthode 1 : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par ICP–AES (NF
20 ISO 15202-1, -2, -3, NIOSH 7300, NIOSH 7301, NIOSH 7302, NIOSH 7303, NIOSH 7304,
21 INRS MétroPol M122, INRS MétroPol M124, NF X 43-275, NIOSH 7306, INRS MétroPol
22 M125) ;
- 23 • méthode 2a : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par ICP–MS (NF
24 ISO 30011, OSHA 1006, IRSST 394) ;
- 25 • méthode 3 : prélèvement actif sur filtre, analyse par spectrométrie de fluorescence X (HSE
26 MDHS 91/2) ;
- 27 • méthode 4a : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par spectrométrie
28 d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET) (DGUV
29 Information 213-503 Method 04, IFA 6195, INRS MétroPol M 120, NF X 43-275) ;
- 30 • méthode 5a : prélèvement actif sur filtres, minéralisation acide et analyse par spectrométrie
31 d'absorption atomique avec production d'arsine (NIOSH 7900) ;
- 32 • méthode 7 : prélèvement actif sur filtre, minéralisation acide et analyse par spectrométrie
33 d'absorption atomique flamme (SAA-F) (INRS MétroPol M-121, NF X 43-275).

34

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

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

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

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

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

6

7 Arsenic (As) et trioxyde de diarsenic (As₂O₃)

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

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

18

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

25 La méthode 5b (spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures) décrite dans
26 deux protocoles (INSHT MTA/MA-035/A96 et MétroPol M-283) et une norme (ISO 11041:1996) a
27 été classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. En effet, bien
28 que la méthode d'analyse présente des données de validation complètes au travers de la norme et
29 du protocole INSHT (obtenues par dopage à l'aide de solution en considérant un volume d'air de
30 960 L) et réponde à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, le dispositif de prélèvement
31 de la fraction inhalable n'est pas précisé. Les dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction
32 inhalable, utilisables avec des filtres imprégnés et compatibles avec le volume d'air de 960 L, à
33 savoir l'IOM, le GSP, le 7-hole et le Button, pourraient être mis en œuvre sous réserve d'une
34 validation.

35

36 Arsine

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

- 40 • méthode 4c : prélèvement actif sur tube adsorbant, désorption acide et analyse par
41 spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA –
42 AET) (NIOSH 6001).
- 43 • méthode 6 : prélèvement conjoint d'arsenic, de trioxyde de diarsenic et d'arsine sur filtres
44 imprégnés, minéralisation acide et analyse par ICP – AES (INRS MétroPol M-134)

45 La méthode 4c présente des données de validation partielles. Elle permet de couvrir le domaine
46 0,1 à 2*VLEP-8h avec un volume d'air de 10 L. Cependant, les taux de récupération et de
47 désorption ont été déterminés sur une gamme de concentration supérieure et les interférences

1 d'échantillonnage ainsi que les taux de récupération après stockage ne sont pas renseignés. La
2 méthode de mesure 4c est donc classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire
3 de la VLEP-8h lorsque seule l'arsine est prélevée.

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

7

8 Le comité d'experts spécialisé « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR) a adopté les travaux
9 d'expertise collective ainsi que ses conclusions et recommandations, objets du présent rapport lors
10 de sa séance du 26 juin 2020 pour mise en consultation publique.

11

12

13 **Conclusions et recommandations de l'expertise collective**

14 MOCA

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

18 Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable de
19 l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique
20 compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71³ devrait permettre de
21 mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve
22 d'une validation.

23

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

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

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

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

31

32 Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES
33 VSR pour l'ensemble de ces substances.

34

35

36

³ Analyse par chromatographie gazeuse détection ECD après étapes de solubilisation et de dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique (HFAA)

Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

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

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

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS				
AsH ₃ (en As total)	-	Prélèvement actif sur tube adsorbant Minerlisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	NIOSH 6001	2 La méthode est classée en catégorie 2 en raison d'une détermination du taux de récupération et de désorption moyen réalisée par dopage sur une gamme de concentration supérieure à 0,1-2*VLEP-8h. Les interférences d'échantillonnage ne sont pas renseignées. Les données de conservation sont documentées mais les taux de récupération après stockage ne sont pas précisés.
<i>En gras : protocoles les plus renseignés</i>					

1
2
3

Sigles et abréviations

- 1
- 2 ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire : alimentation-environnement-travail
- 3 BGI : Berufsgenossenschaften Informationen
- 4 CAS : Chemical Abstracts Service
- 5 CAS : Chemical Abstracts Service
- 6 CES : Comité d'Experts Spécialisé
- 7 CLP : Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures - classification des
8 produits chimiques
- 9 COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail
- 10 COV : Composé organique volatil
- 11 DGUV : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung
- 12 ECD : Détecteur à capture d'électrons
- 13 ECHA : European chemicals agency (Agence européenne sur les substances chimiques)
- 14 EINECS : Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes
- 15 ELINCS : European List of Notified Chemical Substances
- 16 FID : Détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector)
- 17 GC : Chromatographie phase gazeuse (Gas Chromatography)
- 18 GT : Groupe de Travail
- 19 HCSP : Haut conseil de la santé publique
- 20 HPLC : High performance liquid chromatography (chromatographie liquide haute performance)
- 21 HSDB : Hazardous Substances Data Bank (Banque de données sur les substances dangereuses)
- 22 HSE : Health and safety executive
- 23 ICP-MS : spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif
- 24 ICP-OES : spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif
- 25 IFA : Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung
- 26 INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité
- 27 ISO : International Standard Organization
- 28 IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
- 29 LD : Limite de détection
- 30 LQ : Limite de quantification
- 31 MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances
- 32 MCE: Mixed cellulose esters (mélanges d'esters de cellulose)
- 33 NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

- 1 NMAM : NIOSH manual of analytical methods
- 2 OSHA : Occupational Safety and Health Administration
- 3 REACH : Registration, Evaluation and Autorisation of CHemicals (enregistrement, évaluation et
4 autorisation des substances chimiques)
- 5 SAA AET : spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite
- 6 SAA F : spectrométrie d'absorption atomique flamme
- 7 SCOEL : Scientific committee of occupational exposure limits
- 8 SFX : spectrométrie de fluorescence X
- 9 UE : Union Européenne
- 10 UV : Ultraviolet
- 11 VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur
- 12 VLCT : valeur limite court terme
- 13 VLEP : valeur limite d'exposition professionnelle
- 14 VSR : Valeurs sanitaires de référence
- 15

Liste des tableaux

16		
17	Tableau 1 : Dates de validation des rapports individuels par le GT métrologie et par le CES VSR _____	10
18	Tableau 2 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR _____	14
19	Tableau 3 : Identification de la MOCA _____	25
20	Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la MOCA _____	26
21	Tableau 5 : Classification de la MOCA _____	27
22	Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail et l'air 23 intérieur _____	28
24	Tableau 7 : Principe détaillé des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail _____	29
25	Tableau 8 : Classement des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail _____	30
26	Tableau 9 : Identification de l'arsenic élémentaire _____	39
27	Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques de l'arsenic élémentaire _____	39
28	Tableau 11 : Propriétés physico-chimiques de différents sels d'arsenic inorganique en fonction de leur état 29 d'oxydation (liste non exhaustive) d'après INERIS 2006 _____	40
30	Tableau 12 : Classification de l'arsenic _____	41
31	Tableau 13 : Classification du trioxyde de diarsenic _____	42
32	Tableau 14 : Classification de l'arsine _____	42
33	Tableau 15 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'As élémentaire, As + As ₂ O ₃ et AsH ₃ dans 34 l'air des lieux de travail _____	47
35	Tableau 16 : Classement des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels non volatils dans l'air des 36 lieux de travail _____	50

1	Tableau 17 : Classement des méthodes de mesure de As + As ₂ O ₃ dans l'air des lieux de travail _____	52
2	Tableau 18 : Classement des méthodes de mesure de AsH ₃ dans l'air des lieux de travail _____	53
3	Tableau 19 : Modes de minéralisation proposés pour les méthodes ICP-AES et ICP-MS _____	55
4	Tableau 20 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 déterminés pour 960 L	
5	d'air prélevé – ICP-AES _____	58
6	Tableau 21 : Limites de quantification déterminées pour 960 L d'air prélevé pour la méthode 1 – ICP-AES	58
7	Tableau 22 : Taux de récupération déterminés pour la méthode 1 – ICP-AES _____	59
8	Tableau 23 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 4a – SAA-AET _____	66
9	Tableau 24 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 4b – SAA-AET _____	71
10	Tableau 25 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5b – production hydrure	
11	AA _____	74
12	Tableau 26 : taux de récupération – méthode 5b – production hydrure AA _____	75
13	Tableau 27 Taux de récupération et taux de désorption du protocole NIOSH 6001 _____	77
14	Tableau 28 : limites de détection pour l'analyse de l'arsenic des méthodes décrites par l'EPA _____	81
15	Tableau 29 : Méthodes recommandées pour la mesure de l'arsenic particulaire et ses sels non volatils (en	
16	As total) dans l'air des lieux de travail _____	83
17	Tableau 30 : Méthodes recommandées pour la mesure conjointe de l'As et As ₂ O ₃ dans l'air des lieux de	
18	travail _____	84
19	Tableau 31 : Méthode recommandée pour la mesure de AsH ₃ (en As total) dans l'air des lieux de travail _	85
20	Tableau 32 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR _____	90
21	Tableau 33 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - MOCA _____	94
22	Tableau 34: Données de validation de la méthode 1 - MOCA _____	95
23	Tableau 35 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - MOCA _____	97
24	Tableau 36: Données de validation de la méthode 2 - MOCA _____	98
25	Tableau 37 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - MOCA _____	99
26	Tableau 38: Données de validation de la méthode 3 - MOCA _____	100
27	Tableau 39 : Paramètres descriptifs de la méthode n°1 - As _____	101
28	Tableau 40: Données de validation de la méthode n°1 - As _____	101
29	Tableau 41 : Paramètres descriptifs de la méthode n°2 - As _____	104
30	Tableau 42: Données de validation de la méthode n°2 - As _____	105
31	Tableau 43 : Paramètres descriptifs de la méthode n°3 - As _____	106
32	Tableau 44 : Données de validation de la méthode n°3 - As _____	106
33	Tableau 45 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 - As _____	107
34	Tableau 46 : Données de validation de la méthode n°4 - As _____	108
35	Tableau 47 : Paramètres descriptifs de la méthode n°5 – As _____	109
36	Tableau 48 : Données de validation de la méthode n°5 – As _____	110
37	Tableau 49 : Paramètres descriptifs de la méthode n°6 – As _____	111

1	Tableau 50 : Données de validation de la méthode n°6 – As _____	111
2	Tableau 51 : Paramètres descriptifs de la méthode n°7 – As _____	112
3	Tableau 52 : Données de validation de la méthode n°7 – As _____	112

4
5

Liste des figures

7	Figure 1 : Principe général (Anses, 2020a) _____	23
8	Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode 1 de mesure de la MOCA comparés	
9	au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8 h _____	31
10	Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels	
11	non volatils comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (méthodes	
12	d'analyse classées en catégorie 1A, 1B et 2) (en As total) _____	53
13	Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic total	
14	particulaire et As ₂ O ₃ comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As	
15	total) _____	54
16	Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsine (AsH ₃)	
17	comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total) _____	54
18	Figure 6 : Principe des différentes méthodes de mesure de la concentration en métaux décrites par l'EPA	81

19
20
21

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

1.1 Contexte

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

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

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

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

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

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

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

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

4 La surveillance de la qualité de l'air intérieur se met en place progressivement notamment dans les
5 établissements accueillant des enfants⁴. Les mesures de polluants seront en particulier mises en
6 regard des valeurs-guides pour l'air intérieur et de valeurs déclenchant des investigations
7 complémentaires.

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

12

13 1.2 Objet de la saisine

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

17 Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne
18 s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le
19 SCOEL⁵ ou le RAC⁶), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas
20 effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

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

26 La directive (UE) 2019/983 du Parlement et du Conseil du 5 juin 2019, modifiant la directive
27 2004/37/CE, établit une liste de valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour 5
28 nouveaux agents cancérigènes ou mutagènes.

29

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

35

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

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

⁵ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

⁶ RAC : Committee for Risk Assessment

- 1
- 2 • 4,4'-méthylènebis(2-chloroaniline) (ou MOCA) (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³)
- 3 • acide arsénique et ses sels, ainsi que ses composés inorganiques (VLEP-8h de 0,01 mg.m⁻³, fraction inhalable)
- 4

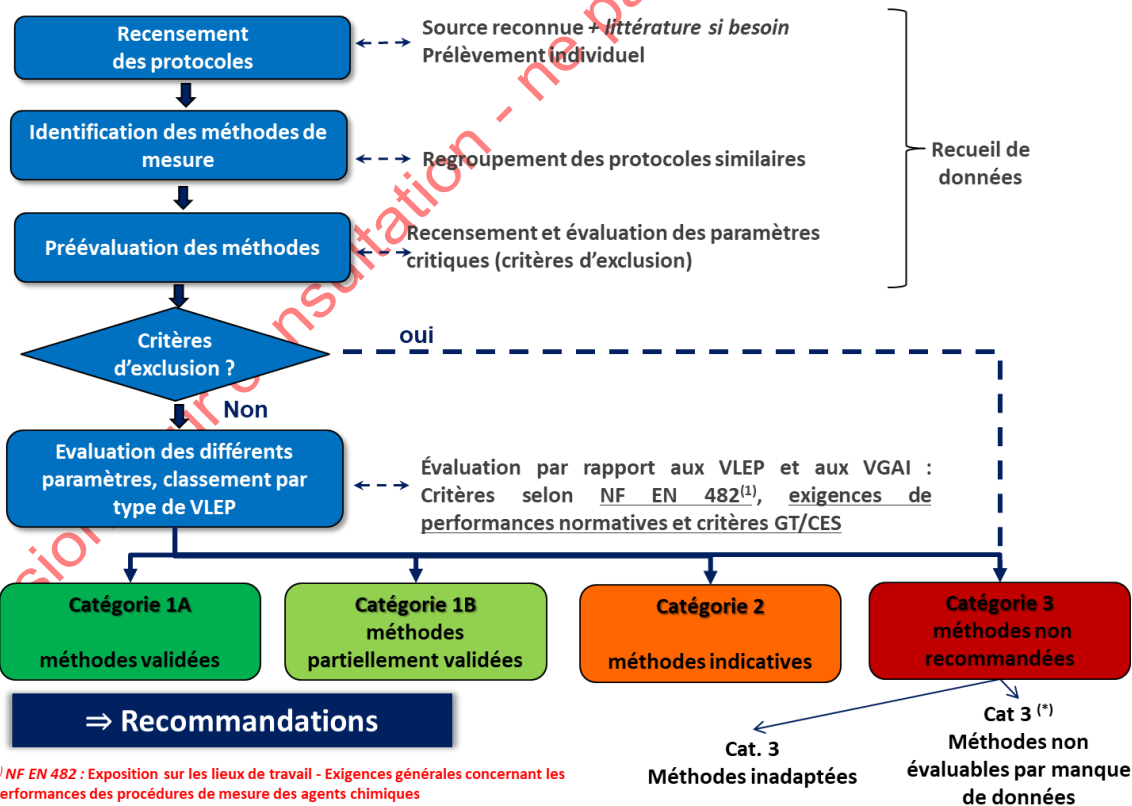
5 1.3 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

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

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

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

15 Chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance
16 concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en
17 œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de
18 performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482⁽¹⁾ « Atmosphère des lieux de travail
19 – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des
20 agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses,
21 2020a) selon le principe général rappelé sur la figure suivante.



⁽¹⁾ NF EN 482 : Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

Figure 1 : Principe général (Anses, 2020a)

23
24
25
26

1 La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses,
2 2020a).

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

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

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

19
20 Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée
21 au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à
22 recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins
23 de comparaison aux VLEP.

24

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

28

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

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

32

33 **Périmètre des travaux :**

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

36 **1.4 Prévention des risques de conflits d'intérêts.**

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

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

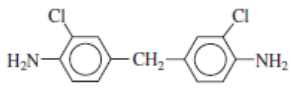
2 4,4'-méthylènebis (2-chloroaniline) (MOCA)

2.1 Informations générales

2.1.1 Identification de la substance

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

Tableau 3 : Identification de la MOCA

Identification de la substance		Sources consultées
Nom (IUPAC)	4,4'-méthylènebis (2-chloroaniline)	INRS, 2019
Synonymes	4-[(4-amino-3-chlorophenyl)méthyl]-2-chloroaniline, Dichloro-3,3'diamino-4,4'diphénylméthane, 2,2'-dichloro-4,4'-méthylène-dianiline , 3,3'-dichloro-4,4'-diaminodiphénylméthane MOCA, MBOCA	
N° CAS	101-14-4	
N°CE (EINECS ou ELINCS)	202-918-9	
Formule brute	C ₁₃ H ₁₂ Cl ₂ N ₂	
Formule développée		
Famille chimique	amine	
INRS : Fiche toxicologique INRS n°292, 2019 (http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_292-3/FicheTox_292.pdf , consulté le 19/12/2019)		

7
8

1
2
3

2.1.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 4 : Propriétés physico-chimiques de la MOCA

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

4
5
6
7
8
9
10
11


2.2 Réglementation

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

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

1
2

Tableau 5 : Classification de la MOCA

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

3 (Source Echa <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.654>, consulté le
4 19/12/2019)

5

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

7 Cette substance fait l'objet de plusieurs dossiers d'enregistrement pour un tonnage compris entre
8 1 000 et 10 000 tonnes par an. Elle est inscrite sur la liste des substances soumises à autorisation
9 (Annexe XIV du règlement Reach).

10 (Source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.002.654>, consulté le
11 19/12/2019).

12

13 2.3 Utilisations professionnelles

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

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

18 (Source Fiche toxicologique INRS n°292, 2013
19 http://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_292-3/FicheTox_292.pdf, consulté le
20 19/12/2019) et HSDB : National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. Source=HSDB,
21 <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/2629> (accessed on Dec. 19, 2019).

22

23 2.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

24 2.4.1 VLEP françaises

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

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

3

4 2.4.2 VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2019/983

5 La directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019, modifiant la
6 directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition
7 à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante :

- 8 • VLEP-8h = 0,01 mg.m⁻³
- 9 • VLCT-15min = non établie.

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

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

14 Ainsi, c'est la fraction inhalable qui a été considérée par défaut.

15

16 2.5 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail et dans l'air 17 intérieur

18 2.5.1 Recensement des méthodes de mesure

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

21

22 **Tableau 6 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesure de la MOCA dans l'air des lieux de travail**
23 **et l'air intérieur**

Méthode		Protocoles	
N°	Descriptif	Air des lieux de travail	Air intérieur
1	Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés de H ₂ SO ₄ Extraction solvant Analyse par GC/ECD	OSHA 71 (1989)	/
2	Prélèvement actif Au travers de 1 barboteur contenant H ₂ SO ₄ Analyse par GC/FID ou GC/N-FID	Blome-1984	/
3	Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégné de H ₂ SO ₄ Extraction solvant Analyse par HPLC/UV	HSE MDHS 75/2	/

24

25 A noter que les protocoles OSHA 24 (prélèvement au travers d'un barboteur contenant 15 mL
26 d'HCL 0,1 N puis une analyse par HPLC/UV) et DGUV Information 213-538 (prélèvement actif au
27 travers de 1 à 3 barboteurs en série contenant H₂SO₄ puis une analyse par GC/FID ou GC/N-FID)

1 initialement recensés ont, en réalité, été annulés respectivement par l'OSHA et la DGUV (DGUV,
2 2015). Le protocole OSHA 24 a été remplacé par le protocole OSHA 71 (OSHA, 2019). La
3 méthode de prélèvement décrite par le protocole OSHA 24 n'a donc pas été évaluée est n'est plus
4 mentionnée dans la suite du rapport. Les données du protocole DGUV Information 213-538 ne
5 sont également pas reprises dans la suite du rapport.

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

7 La substance relevant du programme de travail VLEP, seules les méthodes de mesure dans l'air
8 des lieux de travail ont fait l'objet d'une évaluation détaillée dans la partie 2.5.2.

9 Le Tableau 7 présente le principe détaillé de ces méthodes de mesure. Le détail en termes de
10 support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation est
11 présenté dans l'Annexe 1.

12

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

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

14

15

16 2.5.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP- 17 8h

18 L'évaluation des méthodes de mesure a été réalisée au regard des VLEP établies dans la directive
19 2019/983.

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

- 22 ○ 0,1 à 2 *VLEP-8h : **0,001 – 0,02 mg.m⁻³** pour le contrôle technique réglementaire de la
23 VLEP-8h

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

26

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

1 L'évaluation des dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable au regard de leur conformité
 2 vis-à-vis de la fraction conventionnelle réalisée dans le cadre de l'expertise relative aux poussières
 3 sans effet spécifique (PSES) a conduit à en classer certains en catégorie 2 et d'autres en
 4 catégorie 3 (Anses, 2020b). Parmi les dispositifs de prélèvement classés en catégorie 2, l'IOM est
 5 préconisé dans la méthode 3 (Cf. Tableau 7 et Tableau 8). La cassette fermée 37 mm (CFC)
 6 préconisée dans la méthode 1 est classée en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction
 7 conventionnelle inhalable et n'est pas recommandée pour le prélèvement de cette fraction.

8 Dans le cas de l'utilisation d'une CFC pour un prélèvement sur filtre imprégné, il n'est pas possible
 9 de récupérer les dépôts sur les parois, soit par rinçage directement dans la cassette, soit par
 10 essuyage en raison de la réaction chimique nécessaire sur le filtre imprégné pour piéger cette
 11 substance.

12

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

16

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

19

20

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

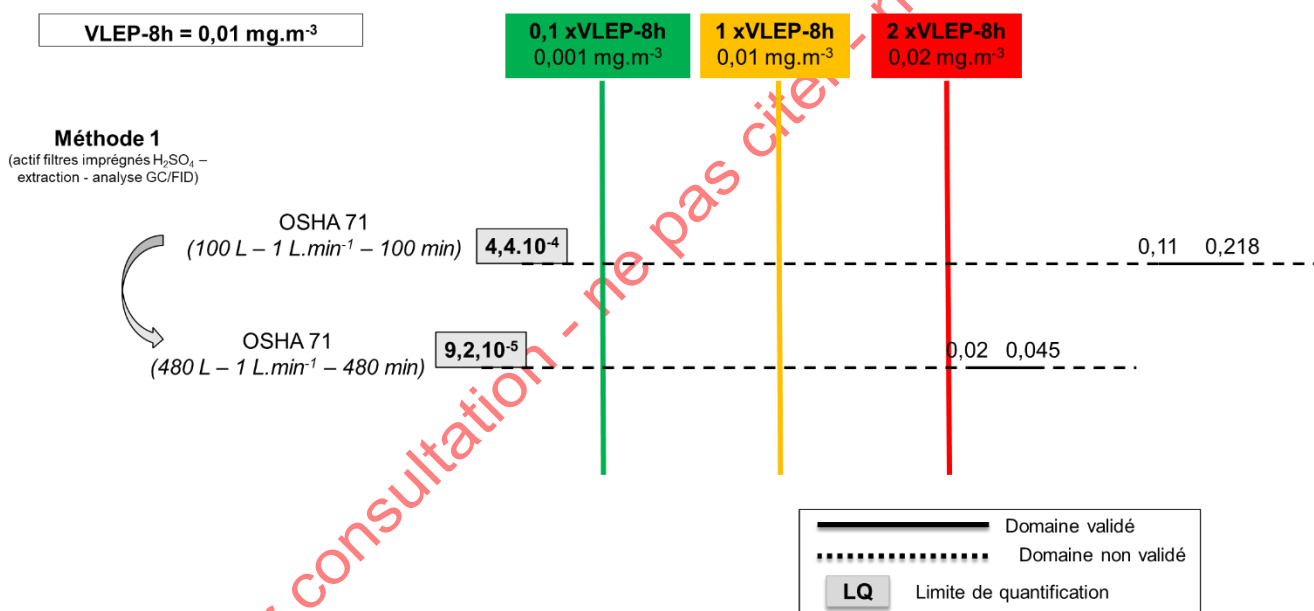
Méthode		Protocoles	Catégorie pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h			
			Dispositif de prélèvement ⁽¹⁾	Analyse ⁽²⁾	Méthode globale	
1	Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique Extraction solvant Analyse par GC/ECD	2 filtres en fibres de verre imprégnés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

d'acide sulfurique	IOM				
Extraction solvant	Extraction NaOH dans méthanol				
Analyse par HPLC/UV					

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

1
2
3
4

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



5
6
7
8
9
10

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

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

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

Cette méthode est décrite au travers du protocole OSHA 71.

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

6

7 Pour le protocole OSHA 71, les filtres sont insérés dans un vial contenant 2 mL d'eau désionisée
8 où sont ajoutés 1 mL de NaOH (0,5N) et 2 mL de toluène. Les vials sont agités pendant 10
9 minutes avant de laisser reposer pour que les deux phases se séparent. Il faut ensuite transférer
10 50 µL de la phase organique (toluène) dans un vial contenant 2 mL de toluène. Vingt-cinq µL
11 d'anhydride heptafluorobutyrique HFAA sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 10 s. Un temps
12 d'attente de 10 min est nécessaire pour la formation des dérivés. Un millilitre d'une solution
13 tampon est ajouté pour détruire l'excès de HFAA et pour extraire l'acide heptafluorobutyric formé.
14 Après avoir agité 10 s, les deux phases sont séparées et la phase organique surnageante
15 (toluène) est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture
16 d'électrons. La colonne doit permettre de séparer les dérivés des amines, le solvant et les
17 interférents (15m x 0,32mm i,d SPB-5 fused silica. Supelco).

18

19 2.5.2.1.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement*

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

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

24

25 2.5.2.1.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

26

27 Domaine de validation :

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

32

33 Capacité / volume de claquage:

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

38

39 Limite de détection :

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

42

43 Limite de quantification :

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

3
4 Domaine de mesure accessible :

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

7 Les filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique sont hydrophiles et en fonction de
8 l'humidité dans l'atmosphère vont se charger d'eau. En prélevant des volumes plus importants que
9 ceux indiqués, un risque de saturation du filtre en eau va être couru si l'atmosphère est humide
10 avec entraînement de l'acide et des sels dissous sur les parois du dispositif de prélèvement après
11 le filtre, voire dans la pompe. Dans ce contexte, le calcul d'un domaine de mesure accessible en
12 fonction de la capacité de piégeage et en augmentant le volume d'air prélevé n'est pas opportun.

13 Il n'est donc pas possible de prolonger la durée de prélèvement préconisée par le protocole OSHA
14 71 sans validation préalable.

15
16 Efficacité de rétention :

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

22 Efficacité d'Extraction:

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

27
28 Conditions environnementales :

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

31
32 Conservation des échantillons :

33 Pour le protocole OSHA 71, 36 échantillons ont été préparés en déposant 21,8 µg de MOCA sur
34 filtres (correspondant à 0,218 mg.m⁻³ pour un prélèvement de 100L) puis passage de 100 L d'air à
35 76% HR. Six filtres ont été analysés immédiatement puis 15 ont été stockés au réfrigérateur à 0°C
36 et 15 à température ambiante. Trois filtres stockés au réfrigérateur et 3 filtres stockés à
37 température ambiante ont ensuite été analysés à 3, 5, 8, 12 et 15 jours. Les résultats sont très
38 satisfaisants pour les 2 modes de stockage jusqu'à 15 jours (taux de récupération de 99,2 à 104,6
39 %).

40
41 Spécificité de la méthode - Interférents :

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

45

1 Incertitudes :

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

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

10

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

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

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

20

21 2.5.2.1.3 Classement de la méthode globale

22 **La méthode de prélèvement étant classée en catégorie 3 et la méthode d'analyse en**
23 **catégorie 2, la méthode consistant à effectuer un prélèvement sur filtre imprégné de H₂SO₄**
24 **puis une extraction solvant et une analyse par GC/ECD, telle que décrite dans le protocole**
25 **OSHA 71, est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-**
26 **8h.**

27 A noter que le débit de 1 L.min⁻¹ préconisé dans le protocole OSHA 71 correspond à un
28 prélèvement à l'aide d'une CFC. Les dispositifs de prélèvement de la fraction inhalable
29 recommandés et classés en catégorie 2 dans l'expertise Anses relative aux PSES et utilisables
30 avec un filtre imprégné mettent en œuvre un débit de prélèvement minimal de 2 L.min⁻¹ (Anses,
31 2020b). Ainsi l'utilisation d'un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable et la mise en œuvre
32 des conditions opératoires analytiques du protocole OSHA 71 implique de devoir effectuer des
33 prélèvements successifs d'au plus 50 min pour couvrir la durée d'un poste de travail. La
34 prolongation de la durée de prélèvement préconisée par le protocole OSHA 71 doit faire l'objet
35 d'une validation préalable.

36

37 2.5.2.2 Méthode 2 : prélèvement actif au travers d'un barboteur contenant H₂SO₄ -
38 Analyse par GC/FID ou GC/N-FID

39 La méthode, décrite par le protocole Blome 1984, consiste à effectuer un prélèvement d'air au
40 travers de 1 barboteur contenant 15 mL d'H₂SO₄, puis une analyse par GC/FID ou GC/N-FID.

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

1 2.5.2.2.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement*

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

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

7

8 2.5.2.2.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

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

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

19 2.5.2.2.3 *Classement de la méthode globale*

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

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

27

28 2.5.2.3 Méthode 3 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide
29 sulfurique – Extraction solvant - Analyse HPLC/UV

30 La méthode consiste à effectuer un prélèvement d'air au travers d'un filtre en fibres de verre
31 imprégné d'acide sulfurique, puis une extraction à l'aide d'hydroxyde de potassium puis une
32 analyse par HPLC/UV. Cette méthode est décrite dans le protocole HSE MDHS 75/2. Cette
33 méthode est applicable pour l'analyse d'amines aromatiques comme la MOCA mais également la
34 4,4'-méthylène dianiline (MDA, CAS 101-77-9), la phénylamine (CAS 62-53-3), la 2-chloroaniline
35 (CAS 95-51-2) et l'o-toluidine (CAS 95-53-4).

36

37 2.5.2.3.1 *Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement*

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

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

1 2.5.2.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse

2 Le protocole mentionne que cette méthode est applicable sur la gamme 50 à 5500 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 10
3 L d'air prélevés, ce qui permet de couvrir 2,5 à 275 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 200 L d'air prélevé (volume
4 maximal recommandé).

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

8 Les seules données de validation mentionnées sont les suivantes ;

- 9 • limite de détection : 4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 10 L d'air prélevé ;
- 10 • limite de quantification : estimée à partir de la limite de détection à 0,66 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 200 L
11 d'air prélevé. La limite de quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h. pour un
12 prélèvement de 960 L d'air elle serait de 0,14 $\mu\text{g.m}^{-3}$;
- 13 • stabilité des échantillons : les filtres sont stables 1 semaine si conservés dans des
14 récipients scellés. La température de conservation n'est pas renseignée. Les essais ne
15 sont pas décrits, les coefficients de récupération ne sont pas précisés ;
- 16 • incertitudes : l'incertitude globale est inférieure à 25% (aucun détail n'est mentionné sur la
17 détermination).

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

20

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

25 2.5.2.3.3 Classement de la méthode globale

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

31 2.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour 32 l'air intérieur

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

35 2.6 Conclusions et recommandations

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

- 37 • Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique –
38 Extraction solvant - Analyse par GC/FID ou ECD
- 39 • Méthode 2 : Prélèvement actif au travers de 1 barboteur contenant H_2SO_4 - Analyse par
40 GC/FID ou GC/N-FID

- 1 • Méthode 3 : prélèvement actif sur filtre en fibre de verre imprégné d'acide sulfurique à l'aide
2 d'un IOM – Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV

3

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

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

12 La méthode 3, malgré un dispositif de prélèvement permettant de prélever la fraction inhalable, est
13 classée en catégorie 3⁽⁷⁾ en raison de données de validation incomplètes.

14

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

17 Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé de prélèvement de la fraction inhalable de
18 l'aérosol⁷ (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné compatible avec
19 la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71 devrait permettre de mesurer la MOCA
20 aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve d'une validation.

21 2.7 Bibliographie

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

24 Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Évaluation des méthodes de
25 mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur - Poussières sans effet spécifique - Fractions
26 inhalable et alvéolaire – Rapport d'expertise collective – Mars 2020 – rapport soumis à
27 consultation publique

28 Directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 avril 2019, modifiant la directive
29 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des
30 agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

31

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

33 AFNOR NF EN 482 +A1 (2015): Exposition sur les lieux de travail - Exigences générales
34 concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques, Novembre 2015,
35 20p.

36 HSE MDHS 75/2 (2014), Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) -
37 Aromatic amines in air and on surfaces - Laboratory method using pumped acid coated
38 filters, moistened swabs and HPLC, 7p (<https://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs75-2.pdf>,
39 accédé le 27/03/2020).

⁷ Dans l'expertise PSES certains dispositifs de prélèvement ont en effet été classés en catégorie 2 au regard de leur conformité à la fraction inhalable

- 1 OSHA (2019) - Sampling and Analytical Methods / Withdrawn Methods -
2 <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/withdrawn.html>, accédé le 27/03/2020.
- 3 OSHA 71 (April 1988, updated July 1989) OSHA Sampling and analytical methods –o-Dianisidine
4 – 4,4' Methylenebis(2-Chloroaniline) (OCA) – o-tolidine.
5 <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org071/org071.html>, accédé le 15/10/2018).
- 6 OSHA ORG-24 (February 1981) - 4,4'-METHYLENE-BIS(O-CHLOROANILINE) [MOCA] –
7 Withdrawn December 2019 - Provided for Historical Reference Only -
8 <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/archive/org024/org024.pdf>, accédé le 27/03/2020
- 9 Blome, H. (2012). 4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline) [Air Monitoring Methods, 1991]. In The
10 MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and).
11 doi:[10.1002/3527600418.am10114e0001](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10114e0001), accédé le 15/10/2018.
- 12 DGUV Information 213-538 (BGI 505-38) - Method for the determination of 4,4'-Methylene-bis(2-
13 Chloroaniline) - issue August 1987 - published in the series Analyses of Hazardous Substances in
14 Air, Vol. 7 (2003). The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and).
15 doi:[10.1002/3527600418.am10114e0007](https://doi.org/10.1002/3527600418.am10114e0007), accédé le 15/10/2018.
- 16 DGUV Information 213-599 - Allgemeiner Teil Übersicht über die Analysenverfahren der DGUV
17 Information 213-5xx-Reihe - Von den Unfallversicherungsträgern anerkannte Analysenverfahren
18 zur Feststellung der Konzentrationen krebserzeugender, erbgutverändernder oder
19 fortpflanzungsgefährdender Stoffe in der Luft in Arbeitsbereichen – Dezember 2015 – Berlin – 67p
20 (<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/2976>, accédé le 27/03/2020).
- 21

Version pour consultation - ne pas citer

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

3.1 Informations générales

3.1.1 Identification de la substance

Tableau 9 : Identification de l'arsenic élémentaire

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

3.1.2 Propriétés physico-chimiques

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

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

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

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

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

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

3
 4 Comme détaillé ultérieurement dans le paragraphe 3.5.1 les méthodes et protocoles de mesure de
 5 la concentration en arsenic dans l'air des lieux de travail sont basées sur une « sélectivité » de
 6 l'arsenic et/ou de ses composés en fonction de son état physique (particulaire ou gazeux) ; on
 7 distingue ainsi les méthodes basées sur le prélèvement et l'analyse de l'As élémentaire/total
 8 particulaire (sans distinction de l'espèce/substance arséniée), l'AsH₃ (arsane, plus connu sous le
 9 nom d'arsine, nom utilisé dans la suite du rapport) et l'As₂O₃.

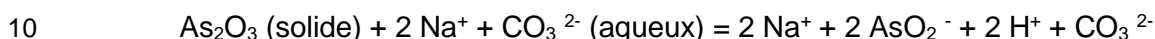
10 Les propriétés physiques de ces trois composés (As, AsH₃ et As₂O₃) sont :

- 11 • l'As total / élémentaire :
 - 12 ○ As élémentaire (« métal ») (valence 0) est solide et insoluble à température
 - 13 ambiante,
 - 14 ○ sels et composés particuliers d'As(V) et As(III) : variables selon les composés
- 15 • l'AsH₃ (arsine, valence -III) est un gaz (pression de vapeur de 1,47.10⁶ à 20°C) et est
- 16 soluble dans l'eau (0,83 g/L à 20°C),
- 17 • l'As₂O₃ (trioxyde de diarsenic, valence +III) se présente sous la forme d'une poudre
- 18 blanche ou de cristaux transparents, inodores, de saveur âcre et acide. Outre la forme
- 19 amorphe, il existe 2 formes cristallines allotropes : l'arsénolite (la plus courante, forme
- 20 cubique) et la claudétite (forme monoclinique). Le produit est soluble dans l'eau (pour
- 21 100 mL : 2 g à 25 °C ; 11,5 g à 100 °C) et pratiquement insoluble dans la plupart des

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

3 Il est solide à température ambiante et présente une pression de vapeur de $8,5 \cdot 10^{-11}$ kPa à
4 20°C (INERIS 2010) ; 0,275 kPa à 220 °C et 8,8 kPa à 312,3 °C (INRS, 2016) et se
5 sublime à 135°C (INRS, 2016, OSHA 1006). Le trioxyde de diarsenic est un composé
6 amphotère avec prédominance, toutefois, de ses propriétés acides (ses solutions aqueuses
7 sont faiblement acides).

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



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

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


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

18

19 3.2 Réglementation

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

21 **Tableau 12 : Classification de l'arsenic**

ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
00	Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 3	H301 : Toxique en cas d'ingestion	Danger	
	Toxicité aiguë (par inhalation), catégorie 3	H331 : toxique par inhalation		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger aigu, catégorie 1	H400 : très toxique pour les organismes aquatiques		
	Dangers pour le milieu aquatique – danger chronique, catégorie 1	H410 : très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme		

22 (source Echa : [https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-](https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-discli/details/85010)
23 [discli/details/85010](https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-discli/details/85010) , consulté le 09/04/2020)

24

25

26

27

28

29

1

Tableau 13 : Classification du trioxyde de diarsenic

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

2 (source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/112594>, consulté le 09/04/2020)

3

4

5

Tableau 14 : Classification de l'arsine

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

6 (source Echa : <https://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/details/13816>, consulté le 09/04/2020)

7

8

9

1

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

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

9

10 Réglementation Seveso :

- 11 • Arsenic Substance Seveso III, catégorie, H2 et E1
- 12 • As₂O₃ : Substance Seveso III, catégorie Named, H2 et E1
- 13 • Arsine : Substance Seveso III, catégories Named, H2, P2, E1

14

15 Surveillance de la qualité de l'air :

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

22

23 **3.3 Utilisations et situations d'exposition**

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

26

27 La majeure partie de l'arsenic anthropique atmosphérique provient des fumées émanant des
28 industries de production d'As₂O₃ et de la combustion de produits fossiles (charbons, pétroles,
29 huiles) qui contiennent un pourcentage important d'arsenic.

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

31

32 **Applications industrielles ou agricoles : As et dérivés inorganiques**

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

47

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

- 1 L'arsine, peu utilisée dans l'industrie, trouve quelques applications dans l'industrie électronique
2 (dopage des semi-conducteurs) et en synthèse organique. Mais de nombreuses opérations
3 industrielles peuvent occasionner le dégagement d'hydrogène arsénié (INRS 2006) :
- 4 - traitement de minerais arsenicaux ou de minerais contenant des impuretés d'arsenic
5 (zinc surtout, mais également cuivre, étain ou plomb) ; grillage de l'or ;
 - 6 - fonderies de métaux ferreux, fonderies d'étain et de zinc, électrolyse... ;
 - 7 - détartrage acide de chaudières ;
 - 8 - bronzage d'art (traitement de pièces métalliques dans des solutions acides contenant de
9 l'arsenic) ;
 - 10 - restauration de peintures contenant des pigments arsenicaux ;
 - 11 - oxydation humide d'AIA en alumine dans des structures à semi-conducteurs.

12 Applications industrielles et exposition à l'As₂O₃

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

- 14 - lors de la fusion du plomb ou du cuivre, l'arsenic combiné avec ces métaux s'évapore et
15 s'oxyde dans l'air en donnant naissance à des particules de trioxyde d'arsenic. Celles-ci
16 sont recueillies et purifiées par grillage en présence de pyrite (FeS₂) ou de galène (PbS)
- 17 - produit de base pour la fabrication de nombreux composés d'arsenic. Il est également
18 utilisé comme intermédiaire chimique pour la fabrication d'herbicides, de raticides, de
19 fongicides et d'insecticides. Cependant, cette dernière application a diminué au profit des
20 pesticides organochlorés et organophosphatés. Il est d'autre part utilisé pour la production
21 d'arsenic élémentaire et en tannerie pour la conservation des peaux.
22

23 3.4 Valeurs limites d'exposition professionnelle

24 3.4.1 VLEP françaises

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

- 26 • Trioxyde de di-arsenic, exprimé en As (As₂O₃) :
 - 27 ○ VLEP-8h : 0,2 mg.m⁻³ (circulaire du Ministère du Travail du 5 mars 1985)
 - 28 ○ VLCT-15min : non établie
- 29 • Arsine (AsH₃) :
 - 30 ○ VLEP-8h : 0,2 mg.m⁻³
 - 31 ○ VLCT : 0,8 mg.m⁻³ (circulaire du Ministère du travail du 21 mars 1983)

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

33 3.4.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2019/983

34 La directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 juin 2019, modifiant la
35 directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition
36 à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail, établit la VLEP contraignante suivante pour
37 « Acide arsénique et ses sels, ainsi que les composés inorganiques de l'arsenic » :

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

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

3.5.1 Recensement des méthodes de mesure

Air des lieux de travail

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

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

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

Dans le rapport d'activités de l'école des mines de Douai relatif à la spéciation du Pb, Ni, Cd et As contenus dans les particules atmosphériques (Perdrix, 2000), il est précisé que « les schémas de spéciation trouvés dans la littérature scientifique reposent encore majoritairement sur les techniques d'analyse chimique globales, et en particulier sur les extractions chimiques séquentielles, bien que celles-ci manquent parfois de sélectivité et de sensibilité ». Ainsi dans le cas particulier de la spéciation de l'arsenic dans des particules atmosphériques d'air ambiant, il est fait référence dans ce rapport au schéma de spéciation de Spini et al. (1994) qui propose de déterminer les espèces de l'arsenic les plus courantes dans l'air ambiant. Il permet de quantifier les proportions respectives d'arsenic particulaire et gazeux, d'As(III), d'As(V), d'As élémentaire, d'arsenic organique (MMA, DMA, TMAO, MeAsH₂, Me₂AsH et Me₃As) et d'arsine (cf. Annexe 2).

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

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

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

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

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

8

9

Version pour consultation - ne pas citer - ne pas référencer

1

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

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

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Désorption / Extraction	Analyse	Substance échantillonnée		
							As, sels part. (non volatils)	As ₂ O ₃	AsH ₃
3	Prélèvement sur filtre Analyse par spectrométrie fluorescence X	HSE MDHS 91/2	Membrane MCE	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	-	SFX	X	-	-
4a	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	DGUV Information 213-503 Method 04	Membrane MCE	GSP 10	Mélange d'acides	SAA-AET	X	-	-
		IFA 6195							
		INRS MétroPol M 120	Filtre en fibres de quartz	CFC					
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC	CFC					
4b	Prélèvement actif sur filtre imprégné Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	NIOSH 7901	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃	CFC	Mélange d'acides et reprise HNO ₃ et sel de nickel	SAA-AET	X	X	
		DGUV Information 213-503 Method 4	Fibres de quartz imprégné Cs ₂ CO ₃	CFC	Mélange d'acides				
4c	Prélèvement sur tube adsorbant Désorption acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	NIOSH 6001	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	-	HNO ₃ et reprise HNO ₃ et sel de nickel				X
5a	Prélèvement sur filtres Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'Arsine	NIOSH 7900	Membrane MCE	CFC	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	SAA avec production arsine	X		
5b	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures	ISO 11041:1996	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI NaBH ₄	SAA avec prod. d'hydrures	(X)	X	
		INSHT MTA/MA-035/A96	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃						
		MétroPol M-283	Filtre en fibres de quartz	CFC	H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ ,				

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Désorption / Extraction	Analyse	Substance échantillonnée		
							As, sels part. (non volatils)	As ₂ O ₃	AsH ₃
			imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol		HCl, KI, NaBH ₄				
6	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par ICP – AES	MétroPol M-134	Filtre en fibres de quartz imprégné Na ₂ CO ₃ et glycérol (QIAS) + filtre quartz imprégné AgNO ₃ (QIAG)	CFC	Eau ou mélange d'acides	ICP-AES	X	X	X
7	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par SAA-F	INRS MétroPol M-121	Filtre en fibres de quartz	CFC	Mélange d'acides	SAA-F	X		
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						

1

2

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

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

8 Le détail des méthodes de mesure en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation
9 figure dans l'Annexe 1.

10

11 Air intérieur :

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

14

15

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

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

- 0,1 à 2 *VLEP-8h : 1 à 20 µg.m⁻³ pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP – 8h

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

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

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

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

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Minéralisation	Analyse	Classement		
							prélèvement	analyse	méthode globale
			PVC	(non précisé)					
		OSHA 1006	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois			2		
		IRSST 394	Membrane MCE	CFC + capsule interne					
3	Prélèvement sur filtre Analyse par spectrométrie fluorescence X	HSE MDHS 91/2	Membrane MCE	préleveur de la fraction inhalable (non précisé)	-	SFX	3	3	3
4a	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	DGUV Information 213-503 Method 04	Membrane MCE	GSP 10	Mélange d'acides	SAA-AET	3(*)	2	3(*)
		IFA 6195							
		INRS MétroPol M 120	Filtre en fibres de quartz	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	Mélange d'acides		2	3(*)	
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						
5a	Prélèvement sur filtres Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'arsine	NIOSH 7900	Membrane MCE	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄	SAA avec production arsine	2	3	3
7	Prélèvement actif sur filtre Minéralisation acide Analyse par SAA-F	INRS MétroPol M-121	Filtre en fibres de quartz	CFC avec prise en compte du dépôt sur les parois	Mélange d'acides	SAA-F	2	3(*)	3(*)
		NF X 43-275	Fibres de quartz, membrane MCE ou PVC						

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

1
2

1
2

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

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

(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b)
 (a) Prélèvement à adapter (Cf. § 3.5.2.2.3.3)

3
4

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

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

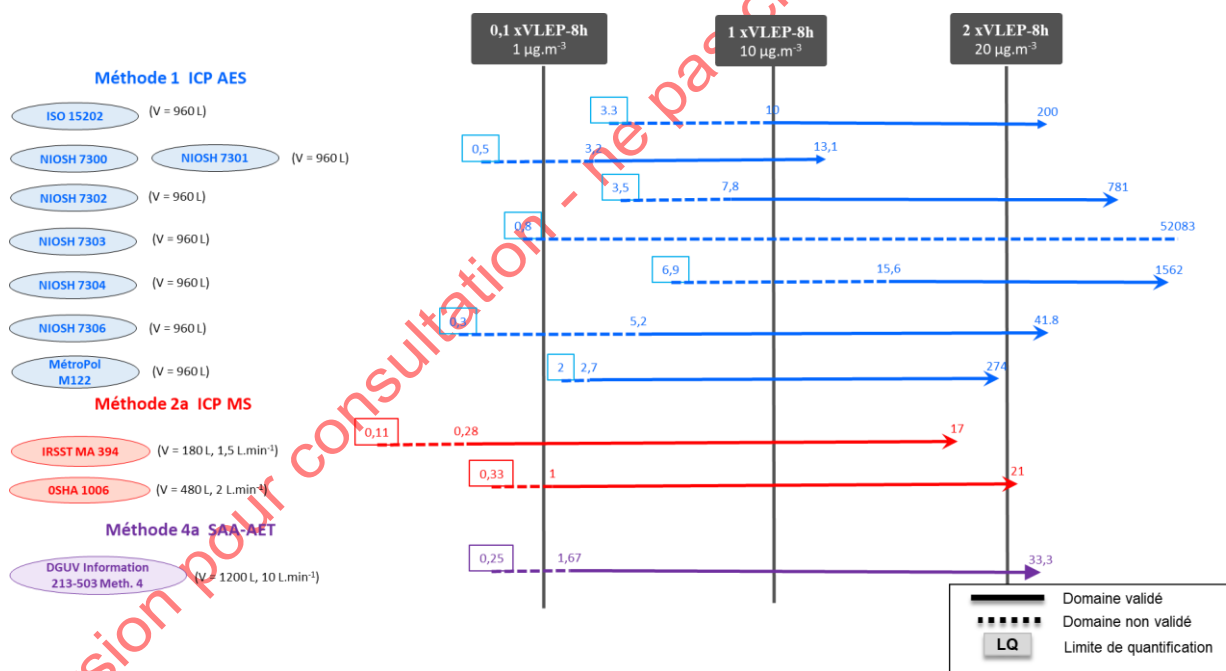


Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels non volatils comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (méthodes d'analyse classées en catégorie 1A, 1B et 2) (en As total)

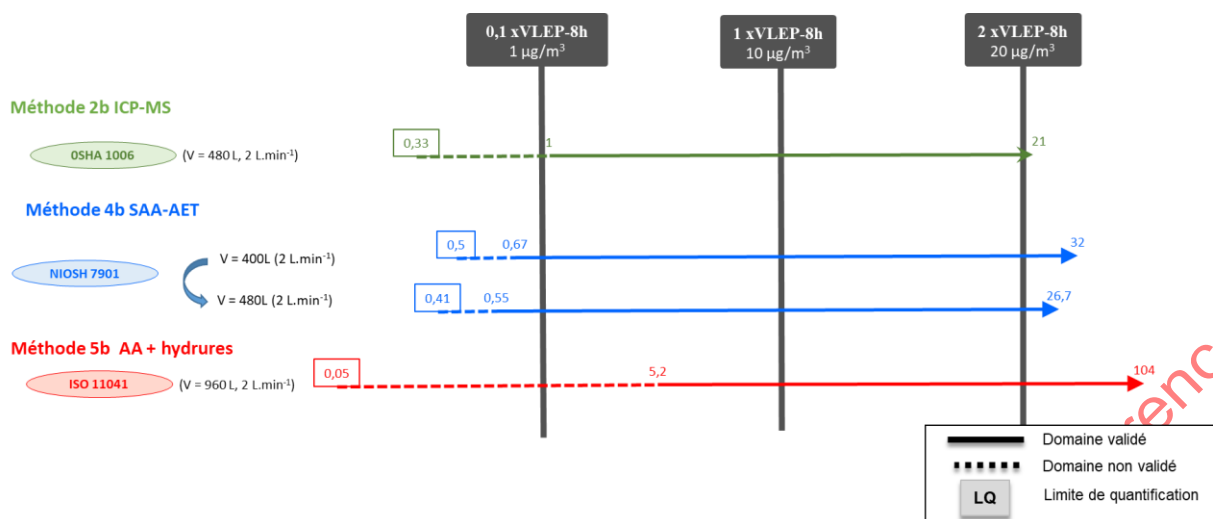


Figure 4 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsenic total particulaire et As₂O₃ comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total)

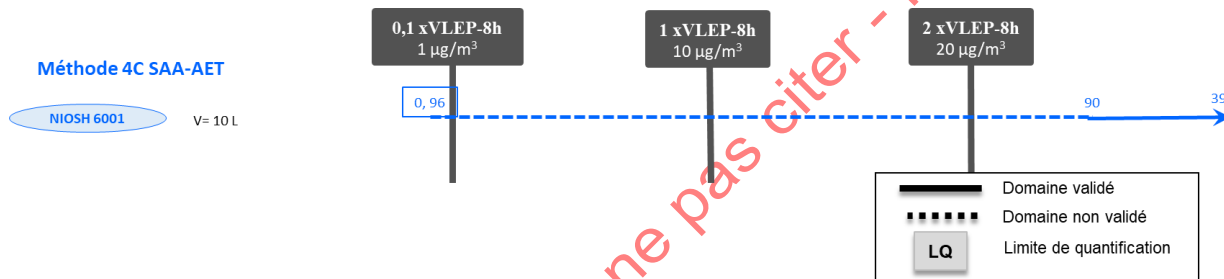


Figure 5 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes de mesure de l'arsine (AsH₃) comparé au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h de la directive européenne (en As total)

Remarques générales :

Remarque concernant la validation des méthodes de mesure :

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

Remarques concernant les modes de minéralisation :

- o différents modes de minéralisation sont proposés dans les protocoles/méthodes recensés. Ces modes de digestion sont notamment fonction du support utilisé et de l'aspect supposé réfractaire des particules collectées. Ces protocoles, dans la limite de ces deux items, sont néanmoins transposables d'une méthode d'analyse à l'autre (à quelques exceptions près, notamment, par exemple, s'agissant de l'utilisation de HClO₄+HNO₃ qui est déconseillé dans le cas de l'analyse par ICP-MS). Le détail des modes de digestion proposés dans les différents protocoles est présenté dans le Tableau 19 et en Annexe 1 de ce document ;
- o les performances des différents protocoles **notamment les limites de quantification/détection** sont fonction de ces modes de digestion. C'est pourquoi

1 l'évaluation des différentes méthodes sera implicitement liée aux modes de
 2 digestion proposés dans le protocole associé. En conclusion, les LD/LQ de chacun
 3 des protocoles ne sont en aucun cas transposables car elles sont dépendantes de
 4 plusieurs facteurs dont le mode de mise en solution (mode de chauffage, volumes
 5 et nature des acides utilisés, volume d'extraction total), le support de prélèvement et
 6 bien entendu la méthode d'analyse (sensibilité de l'appareillage).

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

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

8
 9 - **Remarques concernant la prise en compte du dépôt sur les parois :**

10 Quel que soit le dispositif de prélèvement utilisé, il est recommandé, notamment dans la norme
 11 15202-1 (annexe A) et 15202-2 (annexe J), de prendre en compte ou d'évaluer le dépôt sur les
 12 parois. Plusieurs modes opératoires pour prendre en compte ces dépôts sont décrits comme : la
 13 mise en solution de l'échantillon à l'intérieur du corps de l'échantillonneur, la récupération par
 14 brossage, la récupération par essuyage des surfaces internes à l'aide d'une lingette humidifiée.
 15 Ces éléments doivent être pris en compte dans le bilan des incertitudes. Le mode opératoire qui a
 16 été évalué dans un cadre limité et semble être quantitatif pour des applications sélectionnées est
 17 l'essuyage par voie humide des surfaces internes (norme NF ISO 15202-1).
 18 Dans les protocoles recensés pour cette expertise, seul le protocole OSHA 1006 (Méthode 2 /
 19 analyse par ICP/MS) décrit une procédure de récupération de dépôts sur les parois par essuyage
 20 et évalue, partiellement, les performances associées.

21
 22 - **Remarques concernant les dispositifs de prélèvement :**

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

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

33 La CFC seule est préconisée dans la plupart des méthodes. Dans l'expertise PSES, ce dispositif a
 34 été classé en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction conventionnelle inhalable.

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

7

8 Méthodes avec filtre imprégnés :

9 Dans le cas de l'utilisation d'une CFC seule pour un prélèvement sur filtre imprégné, il n'est pas
10 possible de récupérer les dépôts sur les parois, soit par rinçage directement dans la cassette, soit
11 par essuyage en raison de la réaction chimique nécessaire sur le filtre imprégné pour piéger cette
12 substance. De ce fait, le dispositif de prélèvement CFC utilisé avec des filtres imprégnés est classé
13 en catégorie 3 au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

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

17

18 - Remarques concernant la capacité de piégeage (rétention) et rendement de 19 minéralisation :

20 Dans les référentiels normatifs applicables aux métaux, métalloïdes (EN 482, EN 13890), il est
21 mentionné que « *le biais associé au taux de récupération analytique est éliminé lors de la mise au*
22 *point de la méthode analytique, mais cela n'est pas toujours possible. Conformément à l'ENV*
23 *13005, s'il est significatif, il convient de corriger le biais sur les résultats de mesurages.*
24 *Cependant, cela est souvent impossible dans la pratique, par exemple dans des procédures de*
25 *mesure de métaux et de métalloïdes dans des échantillons d'air prélevé sur les lieux de travail, du*
26 *fait de la variation du biais analytique avec la matrice d'échantillon. Le biais analytique doit par*
27 *conséquent être estimé et traité comme une composante d'incertitude ».*

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

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

35

36 - Remarques concernant l'influence des conditions environnementales et 37 interférences sur la capacité de piégeage :

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

41

42 - Remarques sur la conservation des échantillons :

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

1 stockage et au transport de l'échantillon ne sont pas des critères pris en compte dans l'évaluation
2 des méthodes (Anses, 2020a), hormis dans le cas de l'arsine.

3
4 **Le classement qui suit est basé sur l'évaluation de l'analyse de l'arsenic élémentaire (quelle**
5 **que soit l'espèce prélevée) et est exprimée en As.**

6 7 3.5.2.1 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'arsenic et de ses sels 8 particulaires non volatils

9 3.5.2.1.1 *Méthode 1 : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide- Analyse par ICP – AES*

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

15 16 3.5.2.1.1.1 **Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction** 17 **conventionnelle inhalable**

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

- 19 - une cassette fermée (CFC) avec : filtre en fibres de quartz (NF ISO 15202, INRS MétroPol
20 M122, NF X 43-275) filtre en esters de cellulose (NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, NF ISO
21 15202, INRS MétroPol M124, NF X 43-275), PVC (NIOSH 7300, 7301, 7304, NF X 43-
22 275). Ce dispositif, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction
23 inhalable sous réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la
24 norme NF ISO 15202 (Anses, 2020b) ;
- 25 - une cassette fermée avec capsules MCE (NIOSH 7306, INRS MétroPol M 125). Ce
26 dispositif, est classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable
27 (Anses, 2020b) ;
- 28 - un échantillonneur de la fraction inhalable conformément aux dispositions de l'EN 13205
29 (NF ISO 15202), sans plus de précision. La norme NF ISO 15202 mentionne que le dépôt
30 sur les parois doit être pris en compte selon le dispositif de prélèvement utilisé (Cf. §
31 Remarques générales).

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

38 **Les dispositifs de prélèvement sont donc classés en catégorie 2 sous réserve, selon le**
39 **dispositif, de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO**
40 **15202.**

41 3.5.2.1.2 *Evaluation de la méthode d'analyse*

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

1 Domaine de validation :

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

9
 10 **Tableau 20 : Domaines de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 1 déterminés pour**
 11 **960 L d'air prélevé – ICP-AES**

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

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

12

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

18

19 Limite de quantification :

20 Les limites de quantification mentionnées dans les protocoles (en gras) ou calculées d'après la
 21 limite de détection (en italique) sont synthétisées dans le tableau suivant. Elles sont généralement
 22 inférieures à 0,1*VLEP-8h, excepté pour les protocoles NIOSH 7302, NIOSH 7304 et NF ISO
 23 15202-3.

24

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

Protocole	LD (µg/filtre)	Vol. minéralisation final (mL)	LD ^(a) (ng.mL ⁻¹)	LD ^(b) (µg.m ⁻³)	LQ ^(b) (µg.m ⁻³)	n * VLEP – 8h
NIOSH 7300 7301 (MCE)	0,14	25	5,6	<i>0,15</i>	<i>0,5</i>	0,05
NIOSH 7300 7301 (PVC)	0,14	25	5,6	<i>0,15</i>	<i>0,5</i>	0,05
NIOSH 7302	1	25	<i>40</i>	<i>1,04</i>	<i>3,5</i>	0,35

NIOSH 7303	0,225	25	9,0	0,23	0,8 ^(c)	0,08
NIOSH 7304	2	50	40	2,08	6,9	0,69
NIOSH 7306	0,099	NR	NR	0,10	0,3	0,03
NF ISO 15202-3 ^(d)	0,475	25	19	0,49	3,3	0,33
INRS MétroPol M 122 ^(e)	0,48	15	32	0,5	2	0,2
INRS MétroPol M124 ^(f)	NR	NR	~ 10	NR	NR	-
INRS MétroPol M 125	NR	NR	NR	NR	NR	-

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

1

2

3 Taux de récupération :

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

7

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

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

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

8

9 Conservation des échantillons : pas de données disponibles.

10 Linéarité du détecteur :

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

12 Spécificité de la méthode :

13 La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient
 14 spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique
 15 (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en
 16 sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic la moins interférée. Les longueurs d'onde utilisées
 17 dans les différents protocoles sont les suivantes : 193,606 nm axial (ISO), 189 nm (INRS MétroPol
 18 M-122, NIOSH 7300 en axial, NIOSH 7301, NIOSH 7306), 193,8 nm (NIOSH 7302, NIOSH 7304)
 19 ou non précisé (NIOSH 7303, INRS MétroPol M124 et M125). Les logiciels de pilotage de

1 l'instrument permettent également de corriger une interférence entre deux éléments par un facteur
2 de correction inter-élément. Les interférences analytiques n'ont pas été étudiées de manière
3 spécifique. Au vu de la sélectivité de la technique d'analyse, ce critère n'est pas jugé déterminant.

4 Incertitudes :

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

- 7 • NIOSH 7300, 7301 : ne mentionnent que des taux de recouvrement et la LD (cf. Tableau 21
8 et Tableau 22) ;
- 9 • NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-ondes), deux types de supports sont distingués :
 - 10 ✓ membranes en MCE : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude
11 élargie (accuracy) sur 2,5 à 750 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) :
12 respectivement : -0,2249, 0,554 % et ± 23,4 % ;
 - 13 ✓ membranes en PVC : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude
14 élargie (accuracy) sur 5,025 µg/filtre (à 1500 µg/filtre (n= 5 ou 6 sans précision des
15 concentrations), respectivement : 0,063 , 0,0461% et ± 14,3% ;
- 16 • NIOSH 7303 : le protocole ne rapporte pas de données d'incertitude mais mentionne que la
17 méthode est validée pour une charge allant jusqu'à au moins 0,05 g de matériau brut (bulk
18 material) avec des taux de recouvrement compris entre 90 et 110 % ;
- 19 • NIOSH 7306 : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy)
20 sur la plage de 5 à 40,1 µg/ech : 0,0141, 0,052 % et ± 10,7% respectivement (essai
21 interlaboratoires, n=23) ;
- 22 • INRS MétroPol M122 : écart-type de répétabilité déterminé par 10 mesures d'un étalon dans
23 la matrice fibres de quartz (concentration de la solution : 1,5 mg.mL⁻¹ soit 0,024 mg.m⁻³ pour
24 960 L d'air prélevés et V_{extraction} = 15 mL) : 2,1% ;
- 25 • la norme ISO 15202 précise que des expériences de laboratoire ont été réalisées pour
26 démontrer que la procédure de mesurage dans son ensemble est conforme aux exigences
27 générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 concernant l'incertitude
28 globale des mesurages réalisés pour comparaison avec les valeurs limites, notamment pour
29 l'arsenic. La méthode a été jugée conforme aux exigences de la norme NF EN 482 en
30 considérant un débit d'échantillonnage de 2 L.min⁻¹ pour les mesurages réalisés en vue
31 d'une comparaison avec la valeur limite moyenne de 8 heures pondérée en temps (durée
32 de prélèvement de 30 min à 8 heures). Cependant, ces expériences ont été réalisées sur la
33 base d'une comparaison avec les valeurs limites anglaises (10 à 200 µg.m⁻³), équivalente à
34 10 fois la VLEP-8h inhalable proposée.

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

44 ***Cette méthode est donc classée en catégorie 1B pour le contrôle réglementaire de la VLEP-***
45 ***8h recommandée.***

46 3.5.2.1.2.1 Classement de la méthode de mesure

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

7 **3.5.2.1.3 Méthode 2a : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide- Analyse par ICP – MS**

8 Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement par pompage à l'aide d'un dispositif de
9 prélèvement de la fraction inhalable sur un filtre. Le support après prélèvement est minéralisé en
10 milieu acide pour réaliser un dosage par spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-
11 MS). Deux protocoles (OSHA 1006, IRSST MA-394) et une norme (ISO 30011) préconisent cette
12 méthode.

13 **3.5.2.1.3.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction**
14 **conventionnelle inhalable**

15 Le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable n'est pas précisé dans la norme NF ISO
16 30011, celle-ci renvoyant à la norme NF ISO 15202-1 pour le prélèvement (Cf. méthode 1,
17 §3.5.2.1.1.1).

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

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

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

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

29 **3.5.2.1.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse**

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

31

32 Domaine de validation :

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

35 - la norme ISO 30011 n'apportant aucune précision sur le domaine de validation, ce
36 protocole ne sera donc pas pris en compte dans le reste de l'évaluation ;

37 - IRSST : entre 0,28 µg.m⁻³ à 17 µg.m⁻³ pour 180 L d'air prélevé, ce qui couvre 0,03 à 1,7 fois
38 la VLEP-8h, soit en convertissant en quantité sur le filtre (en prenant en compte le volume
39 de 180 litres) un domaine qui va de 0,05 à 3,1 µg par support. Ainsi, en considérant un
40 volume de prélèvement de 960 L, le domaine couvre 0,05 à 3,18 µg.m⁻³ ;

41 - OSHA : 1 à 21 µg.m⁻³ (V = 480 L), soit 0,1 à 2 fois la VLEP-8h, soit en convertissant en
42 quantité sur le filtre (en prenant en compte le volume de 480 litres) un domaine qui va de
43 0,48 à 10,1 µg par support. Ainsi, si on considère un volume de prélèvement de 960 L, le
44 domaine couvre 0,5 à 10,5 µg.m⁻³ ;

- 1 Le domaine de validation de l'OSHA couvre donc l'intervalle 0,1 à 2 fois la VLEP-8h avec un
2 prélèvement de 480 L d'air soit de 4 heures au débit de 2 L.min⁻¹. De plus, la sensibilité de la
3 méthode la rend particulièrement intéressante et donc applicable sous conditions de dilutions
4 appropriées.
- 5 Le protocole IRSST ne permet pas d'atteindre 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 180 L d'air (2h
6 à 1,5 L.min⁻¹).
- 7 Cependant, dans ces deux cas, les volumes de prélèvement préconisés ne sont pas limitants et il
8 est possible de prélever un volume d'air plus important. En effet, pour ces deux protocoles :
- 9 - que ce soit au volume préconisé ou pour 960 litres, la concentration basse du domaine de
10 validation reste bien inférieure à 0,1 VLEP-8h ;
- 11 - la notion de claquage n'existant pas du fait de la nature de ces composés, la limite haute
12 du domaine de validation mentionnée dans ces protocoles n'est pas une limite absolue et il
13 devrait être possible de couvrir 2*VLEP-8h avec un prélèvement de 960 L d'air, sous
14 réserve de respecter la rétention maximale (R) du support pour éviter le colmatage⁸.

15 Limite de détection:

16 Elles sont particulièrement faibles avec :

- 17 - OSHA : la limite de détection est de 0,049 µg / filtre, soit 0,102 µg.m⁻³ pour 480 L d'air
18 prélevé ;
- 19 - IRSST : la limite de détection est de 0,056 µg.L⁻¹, soit 5,6 ng/filtre (volume de digestion de
20 10 mL et une dilution au 1/10), ce qui correspond à une limite de détection de 0,031 µg.m⁻³
21 pour 180 L d'air prélevé ;
- 22 - ISO : plusieurs limites de détection issues de plusieurs références, dont l'OSHA 1006, sont
23 mentionnées : 0,0074 à 0,38 µg.L⁻¹.

24 Limite de quantification :

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

29

30 Taux de récupération :

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

- 37 ✓ le taux de recouvrement de membranes en esters de cellulose (MCE) dopées à 0,15, 0,5, 2,5,
38 5 et 10 µg (n=6 pour chaque niveau de concentration) (soit 0,31 à 20,8 mg.m⁻³ pour 480 L d'air
39 prélevé) est de de 97,6 % toute charge confondue (avec une minéralisation HNO₃/H₂O₂/HCl et
40 un chauffage micro-ondes et un taux variant de 90,1 à 101 % selon les concentrations). Le

⁸ La rétention R désigne la densité surfacique de matière collectée sur un filtre, qu'il est recommandé de ne pas dépasser si l'on veut limiter les pertes de matière par choc, pendant le transport par exemple. (Anses, 2020b).

- 1 taux de recouvrement par minéralisation $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ et chauffage par plaque est peu
2 satisfaisant avec un rendement moyen de 11,2 % (et pour des concentrations de dopage allant
3 de 2,5 à 10 μg) ;
- 4 ✓ l'évaluation de l'efficacité de rétention à 5 μg d'As soluble avec dopage suivi d'une aspiration
5 d'air humide 80 % humidité pdt 5 heures à 2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (concentration équivalente de 8,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)
6 indique un taux de récupération de 99,0 % ;
- 7 ✓ le taux de récupération du PAD (backup) dopé avec 5 μg d'As est de 101 % ;
- 8 ✓ le taux de recouvrement des membranes MCE utilisées pour essuyer les parois dopées avec 5
9 μg d'As est de 103 % ;
- 10 ✓ la digestion du CRM 1648 (en plaque chauffante et micro-ondes) comportant 11,7 μg d'As
11 (n=6) présente un taux de recouvrement de 105 %.

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

14

15 Conservation :

16 OSHA 1006 : la conservation a été testée par dopage des filtres avec As_2O_3 en solution (19,82 μg
17 d'arsenic) et en cassettes (passage d'un flux d'air : 4h à 2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, HR = 80% et T = 22,2°C), puis
18 stockage à température ambiante et analyse après 0, 3, 7, 10, 14, 17 jours. Les taux de
19 recouvrement varient de 92,9 à 104% %.

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

22

23 Linéarité du détecteur :

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

26 Spécificité de la méthode :

27 La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient
28 spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique
29 (sans distinction du composé). L'As présente un seul isotope stable (^{75}As). Les interférences
30 doivent donc être générées à $m/z=75$. Les interférences isobariques et polyatomiques avec
31 l'arsenic sont connues (notamment $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl} = ^{75}\text{As}$ (+ $^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}$, $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}$)) et peuvent être réduites
32 en optimisant les paramètres d'introduction des échantillons (nébulisation, cellule de collision, ...),
33 ou en éliminant la contribution de l'interférence (équations de correction). Ainsi, il est mentionné
34 dans la norme ISO 30011 que « Pour l'analyse des métaux et métalloïdes subissant l'interférence
35 d'ions polyatomiques contenant du chlore, l'utilisation d'acide chlorhydrique ou perchlorique est
36 déconseillée, à moins qu'une cellule de Collision/réaction ne soit employée. ».

37

38 Incertitudes :

39 De nombreuses données sont disponibles selon les protocoles :

- 40 - IRSST MA-394: incertitude analytique (CVa) : 3,0 %, précision (Fidélité) : 2,7%
41 (répliquabilité) et 3,5 % (répétabilité) ; justesse : 97,2 % ; récupération : 97,3 % (n= ?) ;
- 42 - OSHA 1006 : incertitude type composée relative (standard error estimate) : $\pm 5,75$ %,
43 Incertitude globale élargie (precision) : $\pm 11,3$ % ;

- 1 - la norme ISO 30011 précise que la méthode s'est avérée conforme aux exigences relatives
2 à l'incertitude spécifiées dans l'EN 482 en comparaison avec la Threshold Limit Value
3 (TLV) établies par l'ACGIH, à savoir une TWA de 0,01 mg.m⁻³ pour l'arsenic et ses
4 composés inorganiques. Ainsi, la méthode répond aux exigences en matière d'incertitude
5 élargie sur la gamme 0,1 à 2*VLEP-8h.

6
7 ***Le protocole IRSST MA-394 est peu détaillé. La détermination du taux de récupération***
8 ***moyen a probablement été réalisée par dopage des supports avec des solutions, ne tenant***
9 ***ainsi pas compte du rendement de minéralisation. De même, bien que les données de***
10 ***validation soient présentes, la procédure de détermination de ces données reste peu***
11 ***détaillée.***

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

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

25 26 **3.5.2.1.3.3 Classement de la méthode de mesure**

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

32 33 **3.5.2.1.4 Méthode 3: Prélèvement actif sur filtre - Analyse par spectrophotométrie fluorescence X**

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

38 39 **3.5.2.1.4.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction** 40 **conventionnelle inhalable**

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

1 doit être, inférieure à 2,5 µm. Ce diamètre ne correspond pas aux diamètres aérodynamiques
2 médians de la fraction conventionnelle inhalable (ni alvéolaire).

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

5

6 **3.5.2.1.4.2 Evaluation de la méthode d'analyse**

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

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

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

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

22 Les seules données de validation rapportées sont :

- 23 - une limite de quantification de 1 µg, soit 4,2 µg.m⁻³ pour 240 L d'air prélevés, ne permettant
24 donc pas d'atteindre le dixième de la VLEP-8h dans ces conditions ;
- 25 - les incertitudes élargies déterminées pour 240 L d'air prélevé sur un domaine couvrant 1 à
26 2 fois la VLEP-8h : 32%, et 5 à 20 fois la VLEP-8h : 25,8%.

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

29

30 **3.5.2.1.4.3 Classement de la méthode de mesure**

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

34 **3.5.2.1.5 Méthode 4a : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par**
35 **spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA –**
36 **AET)**

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

41 Cette méthode est décrite par 4 protocoles différant essentiellement par le dispositif et le support
42 de prélèvement préconisé :

- 1 - DGUV Information 213-503 Method 04 et IFA 6195 : le prélèvement est effectué sur une
 2 membrane MCE à l'aide d'un GSP10. Les deux protocoles présentent les mêmes données
 3 de validation ;
- 4 - INRS MétroPol M 120 et NF X 43-275 : le prélèvement est effectué sur un filtre en fibres de
 5 quartz (ou membrane MCE ou PVC pour NF X 43-275) à l'aide d'une CFC. Les deux
 6 protocoles ne présentent pas de données de validation.

7 3.5.2.1.5.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction 8 conventionnelle inhalable

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

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

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

19 3.5.2.1.5.2 Evaluation de la méthode d'analyse

20 Modes de minéralisation :

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

29 Domaine de validation :

30 La méthode a été validée par dopage des supports avec des quantités d'arsenic variables (Cf.
 31 Tableau 23) préparées à partir d'une solution mère en As (Arsenic ICP standard) (concentration
 32 1000 mg/L).

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

Protocole	Quantité d'As (µg/filtre)	Vol recommandé (L)	débit L.min ⁻¹	Concentration atmosphérique (µg.m ⁻³)	n * VLEP - 8h
DGUV IFA	2 - 40	1200L (2h)	10	1,67 - 33,3	0,1 – 3,3

39 Limite de quantification :

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

3

4 Domaine de mesure accessible :

5 Compte tenu de la LQ ($0,3 \mu\text{g}$) et de la limite haute du domaine de validation ($40 \mu\text{g}$), le domaine
6 $0,1$ à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$ est couvert dans les conditions du protocole pour un prélèvement de 2 heures.

7 La quantité maximale prélevée étant $40 \mu\text{g}$, il est possible de prélever jusqu'à 2 000 L d'air à
8 $2 \cdot \text{VLEP-8h}$, soit un prélèvement de 200 min au débit recommandé. Ainsi, en considérant un
9 prélèvement de 3 heures au débit recommandé, le domaine de mesure accessible est de $0,17$ à
10 $22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui permet de couvrir le domaine $0,1$ à $2 \cdot \text{VLEP-8h}$.

11

12 Taux de récupération :

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

19

20 Conservation des échantillons :

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

23 Linéarité du détecteur :

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

25 Spécificité de la méthode :

26 La méthode n'est pas spécifique de la substance en ce qui concerne le prélèvement mais devient
27 spécifique par le choix de la méthode d'analyse pour laquelle l'arsenic a une réponse spécifique
28 (sans distinction du composé). Les interférences spectrales peuvent être minimisées en
29 sélectionnant la longueur d'onde de l'arsenic appropriée. La longueur d'onde utilisée est $193,7 \text{ nm}$.
30 L'effet Zeeman est corrigé dans le protocole DGUV Information 213-503 Method 04. On
31 considèrera toutefois qu'au vu de la sélectivité de la technique d'analyse, ce critère n'est pas
32 déterminant.

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

37 Incertitudes :

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

43 ***La méthode d'analyse a été validée dans les conditions des protocoles DGUV Information***
44 ***213-503 Method 04 et IFA 6195 (membrane MCE) pour un domaine de concentration allant***

1 de 0,1 à 3,3 fois la VLEP-8h pour 1200 L d'air prélevé. La détermination du taux de
2 récupération moyen a été réalisée par dopage et les taux de récupération sont très
3 satisfaisants. Les incertitudes élargies sont conformes aux exigences de l'EN 482. Ainsi,
4 dans ces conditions, la méthode d'analyse est classée en catégorie 2 pour le contrôle
5 réglementaire de la VLEP-8h inhalable.

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

9 3.5.2.1.5.3 Classement de la méthode de mesure

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

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

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

22 3.5.2.1.6 Méthode 5a : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par 23 spectrométrie d'absorption atomique avec production d'Arsine

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

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

30 3.5.2.1.6.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction 31 conventionnelle inhalable

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

34 La CFC est classée en catégorie 2 au regard de sa conformité à la fraction inhalable, sous
35 réserve de prendre en compte les dépôts sur les parois conformément à la norme NF ISO
36 15202.

37 3.5.2.1.6.2 Evaluation de la méthode d'analyse

38 Modes de minéralisation :

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

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

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

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

10 3.5.2.1.6.3 Classement de la méthode de mesure

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

16 3.5.2.1.7 Méthode 7 : Prélèvement actif sur filtre - Minéralisation acide - Analyse par SAA-F

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

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

21 3.5.2.1.7.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction 22 conventionnelle inhalable

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

26 3.5.2.1.7.2 Evaluation de la méthode d'analyse

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

29 3.5.2.1.7.3 Classement de la méthode de mesure

30 **Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 2 au regard de sa conformité à la**
31 **fraction inhalable et la méthode d'analyse en catégorie 3^(*), la méthode de mesure**
32 **consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre, une minéralisation acide puis une**
33 **analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme (SAA – F) est classée en catégorie**
34 **3^(*) pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h.**

35 3.5.2.2 Evaluation détaillée des méthodes de mesure d'As particulière

36 3.5.2.2.1 Méthode 2b: Prélèvement actif sur filtre + backup pad imprégné - Minéralisation acide- 37 Analyse par ICP – MS

38 Cette méthode 2b est décrite par le protocole OSHA 1006. Elle consiste à effectuer un
39 prélèvement à l'aide d'une cassette fermée contenant une membrane en esters de cellulose et un
40 backup pad en cellulose imprégné de carbonate de sodium pour prélever plus efficacement le
41 trioxyde de diarsenic. La méthode d'analyse est celle décrite au § 3.5.2.1.3.2.

1 3.5.2.2.1.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction 2 conventionnelle inhalable

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

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

7 3.5.2.2.1.2 Evaluation de la méthode d'analyse

8 Cette méthode d'analyse a été détaillée en amont au § 3.5.2.1.3.2 et classée en 1A.

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

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

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

27 3.5.2.2.1.3 Classement de la méthode de mesure

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

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

38 3.5.2.2.2 Méthode 4b : Prélèvement actif sur filtre imprégné – Minéralisation acide - Analyse par 39 spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – 40 AET)

41 La méthode est décrite par les protocoles NIOSH 7901 et DGUV Information 213-503 Method 4.
42 Elle est très similaire à la méthode 4a (Cf. § 3.5.2.1.5.2) : la méthode d'analyse est identique ,
43 toutefois, le prélèvement actif, au lieu d'être réalisé sur un filtre simple, est réalisé sur une
44 membrane en esters de cellulose imprégnée d'une solution de Na_2CO_3 et de glycérol (+un tampon
45 de sauvegarde) (NIOSH 7901) ou un filtre en fibres de quartz imprégné d'une solution de

1 carbonate de césium et de glycérine (DGUV) dans une cassette fermée 37mm, afin de collecter
2 l'arsenic, ses composés particulaires et As₂O₃ gazeux.

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



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

7 **3.5.2.2.2.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction** 8 **conventionnelle inhalable**

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

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

12 **3.5.2.2.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse**

13 Modes de minéralisation :

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

16 Dans le protocole NIOSH 7901, la méthode de minéralisation consiste en une digestion dans
17 l'acide HNO₃ 1% (v/v) chauffé à 150°C jusqu'à quasi évaporation, puis une reprise du résidu par
18 une solution de H₂O₂ 30% (v/v) et un chauffage jusqu'à évaporation. Le résidu est repris dans une
19 solution de Ni²⁺ (1000 µ/L) qui sert de modificateur de matrice. La solution de sel de nickel,
20 modificateur de matrice, permet une meilleure séparation de l'analyte et de la matrice lors de
21 l'étape de pyrolyse. De plus, elle permet d'augmenter la température de pyrolyse en limitant
22 l'évaporation de l'analyte.

23

24 Le domaine de validation :

25 Pour le protocole DGUV : la méthode a été testée par dopage des supports avec des quantités
26 d'arsenic (III) préparées par vaporisation de 10 mg de As₂O₃ déposé sur un filtre de quartz et
27 chauffé à 550°C dans un four tubulaire. Les vapeurs de As₂O₃ générées sont collectées sur filtre de
28 quartz suivi de 2 filtres en fibres de quartz imprégnés à 1 L.min⁻¹. Le temps de prélèvement est de
29 2 heures. Les filtres sont minéralisés et analysés comme indiqué précédemment. Seul le taux de
30 récupération est déterminé.

31 Pour le protocole NIOSH 7901, le domaine de validation est obtenu par génération d'aérosols à
32 partir d'une solution de As₂O₃.

33

34

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

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

36

37 Taux de récupération :

1 Le protocole NIOSH 7901 donne un rendement de collecte testé pour As_2O_3 de 42 à 67 % pour
2 des filtres non traités en esters de cellulose (0,8 mm) et un rendement de 95% pour filtre traité au
3 Na_2CO_3 .

4 Pour le protocole DGUV, dans les conditions décrites précédemment, le taux de récupération de
5 As_2O_3 sublimé est estimé $\geq 99,8\%$ sur le filtre non imprégné en raison d'une probable condensation
6 due à la différence de températures entre le générateur d' As_2O_3 et le support de prélèvement.

7 Conservation des échantillons :

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

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

11 Linéarité du détecteur :

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

13 Spécificité de la méthode :

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

22 Limite de quantification :

23 La limite de quantification estimée d'après la limite de détection mentionnée dans le protocole
24 NIOSH 7901 (0,06 $\mu\text{g}/\text{échantillon}$) est de 0,2 μg d'As par échantillon (0,06*10/3), soit 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
25 pour 400L d'air prélevé. Cette limite de quantification est inférieure à 0,1*VLEP-8h.

26 Le protocole DGUV ne mentionne pas de limite de quantification pour la méthode avec les filtres
27 imprégnés mais uniquement pour le filtre non imprégné (Cf. § 3.5.2.1.5.2).

28 Capacité/volume de claquage :

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

30 Interférences :

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

33 Incertitudes :

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

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

38 ***La méthode d'analyse dans les conditions du protocole NIOSH 7901 a été validée pour un***
39 ***volume de prélèvement de 400 L et un domaine de concentration allant de 0,07 – 3,2 fois la***
40 ***VLEP-8h inhalable. La détermination du taux de récupération moyen a été réalisée par***
41 ***dopage de membranes avec As_2O_3 et donne des taux de récupération satisfaisants. Les***
42 ***biais et incertitudes élargies sont indiqués dans le protocole NIOSH 7901. Cependant, les***

1 **données de conservation sont peu documentées et l'influence des conditions**
2 **environnementales n'est pas renseignée.**

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

5 **Au regard des éléments fournis dans le protocole NIOSH 7901, cette méthode d'analyse est**
6 **classée en catégorie 2 pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement**
7 **conjoint d'As particulaire et d'As₂O₃ est nécessaire.**

8 **3.5.2.2.3 Classement de la méthode de mesure**

9 **Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 3 et la méthode d'analyse en**
10 **catégorie 2 dans les conditions du protocole NIOSH 7901 (prélèvement de 400 L d'air), la**
11 **méthode de mesure consistant à effectuer un prélèvement actif sur filtre imprégné, une**
12 **minéralisation acide puis une analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation**
13 **électrothermique /four graphite (SAA – AET) est donc classée en catégorie 3 pour le**
14 **contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint d'As particulaire et**
15 **d'As₂O₃ est nécessaire.**

16 **La méthode de mesure devrait pouvoir être mise en œuvre avec un dispositif de**
17 **prélèvement recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable et utilisable avec des**
18 **filtres imprégnés tels que l'IOM, le GSP 3,5, le 7-hole ou le Button, sous réserve de**
19 **validation. Les données de validation disponibles ayant été obtenues pour 400 L d'air**
20 **prélevé, cela impliquerait un prélèvement de 200 min à l'aide d'un IOM ou de 100 min à**
21 **l'aide d'un Button. Compte tenu de la capacité du support, des prélèvements successifs de**
22 **480 L (4h à l'aide d'un IOM ou 2h à l'aide d'un Button) devraient permettre de couvrir la**
23 **gamme de 0,05 à 2,7 fois la VLEP-8h sur la durée d'un poste de travail.**

24 **3.5.2.2.3 Méthode 5b : Prélèvement actif sur filtres imprégnés – Minéralisation acide - Analyse** 25 **par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures**

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

28 Cette méthode consiste à prélever l'arsenic et ses sels ainsi que As₂O₃ vapeur sur un filtre
29 imprégné de Na₂CO₃. Le filtre est ensuite dissous dans une solution acide. La solution est ensuite
30 analysée par par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures.

31 **3.5.2.2.3.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction** 32 **conventionnelle inhalable**

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

41 Le débit de prélèvement recommandé est de 2 L.min⁻¹ et la période d'échantillonnage doit être
42 adaptée au débit et concentrations attendues. La norme et le protocole INSHT préconisent une
43 membrane en esters de cellulose (pores de 0,8µm) et un tampon de cellulose imprégné de
44 Na₂CO₃.

1 Le protocole MétroPol M-283 recommande l'utilisation de la CFC munie d'un filtre en fibres de
2 quartz imprégné de Na₂CO₃ et de glycérol. **Ce dispositif est classé en catégorie 3 au regard de**
3 **sa conformité à la fraction inhalable.**

4 3.5.2.2.3.2 Evaluation de la méthode d'analyse

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

12 La méthode indirecte consiste à générer des hydrures sous forme d'arsine à l'aide d'un générateur
13 spécifique puis d'analyser la quantité d'AsH₃ produite par absorption atomique. Il est à noter que
14 l'arsine est un gaz toxique qui nécessite des précautions d'utilisation.

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



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

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

25

26 Modes de minéralisation :

27 Chaque filtre et chaque tampon sont introduits dans un bécher. Il est indiqué qu'en cas de dépôt
28 de particules sur les parois de l'échantillonneur, un rinçage des parois avec un minimum d'eau doit
29 être effectué. La méthode de minéralisation du filtre et du tampon de cellulose imprégné consiste
30 en une digestion acide dans un mélange H₂SO₄/HNO₃ (1/5) à 175°C. La solution est refroidie puis
31 reprise avec H₂O₂. La solution est de nouveau chauffée à 175°C jusqu'à apparition des vapeurs
32 blanches de SO₃. La solution est alors transférée dans une fiole de 10 mL et les récipients rincés à
33 l'eau, le volume final de solution est de 10 mL. La solution de mesure est alors préparée en diluant
34 une partie aliquote de la solution ci-dessus avec des quantités appropriées d'acide sulfurique dilué,
35 d'acide chlorhydrique concentré et de solution d'iodure de potassium.

36

37 Le domaine de validation :

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

42 **Tableau 25 : Domaine de validation des protocoles mettant en œuvre la méthode 5b – production**
43 **hydrures AA**

Protocoles	Quantité d'As (µg/échantillon)	Vol recommandé	débit L.min ⁻¹	Concentration atmosphérique (µg.m ⁻³)	n * VLEP - 8h
------------	--------------------------------	-------------------	------------------------------	--	------------------

		(L)			
ISO 11041 INSHT	5 – 100*	960	2	5,2 - 104	0,5 - 10

* données pour des mesures à 197,2 nm.

Taux de récupération :

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

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

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

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

Conservation des échantillons :

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

Linéarité du détecteur :

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

Spécificité de la méthode :

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

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

1 Limite de quantification :

2 La limite de quantification instrumentale mentionnée dans la norme ISO 11041 et le protocole
3 INSHT est de 1 ng.mL^{-1} , soit 50 ng/filtre pour un volume de partie aliquote de 5 mL correspondant à
4 $0,05 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 960 L d'air prélevé (en tenant compte d'un facteur de dilution de 5).

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

9
10 Incertitudes :

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

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

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

26 **3.5.2.2.3 Classement de la méthode de mesure**

27 ***Puisque le dispositif de prélèvement est, soit non classé car le type de dispositif n'est pas***
28 ***précisé bien que mentionné comme devant être conforme à la fraction inhalable, soit classé***
29 ***en catégorie 3 dans le cas de la CFC et que la méthode d'analyse est classée en catégorie***
30 ***1B sous réserve de prélever 960 L d'air, la méthode de mesure consistant à effectuer un***
31 ***prélèvement actif sur filtres imprégnés, puis une minéralisation acide et une analyse par***
32 ***spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrure devrait être classée en***
33 ***catégorie 3(*) pour le contrôle réglementaire de la VLEP-8h lorsqu'un prélèvement conjoint***
34 ***d'As particulaire et d'As₂O₃ est nécessaire.***

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

1 **3.5.2.3 Evaluation détaillée des méthodes de mesure de l'AsH₃ ou des composés**
 2 **particulaires de l'arsenic en présence d'As₂O₃ et d'AsH₃**

3 **3.5.2.3.1 Méthode 4c : Prélèvement actif sur tube adsorbant – Désorption acide - Analyse par**
 4 **spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA –**
 5 **AET)**

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

9 Le protocole fait uniquement référence à l'arsine. Le protocole ne renseigne pas sur les
 10 éventuelles interférences avec d'autres composés volatils qui seraient présents dans l'air.
 11

12 Le débit de prélèvement recommandé est 0,01-0,2 L.min⁻¹ pour une gamme de volume 0,1-10 L.
 13

14 **Désorption :**

15 Les tubes sont désorbés par de l'acide nitrique (HNO₃) (0,001 M) et placés dans un bain à
 16 ultrasons, puis centrifugés.
 17

18 **Domaine de validation :**

19 La méthode a été validée sur la gamme 0,094 to 0,404 mg.m⁻³ d'arsine pour 10 L air prélevés, soit
 20 0,090 à 0,39 mg.m⁻³ d'arsenic pour 10 L d'air prélevé (0,90 à 3,88 µg d'arsenic sur le tube) ce qui
 21 couvre 9 à 39 fois la VLEP-8h.
 22

23 **Limite de quantification :**

24 La limite de quantification est de 0,01 µg d'arsine sur le tube, soit 9,6 ng d'arsenic sur le tube,
 25 correspondant à une concentration de 0,96 µg.m⁻³ d'arsenic pour 10 L d'air prélevé. Cette limite de
 26 quantification est inférieure au dixième de la VLEP-8h.
 27

28 **Capacité du support – Volume de claquage :**

29 Le protocole NIOSH 6001 rapporte qu'il n'a pas été observé de claquage du tube après 240 min
 30 de prélèvement à 0,227 L.min⁻¹ dans une atmosphère avec une concentration en arsine de 0,405
 31 mg.m⁻³ correspondant à une capacité du support de 22 µg d'arsine ou 21,1 mg d'arsenic.
 32

33 **Taux de récupération :**

34 Le taux de récupération et l'efficacité de désorption ont été déterminés sur deux lots de charbon
 35 actif dans des conditions de prélèvement différentes. Les données sont reportées dans le Tableau
 36 27. Les effets de l'humidité relative et des interférences de prélèvement d'autres composés gazeux
 37 sur la capacité du support de prélèvement n'ont pas été évalués.
 38

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

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

en gras : valeurs données ; en italique : valeurs calculées

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44

Conservation des échantillons :

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

Linéarité du détecteur :

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

Spécificité de la méthode :

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

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

Interférences :

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

Incertitudes :

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

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

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

1 3.5.2.3.2 *Méthode 6 : Prélèvement actif sur filtres imprégnés – Minéralisation acide - Analyse par*
2 *ICP/AES*

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

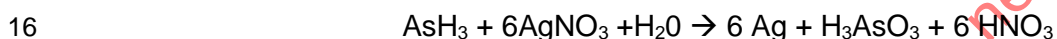
6 La méthode est décrite pour la détermination conjointe des substances : trioxyde de diarsenic
7 (As_2O_3), arsine (AsH_3), arsenic (As), stibine (SbH_3) et phosphine (PH_3).

8 **3.5.2.3.2.1 Evaluation de la conformité du dispositif de prélèvement à la fraction**
9 **conventionnelle inhalable**

10 Le prélèvement est réalisé grâce à une cassette fermée dans laquelle 3 étages de filtres de quartz
11 imprégnés sont insérés. Le premier filtre est imprégné de Na_2CO_3 et de glycérol afin de retenir les
12 composés particulaires d'As et As_2O_3 gazeux



14 Les deux filtres en fibres de quartz placés en aval sont imprégnés de AgNO_3 et retiennent les
15 composés gazeux notamment l'arsine.



17 Le prélèvement s'effectue pour un débit préconisé de $1\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et sur une durée de 8 heures.

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

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

22 **3.5.2.3.2.2 Evaluation de la méthode d'analyse**

23 Le filtre imprégné en AgNO_3 spécifique au prélèvement de l'arsine est traité avec de l'acide HNO_3
24 et eau et placé dans un bain à ultrasons à chaud (60°C) pendant 60 min. La solution est filtrée puis
25 analysée.

26
27 ***Des données essentielles de validation ne sont pas disponibles dans le protocole MétroPol***
28 ***M-134, notamment les données d'incertitudes. Il est uniquement précisé que le taux de***
29 ***récupération des hydrures dans le cas de l'arsenic est de 98% ($\pm 1,5\%$) et que la quantité***
30 ***maximale retenue par les filtres imprégnés en AgNO_3 est supérieure à 400 μg en arsenic.***

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

32 **3.5.2.3.2.3 Classement de la méthode de mesure**

33 ***Le dispositif de prélèvement étant classé en catégorie 3 et la méthode d'analyse en***
34 ***catégorie 3, la méthode de mesure conjointe de l'arsenic, de l' As_2O_3 et de l' AsH_3 consistant***
35 ***à effectuer un prélèvement actif sur filtres imprégnés, puis une minéralisation acide et une***
36 ***analyse par ICP/AES est classée en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de***
37 ***la VLEP-8h.***

38
39 **3.5.3 Présentation des principales caractéristiques des méthodes applicables pour**
40 **l'air intérieur**

41 Aucune méthode de mesure de l'arsenic et de ses composés dans l'air intérieur n'a été recensée.

1 Des méthodes de mesure de l'arsenic dans l'air ambiant ont été recensées ; toutefois l'applicabilité
2 dans l'air intérieur est délicate en raison des dispositifs de prélèvement (encombrement, gêne
3 sonore, volume de prélèvement, etc.).
4

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

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

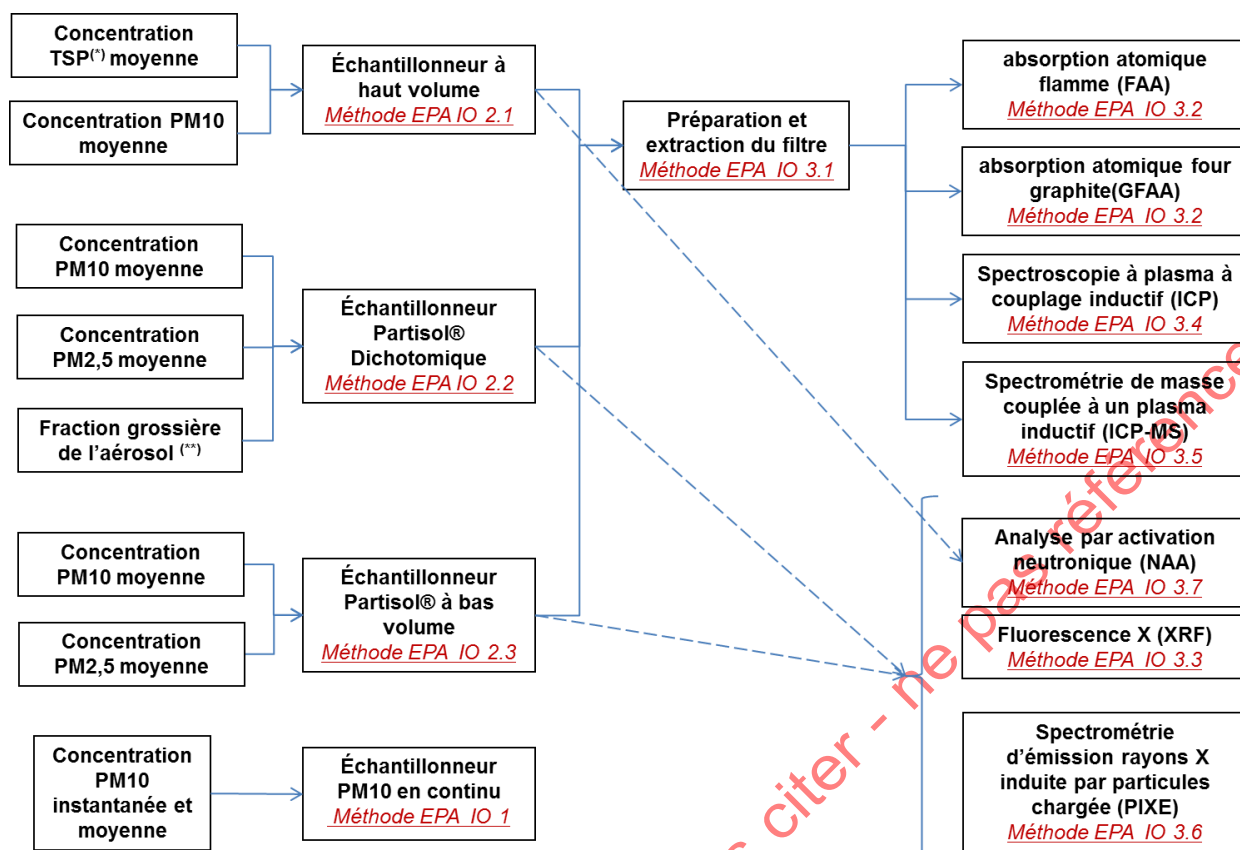
- 13 - d'utiliser un préleveur à faible débit (Low Volume Sampler : LVS) permettant la modulation
14 du temps de prélèvement (journalier à hebdomadaire, voire plus) ainsi que l'analyse de
15 l'intégralité du filtre (diamètre 7 mm), limitant ainsi les risques de contamination ;
- 16 - de réaliser des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

20 Les limites de détection et de quantification de la méthode exigées pour un volume d'air prélevé de
21 168 m³ sont les suivantes pour l'arsenic :

- 22 - LD méthode : 0,06 ng.m⁻³ (10 ng/filtre)
 - 23 - LQ méthode : 0,18 ng.m⁻³ (30 ng/filtre)
- 24

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

28 Celles-ci font appel à un prélèvement de la fraction TSP, PM10, PM2,5 ou grossière (diamètre de
29 particules compris entre 2,5 et 10 µm) à l'aide de différents échantillonneurs, puis une analyse de
30 l'arsenic par différentes techniques : spectrométrie de fluorescence aux rayons X (SFX),
31 spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS), spectrométrie d'absorption
32 atomique en four graphite (GF-AAS) ou flamme (FAAS), spectroscopie d'émission rayons X induite
33 par particules chargées (PIXE), analyse par activation neutronique (NAA). Les protocoles de l'EPA
34 précisent les modalités de prélèvement, de préparation et d'analyse des échantillons (Cf. Figure
35 6).



(*) TSP = Total suspended particles (toutes particules de l'aérosol)
 (**) fraction grossière : diamètre des particules compris en 2,5 et 10 µm

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

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

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

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

NR : non renseigné

1

2 3.6 Conclusions et recommandation du groupe de travail

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

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

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

11

12 Arsenic (total) et ses sels non volatils :

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

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

23

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

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

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

33 La méthode 1, décrite par 3 protocoles INRS MétroPol, 6 protocoles NIOSH et deux normes (NF X
34 43-275 et NF ISO 15202 déclinée en trois parties), présente des données de validation complètes
35 obtenues par dopages de supports, ne tenant ainsi pas compte du rendement de minéralisation.
36 Elle a été classée en catégorie 2, malgré une méthode d'analyse répondant aux principales
37 exigences de la norme NF EN 482, en raison de dispositifs de prélèvement indicatifs de la fraction
38 inhalable.

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

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

3

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

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

(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b)
 En gras : protocoles les plus renseignés

6

7 **As et As₂O₃**

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

- 10 • la méthode 2b : prélèvement actif sur filtre + backup pad imprégné, minéralisation et
 11 extraction acide, puis analyse par ICP–MS
- 12 • la méthode 4b : prélèvement actif sur filtre imprégné, minéralisation acide et analyse par
 13 spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA –
 14 AET)

- 1 • la méthode 5b : prélèvement actif sur filtres imprégnés, minéralisation acide et analyse par
2 spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures

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

9 La méthode 5b (spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures) décrite dans
10 deux protocoles (INSHT MTA/MA-035/A96 et MétroPol M-283) et une norme (ISO 11041:1996) a
11 été classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. En effet, bien
12 que la méthode d'analyse présente des données de validation complètes au travers de la norme et
13 du protocole INSHT, obtenues par dopage à l'aide de solution en considérant un volume d'air de
14 960 L et qu'elle réponde à la plupart des exigences de la norme NF EN 482, le dispositif de
15 prélèvement de la fraction inhalable n'est pas précisé. Les dispositifs de prélèvement indicatifs de
16 la fraction inhalable, utilisables avec des filtres imprégnés, et compatibles avec le volume d'air de
17 960 L, à savoir l'IOM, le GSP, le 7-hole et le Button, pourraient être mis en œuvre sous réserve
18 d'une validation.

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

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

N°	Description	Référence	Support	Dispositif de prélèvement	Extraction	Analyse	Classement		
							prélèvement	analyse	Méthode globale
5b	Prélèvement sur filtres imprégnés Minéralisation acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec production d'hydrures	ISO 11041:1996	Membrane MCE + backup pad imprégné Na ₂ CO ₃	Préleveur de la fraction inhalable (type de préleveur non précisé)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl, KI, NaBH ₄	SAA avec prod. d'hydrures	(**)	1B	2 (a)
		INSHT MTA/MA-035/A96	Membrane MCE imprégnée Na ₂ CO ₃						

(**) Choisir un préleveur de la fraction inhalable recommandé dans l'expertise PSES (Anses, 2020b)
(a) Prélèvement à réaliser avec un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (Cf. Anses 2020b), utilisable avec des filtres imprégnés, et compatibles avec un volume d'air de 960 L

24

25 **AsH₃ (arsine) :**

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

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

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

4 La méthode 4c décrite par un protocole (NIOSH 6001) présente des données validation partielles.
5 Elle permet de couvrir le domaine 0,1 à 2*VLEP-8h avec un volume d'air de 10 L. Cependant, les
6 taux de récupération et de désorption ont été déterminés sur une gamme de concentration
7 supérieure au domaine et les interférences d'échantillonnage ainsi que les taux de récupération
8 après stockage ne sont pas renseignés. La méthode de mesure 4c est donc classée en catégorie
9 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h lorsque seule l'arsine est prélevée.

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

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

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

15

16

17 3.7 Bibliographie

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

20 Anses (2020b) - Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Évaluation des méthodes de
21 mesure dans l'air des lieux de travail et l'air intérieur - Poussières sans effet spécifique - Fractions
22 inhalable et alvéolaire – Rapport d'expertise collective – Mars 2020 – rapport soumis à
23 consultation publique

24 Directive (UE) 2019/983 du Parlement européen et du Conseil du 5 avril 2019, modifiant la
25 directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition
26 à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE).

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

29 INERIS 2008 – INERIS, 2008. Données technico-économiques sur les substances chimiques en
30 France : Arsenic et composés inorganiques : Panorama des principaux émetteurs, 61 p.
31 (<http://rsde.ineris.fr/>)
32

- 1 INERIS 2010 – - Arsenic et ses dérivés inorganiques, Fiche de données toxicologiques et
2 environnementales des substances chimiques, INERIS- DRC-09-103112-11453A. Version N°4 –
3 2010. 124p.
- 4 INRS, 2006. Arsenic et composés minéraux. Fiche toxicologique FT 192
- 5 INRS 2016 – Fiche toxicologique FT n°89 – Trioxyde de diarsenic
6 (http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_89, accédé
7 2020)
- 8 Lewis et al. / Journal of the Air & Waste, Management Association 62 (2012) 2–17 - DOI:
9 10.1080/10473289.2011.608620
- 10 Molénat, N., Holeman, M., Pinel, R., 2000. L'arsenic, polluant de l'environnement : origines,
11 distribution, biotransformations. L'actualité chimique, 6, pp. 12-23.
- 12 Perdrix, E. Spéciation des particules atmosphériques. Etude n°4, Ecole des Mines de Douai,
13 Département De Chimie et Environnement, Décembre 2000, p 1-33
14 (https://www.lcsqa.org/system/files/Etude4_0.pdf, accédé le 04/05/2020)
- 15 Sanchez-Rodas et al., Analytica Chimica Acta 898 (2015) 1e18 - .doi./10.1016/j.aca.2015.09.043
- 16 Spini G., Profumo A., Riolo C., Dalla Stella C., Zecca E. (1994) Speciation of arsenic in the
17 atmosphere. Toxicological and Environmental Chemistry, 1994, vol. 46, pp.81-95.
- 18
- 19 Protocoles de mesure : (Date du recensement: septembre 2018, mis à jour mars 2020)
- 20 DGUV Information 213-503 Method 04 - Verfahren zur Bestimmung von Arsen und seinen
21 Verbindungen - Verfahren 04. Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung e.V. (DGUV), Juli 2014,
22 Berlin, 24p. (<https://publikationen.dguv.de/widgets/pdf/download/article/165>, accédé le
23 18/09/2018).
- 24 IFA 6195 - Arbeitsmappe Kennzahl: 6195 : Arsen und seine Verbindungen Lieferung: 01/2014 -
25 IV/14. IFA (2014). 3p.
- 26 INSHT MTA/MA-035/A96 (1996) - Determinación de arsénico, de sus compuestos en forma
27 particulada y de vapores de trióxido de arsénico en aire - Método de generación de hidruros /
28 Espectrofotometría de absorción atómica – 1996 – 13p.
29 (https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_035_A96.pdf/3c16566c-b8b4-4fd1-853c-86f4ae471e8e
30 <http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/Metodos>
31 [Analisis/Ficheros/MA/MA_022_A91.pdf](http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/Metodos), accédé le 21/18/03/2019)
- 32 INRS MétroPol M-283 (2016). Arsenic et Trioxyde de di-arsenic.
33 ([http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_283-1/FicheMetropol-](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_283-1/FicheMetropol-METROPOL_283.pdf)
34 [METROPOL_283.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_283-1/FicheMetropol-METROPOL_283.pdf), accédé le 18/03/2019).
- 35 INRS MétroPol M-134 (2016). Arsenic-arsine-phosphine-stibine.
36 ([http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_134-1/FicheMetropol-](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_134-1/FicheMetropol-METROPOL_134.pdf)
37 [METROPOL_134.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_134-1/FicheMetropol-METROPOL_134.pdf), accédé le 18/03/2019)
- 38 INRS MétroPol M-120 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et
39 analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique
40 ([http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_120-1/FicheMetropol-](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_120-1/FicheMetropol-METROPOL_120.pdf)
41 [METROPOL_120.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_120-1/FicheMetropol-METROPOL_120.pdf), accédé en mars 2020)
- 42 INRS MétroPol M-121 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et
43 analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme
44 ([http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_121-1/FicheMetropol-](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_121-1/FicheMetropol-METROPOL_121.pdf)
45 [METROPOL_121.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_121-1/FicheMetropol-METROPOL_121.pdf), accédé en mars 2020)

- 1 INRS MétroPol M-122 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et
2 analyse par spectrométrie d'émission à plasma
3 (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_122-1/FicheMetropol-
4 [METROPOL_122.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_122-1/FicheMetropol-), accédé en mars 2020)
- 5 INRS MétroPol M-124 (2015) - Métaux et métalloïdes - Prélèvement en mode Actif sur cassette et
6 analyse par spectrométrie d'émission à plasma
7 (http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_124-1/FicheMetropol-
8 [METROPOL_124.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_124-1/FicheMetropol-), accédé en mars 2020)
- 9 INRS MétroPol M-125 (2016) - Métaux et métalloïdes - prélèvement en mode Actif sur cassette
10 avec AccuCap® et analyse par spectrométrie d'émission à plasma,
11 http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_125-1/FicheMetropol-
12 [METROPOL_125.pdf](http://www.inrs.fr/dms/metropol/FicheMetropol/METROPOL_125-1/FicheMetropol-), accédé en mars 2020)
- 13 ISO 11041 (1996). Air des lieux de travail — Dosage de l'arsenic particulaire, des composés
14 particuliers de l'arsenic et des vapeurs de trioxyde d'arsenic — Méthode par production
15 d'hydrures et spectrométrie d'absorption atomique.
- 16 NF EN 13890 (Novembre 2009) – Exposition sur les lieux de travail - Procédures pour le mesurage
17 des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air - Exigences et méthodes
18 d'essai
- 19 NF ENV 13005 Août 1999. Annulée le 12/04/2014 Guide pour l'expression de l'incertitude de
20 mesure.
- 21 NF ISO 15202-1 : Juillet 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes
22 dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à
23 couplage inductif – Partie 1 : Échantillonnage
- 24 NF ISO 15202-2 : mars 2012 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et métalloïdes
25 dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à
26 couplage inductif – Partie 2 : Préparation des échantillons
- 27 NF ISO 15202-3 : décembre 2005 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et
28 métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique
29 avec plasma à couplage inductif – Partie 3 : Analyse
- 30 NF ISO 30011 : décembre 2010 - Air des lieux de travail – Détermination des métaux et
31 métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie de masse avec plasma
32 à couplage inductif
- 33 NF X 43-275 : juin 2002 - Qualité de l'air - Air des lieux de travail - Dosage d'éléments présents
34 dans l'air des lieux de travail par spectrométrie atomique
- 35 NIOSH 6001 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Arsine.
36 Method 6001, Issue 2 dated 15 August 1994 ([https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-](https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6001.pdf)
37 [154/pdfs/6001.pdf](https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/6001.pdf), accédé le 15/10/2018)
- 38 NIOSH 7300 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Elements by
39 ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing). Method 7300, issue 3 : dated 15 March 2003
40 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7300.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 41 NIOSH 7301 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Elements by
42 ICP (Aqua Regia Ashing) Method 7301, issue 3 dated 15 March 2003
43 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7301.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 44 NIOSH 7302 (2014), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Elements by ICP
45 (Microwave Digestion) Method 7302, issue 1 dated 21 July 2014
46 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 15/10/2018)

- 1 NIOSH 7303 (2003), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition, Elements by
2 ICP (Hot Block/HCl/HNO₃ Digestion), Method 7303, issue 1 dated 15 March 2003
3 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7303.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 4 NIOSH 7304 (2014), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Elements by ICP
5 (Microwave Digestion) Method 7304, issue 1 dated 25 May 2014
6 (<http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7304.pdf><http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 7
- 8 NIOSH 7306 (2015), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fifth Edition, Elements by
9 Cellulosic Internal Capsule Sampler, Method 7306, issue 1 dated 10 September 2015
10 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7306.pdf><http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7302.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 11
- 12 NIOSH 7900 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Arsenic and
13 compounds, as As (except AsH₃ and As₂O₃), Method 7900, issue 2 dated 15 August 1994
14 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7900.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 15 NIOSH 7901 (1994), NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition. Arsenic
16 trioxide, as As, Method 7901, issue 2 dated 15 August 1994
17 (<https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/7901.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 18 HSE MDHS 91/2– Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) guidance –
19 Metals and metalloids in air by X-ray fluorescence spectrometry – february 2015
20 (<http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/pdfs/mdhs91-2.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 21 OSHA 1006 - OSHA Sampling and analytical methods – Arsenic, Cadmium, Cobalt, Copper, Lead,
22 and Nickel (Open Vessel Microwave Digestion/ICP-MS Analysis) - Method 1006, January 2005
23 (<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/mdt/mdt1006/1006.pdf>, accédé le 15/10/2018)
- 24 IRSST MA 394 - Méthode analytique. Détermination de la concentration des métaux dans l'air par
25 ICP-MS – Prélèvement effectué sur filtre encapsulé digérable : Solu-Sert™. 7p
26 (<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/MA-394.pdf?v=2018-07-26>, accédé le
27 18/03/2019).

28

1 **4 Conclusions et recommandations du CES**

2 MOCA

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

6 Toutefois, l'utilisation d'un dispositif recommandé pour le prélèvement de la fraction inhalable de
7 l'aérosol (Cf. Anses, 2020b) et permettant la mise en œuvre d'un filtre imprégné d'acide sulfurique
8 compatible avec la méthode d'analyse décrite dans le protocole OSHA 71⁹ devrait permettre de
9 mesurer les concentrations en MOCA aux fins de comparaison avec la VLEP-8h sous réserve
10 d'une validation.

11

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

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

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

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

19

20 Le tableau synthétique ci-dessous présente les méthodes de mesures recommandées par le CES
21 VSR pour l'ensemble de ces substances.

22

23

⁹ Analyse par chromatographie gazeuse détection ECD après étapes de solubilisation et de dérivation avec de l'anhydride heptafluorobutyrique (HFAA)

1

Tableau 32 : Méthodes de mesure recommandées par le CES VSR

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

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

Identification de la substance		Principe de la méthode recommandée	Protocoles de mise en œuvre (Référence)	Catégorie Contrôle technique réglementaire VLEP-8h	Commentaires complémentaires
Substance	n° CAS				
AsH ₃ (en As total)	-	Prélèvement actif sur tube adsorbant Désorption acide Analyse par spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four graphite (SAA – AET)	Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire)	NIOSH 6001	2 La méthode est classée en catégorie 2 en raison d'une détermination du taux de récupération et de désorption moyen réalisée par dopage sur une gamme de concentration supérieure à 0,1-2*VLEP-8h. Les interférences d'échantillonnage ne sont pas renseignées. Les données de conservation sont documentées mais les taux de récupération après stockage ne sont pas précisés.
<i>En gras : protocoles les plus renseignés</i>					

1

2

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13

ANNEXES

Version pour consultation - ne pas citer - ne pas référencer

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

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

Tableau 33 : Paramètres descriptifs de la méthode 1 - MOCA

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

6

7

1
2

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

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

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

1
2

1
2
3
4
5**Annexe 1.2 : Méthode 2 : Prélèvement actif au travers de 1 à 3 barboteurs en série contenant H₂SO₄ - Analyse par GC/FID ou GC/N-FID****Tableau 35 : Paramètres descriptifs de la méthode 2 - MOCA**

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

6
7

1
2
3

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

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

4
5

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

3 **Tableau 37 : Paramètres descriptifs de la méthode 3 - MOCA**

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

4
5

1
2
3

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

Méthode n°3 - Prélèvement actif sur filtre en fibres de verre imprégnés de H2SO4 – Extraction solvant - Analyse par HPLC/UV		HSE MDHS 75/2
Domaine de validation		50 à 5500 µg.m ⁻³ pour 10L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique		NR
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		NA
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		NA
Rétrodiffusion		NA
Capacité / Volume de claquage		NR
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		Procédure de calibration et de détermination de droite d'étalonnage décrite.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage		Les filtres peuvent être conservés dans des récipients scellés pendant une semaine au maximum sans perte d'échantillon (les essais ne sont pas décrits, les coefficients de récupération ne sont pas renseignés).
Conditions environnementales		NR
Sélectivité / Interférences		Les interférences des isocyanates sont mentionnées dans le cas de l'analyse de MDA.
Spéciation		oui
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	L'incertitude globale est inférieure à 25% selon NF EN 482 (pas de détail sur la détermination).
	Limite de détection	4 µg.m ⁻³ pour 10 L d'air prélevés.
	Limite de quantification	NR
Informations complémentaires		-

4
5
6
7

1

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

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

7

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

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

8

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

Données de validation	Méthode 1 : ICP -AES
	NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303,7304, 7306, NF ISO 15202, INRS MétroPol M122, M-124, M 125, NF X 43-275

Données de validation		Méthode 1 : ICP -AES	
		NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303,7304, 7306, NF ISO 15202, INRS MétroPol M122, M-124, M 125, NF X 43-275	
Domaine de validation		7300 7301 (MCE) 3,2 - 13,4 µg/filtre 7300 7301 (PVC) 3,2 - 13,2 µg/filtre 7302 7,8 – 781 µg/filtre 7303 0,8 – 52083 µg/filtre 7304 15,6 - 1 562 µg/filtre 7306 5,2 - 41,8 µg/filtre ISO 15202 10 – 200 µg.m ⁻³ INRS MétroPol m122 : 2,63 – 263 µg/filtre	
Coefficient désorption		NA	
Taux de récupération		Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. Les dopages ont été effectués avec des gammes de concentrations en As qui varient selon chaque protocole. NIOSH 7300 (MCE) 94,9 – 93,9% NIOSH 7301 (MCE) 97,6 – 95,1 % NIOSH 7300 (PVC) 100,7- 96,9 %	NIOSH 7301 (PVC) 78,2 – 80,2 % NIOSH 7302 101 – 107 % NIOSH 7303 90-110 % NIOSH 7304 115,05 – 105,17 % NIOSH 7306 99,4 à 102 % INRS MétroPol M122 : 80 à 95%
Capacité de piégeage		NA	
Linéarité de réponse du détecteur		NA	
Conservation stockage		NA	
Conditions environnementales		Éviter les pertes de poussières durant le transport. Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire	
Sélectivité		Oui	
Spéciation		Spécifique pour l'As ne distingue pas les composés	
VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 7300, 7301 : non précisé (np) NIOSH 7302 et 7304 (digestion micro-ondes), deux types de supports sont distingués : - membranes en MCE : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur 2,5 à 750 µg/filtre (n=6 sans précision des concentrations) -0,2249, 0,554 % et ± 23,4 %, respectivement. - membranes en PVC : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur 5,025 µg/filtre (à 1500 µg/filtre (n= 5 ou 6 sans précision des concentrations) : 0,063 , 0,0461% et ± 14,3% NIOSH 7303 : np mais mentionne que la méthode est validée pour une charge allant jusqu'à au moins 0,05 g de matériau brut (bulk material) avec des taux de recouvrement compris entre 90 et 110 % . NIOSH 7306 : biais (bias), fidélité globale (overall precision) et incertitude élargie (accuracy) sur la plage de 5 à 40,1 µg/ech : 0,0141, 0,052 % et ± 10,7% respectivement (essai interlaboratoire, n=23). ISO 15202 « la procédure de mesurage dans son ensemble est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans la norme NF EN 482 » INRS MétroPol M122 : écart-type de répétabilité déterminé par 10 mesures d'un étalon dans la matrice fibres de quartz (concentration de la solution : 1,5 mg.mL ⁻¹ soit 0,024 mg.m ⁻³ pour 960 L d'air prélevé et Vextraction = 15 mL) : 2,1%	
	Limite de détection	Les LD sont soit données dans les protocoles ou recalculées à partir des LQ : NIOSH 7300 7301 (MCE) 0,14 µg/filtre NIOSH 7300 7301 (PVC) 0,14 µg/filtre NIOSH 7302 1 µg/filtre NIOSH 7303 0,225 µg/filtre NIOSH 7304 2 µg/filtre NIOSH 7306 0,099 µg/filtre ISO 15202-3 (avec des membranes en esters de cellulose / chauffage micro-ondes décrite dans l'annexe G) 0,475 µg/filtre INRS MétroPol M122 : 0,001 mg.m ⁻³ (pour 480 L d'air prélevé et un volume de minéralisation de 5 mL)	

Données de validation		Méthode 1 : ICP -AES
	Limite de quantification	NIOSH 7300, 7301, 7302, 7303, 7304, 7306, NF ISO 15202, INRS MétroPol M122, M-124, M 125, NF X 43-275 NIOSH : Cf LD INRS MétroPol M122 : 0,004 mg.m ⁻³ (pour 480 L d'air prélevé et un volume de minéralisation de 5 mL)

1
2
3

Version pour consultation - ne pas citer - ne pas référencer

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

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

Paramètres descriptifs		Méthode 2 : ICP - MS
		OSHA 1006, IRSST MA-394, NF ISO 30011
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Pompage sur cassette porte-filtre Ø - membranes en esters de cellulose (OSHA 1006), - capsule en esters de cellulose (IRSST MA-394) - membranes esters de cellulose, fibres de quartz, PVC et PTFE (ISO 30011 qui se réfère à la norme 15202-1)
	Débit	2L/min (ISO, OSHA)
		1.5L/min (IRSST)
	Volume	180 L (IRSST), 480 L (OSHA) 60 à 960 L (ISO 30011)
Durée	30 à 480 min (ISO)	
	120 min (IRSST) 240 min (OSHA)	
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ , HClO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl /plaque avec reprise finale dans HNO ₃ (IRSST) HNO ₃ /H ₂ O ₂ /HCl et un chauffage micro-ondes (OSHA) ISO 30011 (Mise en solution identique à ISO 15202) : HNO ₃ +HCl plaque HF+HNO ₃ Ultrasons H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂ plaque HClO ₄ +HNO ₃ plaque (-> non conseillé car chlorures) HNO ₃ ± HF μ-ondes
	Technique d'analyse	Spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICPMS)
	Paramètres analytiques	Isotope : ⁷⁵ As (un seul isotope stable)

3
4

1
2

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

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

3
4

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

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

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

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

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

1 **Annexe 2.4 : Méthode 4 : spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique /four**
 2 **graphite (SAA – AET)**

3 **Tableau 45 : Paramètres descriptifs de la méthode n°4 - As**

Paramètres descriptifs		Méthode 4 : SAA - AET
		DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195, NIOSH 7901, NIOSH 6001, INRS MétroPol M120, NF X 43-275
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	Membrane MCE + GSP 10 ou Filtre en fibres de quartz imprégné de carbonate de césium + CFC (DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195) Membrane MCE imprégnée de Na ₂ CO ₃ + CFC (NIOSH 7901) Tube CA (+ filtre MCE en amont si présence As particulaire) (NIOSH 6001) Filtre en fibres de quartz + CFC (INRS MétroPol m120, NF X 43-275) Membrane MCE ou PVC + CFC (NF X 43-275)
	Débit	10 L.min ⁻¹ (DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195) - NIOSH 7901, INRS MétroPol m120, NF X 43-275 : 2 L. min ⁻¹ - NIOSH 6001 : 0,01-0,2 L.min ⁻¹
	Volume	(DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 1200 L - NIOSH 7901 :: 400 L - NIOSH 6001 : 10 L - INRS MétroPol M120, NF X 43-275 : 960 L
	Durée	DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 120 min NIOSH 7901 : 200 min NIOSH 6001 : 44 min INRS MétroPol M120, NF X 43-275 : 8h
Analyse	Préparation échantillon	HNO ₃ /HCl sous reflux / Vol final 20 µl (DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195) NIOSH 7901 : HNO ₃ puis H ₂ O ₂ à chaud / vol final 10 ml / injection 25 µl NIOSH 6001 : tubes désorbés par HNO ₃ – bain à ultrasons - centrifugation INRS MétroPol M12a : Soit extraction des composés solubles dans l'eau, suivie ou non d'une attaque fluoritrique pour la détermination des éléments insolubles. Soit mise en solution de l'aérosol et des filtres par un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique (3 volumes + 2 volumes), avec ou sans jaugeage de la solution pour la recherche des éléments totaux.
	Technique d'analyse	spectrométrie d'absorption atomique atomisation électrothermique / four graphite (SAA-AET)
	Paramètres analytiques	DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195, NIOSH 7901 : longueur d'onde utilisée est 193,7 nm - Effet Zeeman corrigé – ajout Ni ²⁺ modificateur de matrice Les interférences H ₂ et D ₂ sont corrigées dans le protocole NIOSH 6001. INRS MétroPol M120 : Pas d'informations spécifiques pour le dosage d'As

4
5
6
7
8
9
10

1
2

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

Données de validation		Méthode 4 : SAA - AET
		DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195, NIOSH 7901, NIOSH 6001
Domaine de validation		- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 2 – 40 µg/filtre - NIOSH 7901 : 0,268-12,8 µg/filtre - NIOSH 6001 : 0,90 à 3,88 µg As / tube
Coefficient désorption		NA
Taux de récupération		- NIOSH 6001 : efficacité de désorption 90-100 % pour la gamme 0,9 – 3,88 µg/tube sur charbon actif lot 105 - 10 L d'air prélevé débit : 0,227 L.min ⁻¹ / 90 % pour la gamme 14,4 – 144,2 µg/tube As sur charbon actif lot 106- 15 L d'air prélevé débit : 0,875 L.min ⁻¹ Réalisée par dopage des supports, ne tenant pas compte du rendement de minéralisation. - Les dopages ont été effectués avec des gammes de concentrations en As qui varient selon chaque protocole. DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 – 103 % de As et 98% d'As pour As ₂ O ₃ - NIOSH 7901 : 95% As pour filtre traité au Na ₂ CO ₃ . - NIOSH 6001 : 93,7 % pour la gamme 0,9 – 3,88 µg/tube sur charbon actif lot 105 - 10 L d'air prélevé débit : 0,227 L.min ⁻¹ / 89,1 % pour la gamme 14,4 – 144,2 µg/tube sur charbon actif lot 106- 15 L d'air prélevé débit : 0,875 L.min ⁻¹
Capacité de piégeage		- NIOSH 6001 : 21,1 mg d'arsenic pour 240 min
Linéarité de réponse du détecteur		- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : La linéarité sur la gamme d'étalonnage (soit 0 à 200 µg.L ⁻¹) est vérifiée - NIOSH 7901 et 6001 pas d'indications
Conservation stockage		- conservation des échantillons inférieure à 1 mois - DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 - NIOSH 7901 : pas d'indications - NIOSH 6001 : stabilité des échantillons au moins 6 jours à 25°C
Conditions environnementales		Éviter les pertes de poussières durant le transport Dépôt sur les parois à prendre en compte si nécessaire
Sélectivité		Oui
Spéciation		Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés Permet de prélever As et As ₂ O ₃ Arsine ciblée dans le protocole NIOSH 6001
VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : L'incertitude de l'analyse est évaluée à 10,3%. L'incertitude élargie est de 26,14% est calculée pour une concentration de validation à 1,67 µg.m ⁻³ . - NIOSH 7901 : Incertitude élargie (accuracy) ±11,9% (déterminée par dopage des supports). Le biais (bias) -0,55%, et fidélité globale (global precision) 7,5%. - NIOSH 6001 : La fidélité globale, le biais et l'incertitude élargie ont été évaluées sur la gamme de concentration en As : 0,09-0,4 mg.m ⁻³ (V = 10 L, débit compris entre 0,01 et 0,2 L.min ⁻¹) respectivement à 8,7%, - 6,13% et ± 23,2%. Le protocole rapporte également que sur la gamme 0,001-0,01 mg.m ⁻³ (15 min à un débit de 0,875 mL.min ⁻¹) le biais est de -11%.
	Limite de détection	- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : LQ - NIOSH 7901 : 0,06 µg/filtre - NIOSH 6001 : voir LQ
	Limite de quantification	- DGUV Information 213-503 Method 04, IFA 6195 : 0,25 µg.m ⁻³ pour 1 200 L d'air prélevé (< 0,1*VLEP-8h), soit 0,3 µg/filtre - NIOSH 7901 : 0,2 µg/filtre - NIOSH 6001 : 9,6 ng As/ tube

3
4

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

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

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

4

5

1
2

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

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

3
4

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

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

Paramètres descriptifs		Méthode 6 : ICP- AES
		INRS MétroPol M134
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système prélèvement	CFC - Filtre en fibres de quartz imprégné Na_2CO_3 et glycérol (As et As_2O_3) + filtre en fibres de quartz imprégné AgNO_3 (AsH_3)
	Débit	1 L.min ⁻¹ .
	Volume	480 L
	Durée	8h
Analyse	Préparation échantillon	traitement du filtre arsine par HNO_3
	Technique d'analyse	Spectrométrie d'émission à plasma
	Paramètres analytiques	Choisir pour As la longueur d'onde appropriée (non renseignée) Déterminer les paramètres du plasma selon instructions constructeur Déterminer les coefficients de correction interéléments si interférences pendant l'étalonnage – procédure non renseignée Vérifier les interférences dans la littérature

4

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

Données de validation		Méthode 6 : ICP- AES
		INRS MétroPol M134
Domaine de validation		données non disponibles
Coefficient désorption		NA
Taux de récupération		taux de récupération de AsH_3 sur filtre imprégné est de 98% ($\pm 1,5\%$) – la quantité maximale retenue sur les filtres AgNO_3 est supérieure à 400 μg
Capacité de piégeage		NA
Linéarité de réponse du détecteur		Non renseigné
Conservation stockage		Filtres imprégnés de AgNO_3 à l'abri de la lumière
Conditions environnementales		NA
Sélectivité		Oui
Spéciation		Spécifique pour l'As, ne distingue pas les composés Permet de prélever As, As_2O_3 et AsH_3
VLEP- 8h	Estimation de l'incertitude élargie	données non renseignées
	Limite de détection	données non renseignées
	Limite de quantification	données non renseignées

6

7

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

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

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

4
 5 **Tableau 52 : Données de validation de la méthode n°7 – As**

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

6
 7

Annexe 2 : Spéciation des particules atmosphériques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

References :

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

