

METHODES ANALYTIQUES POUR LES SUBSTANCES CHIMIQUES

RÉSULTATS DU PROJET EUROPÉEN « ANALYTICAL METHODS FOR CHEMICAL AGENTS » DESTINÉ À ÉVALUER LES PROCÉDURES DE MESURAGE DE SUBSTANCES DANGEREUSES SUR LES LIEUX DE TRAVAIL

Cette étude, à laquelle l'INRS a participé, a été initialement publiée dans *Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft*, vol.65, n° 10, octobre 2005, pp. 407-414. La version française est reproduite avec l'aimable autorisation de cette revue. © 2007 Gefahrstoffe, Reinhaltung der Luft.

La directive « Agents chimiques » de l'Union européenne exige que des procédures de mesurage appropriées soient stipulées pour les substances dangereuses. Comme une telle liste n'existait pas encore, la Commission européenne a confié à un groupe d'experts la mission de dresser une liste de procédures de mesurage pour les principales substances dangereuses. Par ailleurs, la norme fondamentale EN 482 applicable aux mesurages sur les lieux de travail a été révisée et adaptée aux évolutions survenues depuis 1994 dans ce domaine. Ce projet de norme a été accepté début 2005 par l'instance de normalisation compétente, le CEN TC 137. En outre, des listes de méthodes ont été dressées pour 126 des principales substances et mélanges de substances et l'adéquation de ces méthodes a été évaluée. À partir de ces listes, en moyenne deux méthodes particulièrement adaptées ont été retenues à chaque fois et soumises à une évaluation plus poussée. Au total, les données caractéristiques ont été regroupées dans 228 fiches méthodes pour 123 substances et l'adéquation finale des méthodes a été évaluée. Une publication sous forme de base de données est prévue¹.

ANALYTICAL METHODS FOR CHEMICAL AGENTS - RESULTS OF AN EU PROJECT TO EVALUATE PROCEDURES FOR MEASURING HAZARDOUS SUBSTANCES AT THE WORKPLACE

The «Chemical agents directive» of the EC requires suitable measuring procedures to be named for hazardous substances. As a list such as this was not available to date, the European Commission initiated a project in which a group of experts was to draft a list of measuring procedures for the most important hazardous substances. The standard EN 482 for taking measurements in work areas was also revised and adapted to the framework conditions modified since 1994. This draft standard was adopted by the standard-setting committee

CEN TC 137 at the beginning of 2005. Also, lists of methods for 126 of the most important substances and mixtures were drafted, and the listed methods were evaluated in terms of suitability. From these lists, on average two especially well-suited procedures were selected for further evaluation. In total, the key data was compiled for 123 substances in 228 method sheets, and the suitability of the methods was then evaluated. Planning is underway for the lists to be published as a database.

¹ Depuis la rédaction du présent article la base de données a été réalisée et peut être consultée par internet. Voir note 3 (NDR).

- Substance chimique
- Exposition professionnelle
- Mesurage
- Méthode
- Prélèvement
- Analyse
- Réglementation
- Communauté européenne
- Air des lieux de travail
- Normalisation européenne

- ▶ *Dietmar BREUER, Carina LÜTZENKIRCHEN, Berufsgenossenschaftliches Institut für Arbeitsschutz (BGIA), Allemagne*
- ▶ *Maria QUINTANA, Begona URIBE, Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT), Espagne*
- ▶ *Alan HOWE, Mike WRIGHT, Health and Safety Laboratory (HSL), Grande-Bretagne*
- ▶ *Martine DEMANGE, André ENSMINGER, INRS, département Métrologie des polluants, France*
- ▶ *Silvia SPRINGER, Allgemeine Unfallversicherungs Anstalt (AUVA), Autriche*
- ▶ *Niels HAUNSO, Eurofins Danmark A/S, Danemark*
- ▶ *Hajo-Hennig FRICKE, Institut für Gefahrstoff-Forschung der Bergbau-Berufsgenossenschaft (IGF), Allemagne*
- ▶ *Bruno JANIS, ENI Corporate (DIHSE), Italie*
- ▶ *Göran LIDÉN, Institute for Applied Environmental Research (ITM), Suède*
- ▶ *Miklos NARAY, National Center for Public Health (NCPH), Hongrie*

- Chemical substance
- Occupational exposure
- Measurement
- Method
- Sampling
- Analysis
- Regulations
- European community
- Workplace air
- European standardisation

1 - INTRODUCTION

La normalisation européenne en matière de mesurage des substances chimiques et d'évaluation de l'exposition sur les lieux de travail relève du comité de normalisation CEN TC 137 « Évaluation de l'exposition aux agents chimiques et biologiques sur le lieu de travail ». Dès le début de ses travaux, son objectif n'était en aucun cas de normaliser les procédures de mesurage pour des substances individuelles, mais de fixer des exigences de base pour, par exemple, les procédures de mesurage [1], les pompes de prélèvement [2], les tubes à adsorption [3] ou les systèmes de prélèvement par diffusion [4]. L'idée de base était que des exigences définies devaient permettre aux laboratoires et centres de mesure intéressés de choisir une méthode de mesure adéquate parmi les nombreuses publications existantes.

À l'inverse, la directive « Agents chimiques » 98/24/EC [5] exige que soient stipulées des procédures de mesurage appropriées pour les substances dangereuses. En conséquence, la Commission européenne a lancé un projet visant à établir une liste de procédures de mesurage appropriées, satisfaisant aux exigences des normes élaborées par le CEN TC 137, en particulier la norme EN 482. Naturellement, le projet devait être conduit sous la direction de la commission de normalisation. Mi-2003, un groupe de travail a alors été fondé dont le coordinateur était le Berufsgenossenschaftliches Institut (BGIA) et regroupant de nombreux laboratoires européens travaillant dans le domaine de l'hygiène et la sécurité du travail. Le projet BC/CEN/ENTR/000/2002-16 (Analytical Methods for Chemical Agents) s'est achevé en juillet 2005 [6] et ses résultats sont résumés dans cet article.

2 - STRUCTURE DU PROJET

Comme l'actuelle norme EN 482 date de 1994, que de nombreuses normes-filles ont été élaborées depuis ou que les fondements des normes ont changé sur certains points, il était d'abord nécessaire de réviser la norme EN 482. Cela devait permettre d'établir une liste de procédures de mesurage appropriées. L'objectif du projet se divise donc en

TABLEAU I

Structure et missions des groupes de travail
Working group structure and assignments

Fonction	Mission	Coordination
Direction du projet	Coordination des travaux	BGIA
Groupe de travail 1 Exigences	Révision de l'EN 482 Exigences de base pour la collecte des méthodes	BGIA
Groupe de travail 2 Métaux et aérosols	Sélection des métaux et des fractions d'aérosols Procédures de mesurage appropriées pour les métaux et aérosols	HSL
Groupe de travail 3/4 Substances organiques	Sélection des substances organiques Procédures de mesurage appropriées pour les substances organiques	INSHT
Groupe de travail 5 Autres substances	Sélection des autres substances Procédures de mesurage appropriées pour les autres substances	BGIA

deux parties : révision de la norme EN 482 et élaboration d'une liste de procédures de mesurage, puis sélection des procédures appropriées conformément à la norme EN 482 actuelle et révisée.

Pour ce faire, cinq groupes de travail chargés de tâches différentes ont d'abord été créés (cf. *Tableau I*), mais il s'est avéré qu'un seul groupe suffisait pour les substances organiques : les groupes initialement prévus pour les méthodes de chromatographie en phase gazeuse et de chromatographie en phase liquide ont été fusionnés pour la suite du projet.

Le projet a regroupé dix laboratoires européens spécialisés dans la sécurité du travail, représentant un total de 14 personnes.

3 - REVISION DE LA NORME EN 482

L'actuelle norme EN 482 date de 1994² et nécessite une actualisation sur plusieurs points. Toutes les institutions participantes considèrent cependant que, sous sa forme actuelle, la norme a fait ses preuves et qu'il convient donc uniquement d'y apporter les ajustements nécessaires en conservant les exigences de base actuelles. Mais, depuis sa création, de nombreuses normes nouvelles ont également vu le jour ; en particulier la publication du GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement) [7] en tant que norme

expérimentale européenne rend nécessaire une modification de l'EN 482.

L'actualisation a été introduite dans cet esprit dans l'EN 482. La version révisée a été acceptée début 2005 par le TC 137 et publiée en tant que projet en avril 2005 ; la version allemande a suivi en juin 2005 [8]. Les principales modifications par rapport à l'ancienne norme sont les suivantes :

- Pour certains mesurages - par exemple, les « Mesurages d'évaluation initiale des variations temporelle et/ou spatiale de la concentration », il n'y a plus d'exigence numérique sur l'incertitude de mesure. En effet, des méthodes de mesure présentant une sélectivité réduite, qui suffisent parfaitement pour l'objectif fixé, sont souvent utilisées pour de tels mesurages. Il est important ici de pouvoir relever correctement les distributions spatiales ou les variations temporelles.

- Pour les mesures de courte durée, l'exigence a été fixée à une incertitude de mesure de 50 % pour la plage comprise entre la moitié et le double de la valeur limite courte durée. « L'ancienne » norme ne parlait que de mesurages par rapport aux valeurs limites et ne faisait pas de distinction entre mesures de courte durée et mesures de longue durée. Cependant, pour les mesures de courte durée, une étendue de mesure allant d'un dixième à la moitié de la valeur limite ne présente pas d'intérêt.

- Certaines exigences à appliquer aux procédures de mesurage ont été précisées. Par exemple, il existe désor-

² Depuis la rédaction du présent article la version de 1994 de l'EN 482 a été abrogée et remplacée en 2006 par la version révisée (NDR).

mais un paragraphe séparé « Transport et conservation ». Les exigences de base n'ont pas été modifiées, mais l'importance relative des différentes exigences a été revue.

- La formule de calcul de l'incertitude de mesure a été adaptée de la méthode figurant dans le GUM. D'après ses prescriptions, il est nécessaire de considérer toutes les composantes possibles de l'incertitude de mesure et, si possible, de les quantifier. Cela doit également s'appliquer aux procédures de mesurage des substances dangereuses, dans la mesure du possible.

Les nouvelles formules de calcul de l'incertitude de mesure tiennent compte des composantes aléatoires et des composantes systématiques de l'incertitude :

1. Détermination quantitative des incertitudes de mesure dues aux composantes aléatoires et systématiques du prélèvement u_{sr} et u_{snr} ainsi que de l'analyse u_{ar} et u_{anr} .

2. Calcul de l'incertitude de mesure standard combinée u_c à partir des composantes de l'incertitude de mesure.

$$u_c = \sqrt{u_{sr}^2 + u_{snr}^2 + u_{ar}^2 + u_{anr}^2} \quad (1)$$

3. Calcul de l'incertitude de mesure élargie U avec le facteur d'élargissement $k = 2$.

$$U = 2 u_c \quad (2)$$

Un facteur d'élargissement de 2 a été choisi pour éviter la perte de temps et la complexité liées au calcul du facteur par la méthode des degrés de liberté. Dans cette méthode, le facteur prend une valeur comprise entre 2 et 3 et, quand le nombre d'expériences indépendantes croît, il se rapproche de la valeur de 2 choisie ici. De l'avis des participants au projet et du TC 137, lors de la validation d'une méthode conformément aux prescriptions des normes applicables, on devrait disposer d'un nombre suffisant de valeurs indépendantes, de sorte que le facteur vaille environ 2 et que cette simplification soit acceptable.

Outre ces modifications dans le texte normatif, la norme compte désormais deux nouvelles annexes informatives.

- L'expérience a montré que toutes les publications sur des procédures de mesurage sont pas conformes aux critères de l'ISO 78/2 [9] figurant déjà dans « l'ancienne » norme EN 482. L'annexe B vise donc à définir à nouveau clairement les principaux éléments d'une procédure

de mesurage de substances dangereuses sur les lieux de travail.

- En Annexe C, les formules très générales figurant dans le texte normatif sont expliquées. Des exemples montrent les composantes de l'incertitude de mesure dont il faut tenir compte. L'incertitude de mesure sur le volume d'un échantillon d'air est évaluée à titre d'illustration.

Le nouveau procédé de calcul de l'incertitude de mesure peut paraître assez compliqué et confus au premier abord. Il faut cependant garder à l'esprit qu'il existe des composantes qui restent identiques même pour des procédures de mesurage différentes. Cette question sera abordée au point 4.3.2.

4 - CONSTITUTION DES LISTES DE METHODES

Parallèlement à la révision de la norme EN 482, les critères et les principes ont été fixés pour la constitution des listes et la sélection des méthodes. Fondamentalement, la procédure s'est divisée en trois étapes :

1. sélection des substances,
2. constitution des listes de méthodes,
3. sélection des méthodes les plus adaptées.

4-1. SÉLECTION DES SUBSTANCES

En 2000, l'Union européenne avait établi des valeurs limites pour une liste de 63 substances [10], puis elle avait publié en 2002 une nouvelle liste de propositions comportant 48 substances [11] mais cette dernière n'a pas encore fait l'objet d'une publication officielle. Au total, il existe des valeurs limites pour plus de 1 000 substances, mélanges de substances ou préparations dans les différents pays d'Europe. Sélectionner des procédures de mesurage pour toutes ces substances aurait largement dépassé les objectifs de ce projet. La première action du groupe a donc été principalement de définir des critères de sélection des substances et de sélectionner en conséquence les substances concernées. Pour cela, un tableau a été dressé contenant les valeurs limites utilisées en Grande Bretagne, Suède, Allemagne, Autriche, Espagne, France, Italie, Danemark, ainsi

que les valeurs limites de l'UE - y compris les valeurs en cours de proposition - pour les années 2003 et 2004. Dans ce tableau, ont également été indiqués, à titre de critère de référence, des chiffres relatifs au nombre de mesures conduites en France et en Allemagne, provenant des bases de données COLCHIC de l'INRS et MEGA du BGIA [12; 13]. Dans ces deux pays, de nombreuses substances ont été mesurées dans les années 1990 (COLCHIC : 595 substances et plus de 500 000 analyses conduites entre 1987 et 2003 ; MEGA : 916 substances et plus de 800 000 analyses entre 1993 et 2003). La majorité des analyses concerne un nombre relativement faible de substances. Ces statistiques sont particulièrement intéressantes si l'on compare les substances les plus souvent analysées : elles coïncident très souvent dans les deux bases de données (cf. *Tableau II*).

Pour la sélection des substances, les critères indiqués dans le *Tableau III* ont été fixés et les substances ou groupes de substances figurant dans le *Tableau IV* ont été sélectionnés, puis des listes de méthodes ont été établies pour 126 substances.

4-2. CONSTITUTION DES LISTES DE METHODES

Après la sélection des substances ou groupes de substances, les substances individuelles pour lesquelles il convenait de dresser des listes de méthodes ont été définies. Si un groupe de substances contenait une ou plusieurs substances de priorité élevée, des listes de méthodes ont été établies également pour des substances homologues si celles-ci pouvaient être analysées par les mêmes procédures de mesurage. C'était, par exemple, le cas de l'acide bromhydrique : l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique remplissent les critères pour les substances de priorité élevée et le bromure d'hydrogène peut généralement être analysé par les mêmes procédures de mesurage.

4.2.1 Sélection des méthodes

Dans les listes de méthodes n'apparaissent que celles qui ont été élaborées pour les dispositifs de prélèvement individuel sur les lieux de travail. N'ont pas été retenues les méthodes :

- qui ont été élaborées exclusivement pour un prélèvement stationnaire,

TABLEAU II

Classement des 20 substances les plus analysées d'après les banques de données COLCHIC et MEGA
Classification of the 20 most analysed substances according to COLCHIC and MEGA databases

Classement	COLCHIC	MEGA
1	Poussières inhalables	Poussières alvéolaires
2	Toluène	Quartz
3	Acétone	Poussières inhalables
4	Poussières alvéolaires	Toluène
5	Plomb	Mélanges d'hydrocarbures
6	Xylène	Xylène
7	2-Butanone*	Formaldéhyde
8	Fer*	Acétate d'éthyle
9	Acétate d'éthyle	Éthylbenzène
10	Styrène	Acétate de n-butyle
11	Cristobalite	Acétone
12	Chrome	Plomb
13	Fibres*	Nickel
14	Mélanges d'hydrocarbures	Fluides d'usinage des métaux
15	Nickel	Styrène
16	Acétate de n-butyle	Éthanol
17	Éthylbenzène	2-Propanol*
18	Formaldéhyde	Chrome(VI)
19	Manganèse	Triméthylbenzène*
20	Éthanol	Émissions de moteurs diesel*

* Substances qui n'apparaissent pas parmi les 20 premiers dans les deux classements.

TABLEAU III

Critères de sélection des substances
Substance selection criteria

Priorité	Critère
Haute	Le nombre d'analyses pour un produit est élevé (> 1 000 mesures en 10 ans). Le produit revêt un intérêt particulier (par exemple émissions de moteurs diesel). Il existe pour la substance une valeur limite européenne et un nombre moyen de mesures ont été effectuées (> 100 mesures en 10 ans). Il existe une valeur limite pour la substance dans la plupart des pays de l'UE et un nombre moyen de mesures ont été effectuées.
Moyenne	Il existe pour la substance une valeur limite européenne et peu ou pas de mesures ont été effectuées pour cette substance. Il existe une valeur limite pour la substance dans la plupart des pays de l'UE et peu ou pas de mesures ont été effectuées pour cette substance. Il existe une valeur limite pour la substance dans quelques pays de l'UE seulement et le nombre de mesures n'est pas très élevé (N << 1000).
Basse	Il n'existe une valeur limite pour la substance que dans quelques pays et peu ou pas de mesures ont été effectuées.

- qui ont été élaborées exclusivement pour des mesures dans l'air extérieur ou
- qui ont été publiées par des entreprises et non par des institutions indépendantes.

Les sources suivantes ont été jugées adéquates :

- Normes ISO, EN et nationales,
- Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS) [14],
- Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe - Luftanalysen [15],

- Méthodes d'analyse reconnues par les unions professionnelles allemandes (Berufsgenossenschaften) pour déterminer la concentration en substances cancérigènes dans l'air des lieux de travail [16],

- Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen du BGIA [17]
- MétroPol - Métrologie des polluants (de l'INRS) [18],
- Métodos de Toma de muestra y Análisis (MTA) [19],
- NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM) [20],
- OSHA Sampling and Analytical Methods [21].

4.2.2 Contenus des listes de méthodes

Les listes de méthodes donnent un aperçu des méthodes de mesurage disponibles pour une substance dangereuse. L'exemple de la liste pour l'hydroxyde de sodium (cf. Figure 1) permet de comprendre la structure des listes.

- L'en-tête du tableau et les quatre premières colonnes contiennent les informations de base, comme le numéro CAS, le numéro EINECS, la source de la méthode et la langue de publication, ainsi que le numéro de la méthode.
- Dans la quatrième et la cinquième colonne, le principe de la méthode et les conditions de prélèvement recommandées sont indiqués.

- La sixième colonne contient l'étendue de travail et la limite de quantification.
- La septième colonne contient une évaluation provisoire des méthodes.
- Dans la dernière colonne « Observations », sont portées par exemple des informations sur la façon dont les méthodes ont été évaluées, ou s'il existe des méthodes comparables dans d'autres recueils de méthodes.

Les méthodes énumérées ont été jugées appropriées et évaluées en détail lors de l'élaboration des fiches de méthodes.

4.2.3 Évaluation provisoire des méthodes

Les évaluations provisoires ont été conduites par les experts des groupes de travail (cf. Tableau 1). Elles ont essentiellement servi à sélectionner les méthodes les plus adaptées pour la suite du travail. Les méthodes ont été classées en trois catégories principales :

Catégorie A : La méthode satisfait à tous les critères ou à la plupart des critères importants de l'EN 482.

Catégorie B : La méthode ne satis-

TABLEAU IV

Substances et groupes de substances sélectionnés pour la liste de méthodes
Substances and groups of substances selected for the list of methods

Métaux et aérosols	Substances organiques	Autres substances
SiO ₂	Hydrocarbures aromatiques	Ammoniac
Aérosols inhalables	Acétonitrile	Émissions de moteurs diesel
Aérosols alvéolaires	Acrylate	Halogènes
Ag	Alcools	Acide cyanhydrique et cyanures
As	Aldéhydes	Acide fluorhydrique et fluorures
Baryum, soluble	Amines aliphatiques et alcanolamines	Hydroxydes
Be	Éthers aliphatiques	Fluides d'usinage des métaux
Cd	Hydrocarbures aliphatiques	Acides organiques
Co	Amides	Acides inorganiques particuliers
Cr	Hydrocarbures aromatiques chlorés	Acides inorganiques volatils
Cu	Éthers cycliques	CO
Hg	Hydrocarbures cycliques	CO ₂
Mn	Esters	N ₂ O
Ni	Éthers de glycol	NO
Nickel, soluble	Esters de glycol	NO ₂
Pb	Hydrocarbures aliphatiques halogé-	PH ₃
Sb	Isocyanates	SO ₂
Sn	Cétones	
Chrome(VI)	Oxiranes	
	Phénol	
	Crésol	

fait pas à tous les critères de l'EN 482 mais elle a le potentiel pour les satisfaire.

Catégorie C : La méthode ne satisfait pas à tous les critères de l'EN 482 et elle ne possède pas le potentiel pour les satisfaire.

Pour la suite de l'évaluation, seules des méthodes des catégories A et B ont été sélectionnées. Si aucune méthode de ces deux catégories n'existait pour une substance, aucune recommandation de méthode n'a été formulée.

Les caractéristiques de la méthode et les exigences employées pour l'évaluation sont résumées dans le *Tableau V*.

En outre, certains critères qui ont été fixés avaient nécessairement pour conséquence une évaluation inférieure. C'est le cas, par exemple, du recueil du BGIA dont les méthodes n'ont pu être classées le plus souvent qu'en catégorie B, car les descriptifs abrégés des méthodes ne répondaient pas aux exigences de l'EN 482, ou bien certaines méthodes MétroPol de l'INRS, qui ont dû généra-

lement être rejetées car leurs descriptifs ne contenaient pas de données comme la fidélité, etc. Un autre exemple, pour les méthodes de détermination de poussières ou de constituants particuliers, est la préconisation d'un dispositif de prélèvement ne convenant pas à la fraction aérosol exigée.

Tant l'INRS que le BGIA ont réagi à ce respect imparfait des exigences de la norme : dans les méthodes MétroPol révisées apparaissent maintenant des valeurs caractéristiques, tandis que, depuis la 32^e livraison du recueil du BGIA au printemps 2005, les descriptifs de méthode publiés sont conformes aux exigences de l'EN 482.

4.3 FICHES DE MÉTHODES

Les méthodes surlignées en couleur dans les listes de méthodes ont été évaluées de façon approfondie. Par substance, deux méthodes appropriées ont été évaluées en moyenne, et un total de 228 fiches de méthodes a été établi pour 123

substances. Aucune fiche de méthode n'a été dressée pour l'argent, le fluor et l'acide propionique, car aucune méthode appropriée n'a pu être sélectionnée.

Une fiche de méthode doit contenir le plus d'informations possibles sur deux pages, la priorité portant en particulier sur le respect des exigences de l'ancienne et de la nouvelle norme EN 482.

4.3.1 Contenus des fiches de méthodes

Les informations figurant dans la ligne d'en-tête des fiches de méthodes renvoient aux numéros figurant dans les listes de méthodes et indiquent les valeurs limites. La *figure 2* montre, par exemple, que les valeurs limites pour l'hydroxyde de sodium sont identiques dans toute l'Europe, mais il existe de nombreuses substances dont les valeurs limites présentent des différences parfois importantes.

Dans la première partie des fiches de méthodes, les informations de base - comme l'origine de la méthode, le prélèvement, le transport ou l'analyse - sont indiquées sous forme résumée. La deuxième partie avec les données d'évaluation de la méthode est cependant beaucoup plus importante. Dans la partie « Method evaluation data » (données pour l'évaluation de la méthode, NDT) les données disponibles dans les méthodes sont indiquées, tandis que « Overall uncertainty » [Incertitude globale, NDT] est calculée selon la norme EN 482 en vigueur, et « Expanded uncertainty » [Incertitude élargie, NDT] selon l'actuel projet de norme. Dans la partie « Information in relation to the validation » [Informations sur la validation, NDT] les conditions limitatives de la validation sont indiquées, par exemple la capacité du support de prélèvement ou l'influence de l'humidité. Enfin, la dernière partie intitulée « Evaluation » présente et justifie brièvement l'évaluation finale de la méthode.

4.3.2 Calcul de l'incertitude de mesure

On utilise les formules connues (3) de l'EN 482 pour le calcul de l'incertitude globale de mesure (overall uncertainty = OU) et celles de l'EN 13890 [22] pour les aérosols inhalables (4) et alvéolaires (5).

TABLEAU V

Critères d'évaluation provisoire des méthodes d'analyse (VL = valeur limite)
Criteria for preliminary evaluation of the analytical methods

Caractéristique de la procédure	Exigence	Transposition
Source de la méthode	Publiée dans une source reconnue	nécessaire
Structure du descriptif de la méthode	ISO 78-2, prEN 482 Annexe B	les parties principales doivent être présentes
Conditions de prélèvement	Préciser les conditions de prélèvement	nécessaire Pour les aérosols, respecter les critères imposés au système de prélèvement d'aérosol pour la fraction inhalable et la fraction alvéolaire.
Transport et stockage	Description	nécessaire Notamment pour les substances critiques
Traitement des échantillons	Description	nécessaire
Technique d'analyse	Description	nécessaire
Étendue de travail de la méthode	Exigences de l'EN 482 : 0,1 à 2 fois VL	
Incertitude de mesure	Exigences de EN 482 : 0,1 à 0,5 VL ≤ 50 % 0,5 à 2 VL ≤ 30 %	nécessaire Souvent, l'incertitude de mesure n'est indiquée que pour les étapes analytiques de la méthode
Écart systématique	Informations nécessaires	nécessaire Souvent, l'écart systématique n'est indiqué que pour les étapes analytiques de la méthode
Reproductibilité	Au moins six répétitions indépendantes à trois concentrations différentes	nécessaire
Sélectivité	Informations nécessaires	nécessaire
Conditions ambiantes	Des informations doivent être présentes sur l'effet de l'humidité, de la température ou de la pression, si elles sont pertinentes	nécessaire
Non ambiguïté	Informations nécessaires	À prendre en compte si nécessaire

$$OU = \frac{|x - x_{ref}| + 2s}{x_{ref}} \times 100 \quad (3)$$

$$OU = \left(\left(|0,95 \times bias_{analytical}| + 0,05 \right) + 2 \times \sqrt{0,00278 + RSD_{analytical}^2} \right) \times 100 \quad (4)$$

$$OU = \left(\left(|0,9 \times bias_{analytical}| + 0,1 \right) + 2 \times \sqrt{0,00518 + RSD_{analytical}^2} \right) \times 100 \quad (5)$$

Pour le calcul de l'incertitude de mesure élargie (expanded uncertainty) figurant dans le projet de norme [7], les formules données au paragraphe 3 ont été utilisées

en s'appuyant autant que possible sur des données expérimentales. Pour certaines contributions à l'incertitude de mesure, il était peu judicieux d'utiliser des données expérimentales ; des valeurs convenues au préalable ont alors été utilisées.

Exemples d'incertitudes de mesure partielles d'origine expérimentale :

- fidélité de l'analyse (analytical precision),
- erreur systématique par rapport à la valeur théorique (taux de récupération, biais). Cette valeur ne doit être prise en compte que lorsque la méthode n'impose pas de correction de l'erreur systématique,
- incertitude de mesure sur le débit (cf. Annexe C [7]).

Exemples de contributions convenues à l'incertitude de mesure :

- stabilité du débit des pompes de prélèvement ($U_{pump-flow} = \pm 5 \%$),
- incertitude de mesure liée au système de prélèvement pour les aérosols inhalables ($U_{sampler} = \pm 8,1 \%$), cette valeur se composant en fait de trois composantes distinctes,
- diverses valeurs de l'incertitude de mesure liée à la mesure du volume, la pureté des substances chimiques, etc.

Selon le type de validation, d'autres composantes de l'incertitude de mesure ont été introduites. Ainsi, pour les méthodes concernant des gaz et des vapeurs qui n'ont pas été évaluées par des essais sur un banc de génération de gaz d'essai ou qui n'ont pas été vérifiées pour différentes humidités de l'air, une part complémentaire déterminée de l'incertitude de mesure a été intégrée, en fonction de la procédure.

Les valeurs correspondant à certaines composantes de l'incertitude de mesure, qui résultent d'écarts moyens estimés, ont été prises en compte en tant que distribution rectangulaire. Dans cette distribution, l'écart admissible estimé est divisé par $\sqrt{3}$. Des exemples illustrant ce point sont les exigences pour la régulation d'un débit volumique sur les pompes de prélèvement qui, d'après les exigences de l'EN 1232 [2], doit présenter un débit régulier de $\pm 5 \%$ ($U = 5/\sqrt{3} \%$), ou encore la stabilité de la concentration du gaz d'essai lors du recours à un banc de génération dynamique ($U = 3/\sqrt{3} \%$). Toutes les contributions à l'incertitude sont indiquées dans le rapport final du projet.

Cette procédure par composantes individuelles paraît au premier abord plutôt compliquée, mais l'incertitude de mesure est cependant simple à calculer avec une feuille de calcul de type tableur. Certaines composantes de l'incertitude de mesure comme l'erreur de mesure sur les volumes d'air prélevés ou comme l'erreur due au système de prélèvement utilisé, sont identiques pour différentes méthodes. Après avoir déterminé les composantes principales de l'incertitude de mesure, il ne reste généralement comme variables que les composantes de l'incertitude spécifiques à l'analyse et l'incertitude de mesure élargie peut donc se calculer facilement et rapidement.

Quand on compare l'incertitude globale de mesure (« overall uncertainty »)

FIGURE 1

Liste des méthodes pour l'hydroxyde de sodium

List of methods for sodium hydroxide

List No.	Substance	CAS-No.	EINECS-No.
45	Sodium hydroxide	1310-73-2	215-185-5

No.	Source and method name	Language	Year of publication	Principle of the method	Flow rate/ Recommended air volume	LOQ/ Validated working range	Indicative rating	Remarks
1	ISO 15202 Determination of metals and metalloids in airborne particulate matter by inductive coupled plasma emission spectrometry	English	Part 1:2000 Part 2:2001 Part 3:2004	Filter (e.g. MCE or QF) to collect the aerosol. Dissolution with deionised water. Analysis by ICP-AES.	2 l/min 30 960 l	No LOQ data	B	No performance data published in the method
2	DFG (E) DFG (D) Alkali metal hydroxides and alkali earth hydroxides	English German	2001 1998	QF filter to collect the aerosol. Dissolution with 10 ml eluent (H ₂ SO ₄ 0,005 M). IC analysis with conductivity detection.	3,5 l/min 420 l	LOQ: 0,041 mg/m ³ 420 l WR: 0,08-3,69 mg/m ³	A	Similar method described in BIA 8090
3	BIA 8090	German	1998	QF filter to collect the aerosol. Dissolution with 10 ml eluent (H ₂ SO ₄ 0,005 M). IC analysis with conductivity detection.	3,5 l/min 420 l	LOQ: 0,044 mg/m ³ 420 l WR: 0,2 4 mg/m ³	B	Brief method description Similar method described in DFG method
4	Metropol fiche 028 Aérosols basique	French	2002	PTFE filter to collect the aerosol. Dissolution with 50 ml aqueous IPA (15 %) solution and 2 ml saturated KCl. Potentiometric titration.	1 2 l/min 120 l	WR: 0,2 4 mg/m ³	B	No performance data published in the method Interferences by all acid and alkaline substances
5	OSHA ID-121 Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres	English	2002	PVC membrane filter to collect the aerosol. Dissolution with deionised water. Analysis by FAAS.	2 l/min 480 l	LOQ 0,0002 mg/m ³ 480 l	A	
6	NIOSH 7401 Alkaline dusts	English	1994	PTFE filter to collect the aerosols. Dissolution with 5 ml HCl (0,01 M). Acid base titration.	360 l	WR: 0,76 3,9 mg/m ³	B	Interferences by all acid and alkaline substances

Tableau extrait de la base de données, uniquement disponible en anglais.

et l'incertitude de mesure élargie, on constate que les valeurs sont généralement en très bon accord, mais celles de l'incertitude élargie sont toujours légèrement plus grandes. Les différences ne sont cependant pas assez importantes pour devoir en conclure que les méthodes sont inadaptées.

4.3.3 Évaluation finale des méthodes

Pour l'évaluation finale des méthodes, la plupart des critères de l'évaluation provisoire ont été repris. Ils ont cependant dû être définis plus précisément pour la catégorie A, tandis que les définitions pour les groupes B et C

sont restées sensiblement inchangées. La catégorie A a été divisée en deux groupes :

Catégorie A₁ : La méthode répond à tous les critères de la EN 482, l'étendue de travail couvre toute l'étendue entre le dixième de la plus petite valeur limite européenne et le double de la plus grande valeur limite européenne.

FIGURE 2

Fiche méthode pour l'hydroxyde de sodium
Method sheet for sodium hydroxide

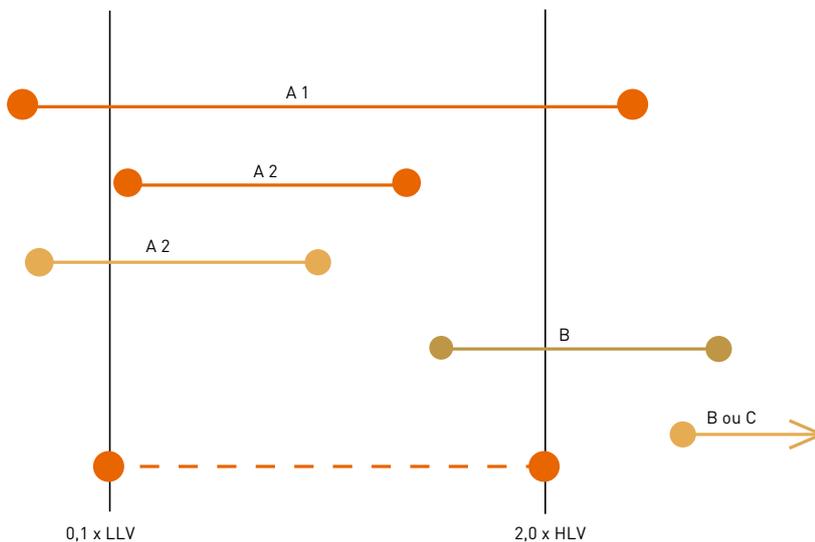
45-2 (2004)		Sodium hydroxide	
CAS No: 1310-73-2		EINECS No: 215-185-5	
EC-LV (8 h): - Lowest European LV (8h): 2 mg/m ³ Highest European LV (8h): 2 mg/m ³		EC-STLV: - Lowest European STLV: 2 mg/m ³ Highest European STLV: 4 mg/m ³	
SUMMARY OF THE METHOD			
Language: English, German		Reference: Alkali metal hydroxides and alkali earth hydroxides: DFG, Analyses of Hazardous Substances in Air, Wiley-VCH, Volume 8 (2003) Alkali- und Erdalkalihydroxide: DFG, Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe – Luftanalysen, Wiley VCH, 13. Lieferung (2003)	
Summary: Air containing NaOH is drawn through a quartz fibre filter to collect the hydroxide. Desorption is carried out with diluted H ₂ SO ₄ . Quantitative determination is carried out by ion chromatography with chemical suppression.			
SAMPLING			
Sampler type	GSP sampler		
Sampling substrate	QF-filter		
Recommended flow rate	3,5 l/min		
Recommended sampling time	2 h		
Recommended volume	420 l		
TRANSPORT AND STORAGE			
Description/conditions of transport and storage incl. specific issues	After sampling the filter cassette is closed with plastic caps provided. The samples can be stored in a refrigerator for at least four weeks.		
ANALYSIS			
Sample preparation	For analysis the filter is placed in a screw cap vessel and covered with 10 ml of desorption solution (5 mM H ₂ SO ₄). The vessels are closed, sonicated for 15 minutes and left to cool for about 30 minutes. The sample solution is then filtered through a disposable filter and injected into the ion chromatograph.		
Analytical technique	Analysis by chemically-suppressed IC and conductivity detection.		
METHOD EVALUATION DATA			
Range studied	0,041 - 4,0 mg/m ³		
Sampling bias	Overall uncertainty: < 5 % (according to EN 13890) Expanded uncertainty: included in sampling precision		
Analytical bias	+ 2 %		
Method bias	-		
Sampling precision	Overall uncertainty: < 5,3 % (according to EN 13890) Expanded uncertainty: 9,2% (incorporates bias uncertainty)		
Analytical precision	0,9 - 3,0 %		
METHOD EVALUATION DATA (continued)			
Method precision	-		
Limit of quantification	0,041 mg/m ³ (0,02 mg per sample)		
Overall uncertainty (EN 482)	15,7 - 17,1 %		
Expanded uncertainty (prEN 482)	20,2 - 20,4 %		

INFORMATION IN RELATION TO THE VALIDATION	
Is the sample dissolution procedure described widely applicable?	yes
Does the sample dissolution method include wall deposits, where applicable?	yes
Was a test gas atmosphere used, where applicable?	not applicable
How was the recovery determined?	From spiked filter samples an analytical recovery of 102 % was found.
Was the sampler capacity or breakthrough volume determined?	not applicable
Was temperature and RH considered, where appropriate?	Yes, up to 70 % humidity was not found to influence the results.
EVALUATION	
Rating category	A 1 (but the method does not discriminate between NaOH and particulate sodium salts).
Rationale for rating	Up to date methodology, detailed method description, overall uncertainty and expanded uncertainty requirements are met. The overall uncertainty data above have been calculated from the analytical bias and precision data given in the method, using the calculation method and sampling bias and precision estimates given in EN 13890. The expanded uncertainty data are calculated using the method described in the EU mandate report Analytical methods for chemical agents
Observations	Blank values for sodium of all new batches of quartz fibre filters, all chemicals and equipment must be checked carefully
Similar methods	BGIA 8090

Tableau extrait de la base de données, uniquement disponible en anglais.

FIGURE 3

Catégories pour évaluer l'adéquation d'une méthode selon l'étendue de travail ;
LLV : valeur limite la plus basse, HLV : valeur limite la plus haute
Categories for the evaluation of method suitability according to the working range



Catégorie A 2 : La méthode remplit la plupart et les plus importants critères de l'EN 482, mais l'étendue de travail ne couvre pas toute l'étendue entre le dixième de la plus petite valeur limite européenne et le double de la plus grande valeur limite européenne.

Pour le classement dans l'une ou l'autre catégorie, l'étendue de mesurage devait être examinée en détail - les méthodes dont l'étendue de travail débute à des concentrations nettement supérieures à la plus petite valeur limite ont dû être classées dans la catégorie B. La Figure 3 illustre les critères de classement des méthodes.

La majeure partie des méthodes choisies remplit les critères de la catégorie A 2 (116), mais il existe également toute une série de méthodes qui remplissent le critère de la catégorie A 1 (62) ou qui ont été classées dans la catégorie B (50).

5 - RESUME ET PERSPECTIVES

Dans le cadre du projet européen « Analytical Methods for Chemical Agents », un inventaire étendu de procédures de mesurage adaptées a été dressé pour les substances dangereuses employées sur les lieux de travail. Les expériences accumulées lors du projet ont montré que les exigences imposées aux procédures de mesurage par la norme EN 482 sont très adaptées aux conditions pratiques et que, pour la plupart des substances, on dispose de méthodes de mesurage conformes à ces exigences.

Les travaux sur le projet doivent se poursuivre afin d'assurer que les listes et les fiches de méthodes sont toujours à jour et, en outre, pour dresser de nouvelles listes de méthodes et sélectionner des méthodes appropriées. De l'avis unanime des experts, l'existence

de listes et de fiches de méthodes pour quelques 200 substances devrait suffire pour recommander des méthodes appropriées pour plus de 95 % des mesures à conduire.

La liste des valeurs limites en vigueur en Europe doit également être actualisée et complétée en permanence. Il est d'abord prévu d'intégrer la liste américaine ACGIH ainsi que quelques autres listes européennes. L'actualisation doit se faire d'ici fin 2005, afin de disposer d'une liste étendue dès le début de l'année 2006.

Pour rendre accessibles au public les listes de méthodes, fiches de méthodes et listes de valeurs limites, une base de données est en cours de préparation sur les pages Internet en langue anglaise du BGIA³. Les laboratoires intéressés auront ainsi la possibilité de s'informer rapidement et efficacement sur les méthodes de mesurage pour les substances dangereuses.

Remerciements : Nous remercions la Commission européenne et l'EFTA pour le lancement et le soutien généreux de ce projet. Nous remercions également l'Institut Allemand de Normalisation DIN pour son soutien dans la conduite du projet.

³ La mise en place de ces bases de données a été réalisée. Elles sont accessibles (en anglais uniquement), respectivement, aux adresses : www.hvbg.de/e/bia/gestis/analytical_methods/index.html et www.hvbg.de/e/bia/gestis/limit_values/index.html (NDR)

BIBLIOGRAPHIE

- [1] DIN EN 482, Arbeitsplatzatmosphäre - Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Norme européenne, édition de septembre 1994
- [2] DIN EN 1232, Arbeitsplatzatmosphäre - Pumpen für die personenbezogene Probenahme von chemischen Stoffen, Norme européenne, édition de juin 1997
- [3] DIN EN 1076 Arbeitsplatzatmosphäre - Pumpenbetriebene Sammelröhrchen zur Bestimmung von Gasen und Dämpfen, Norme européenne, édition de novembre 1997
- [4] DIN EN 838 Diffusionssammler für Gase und Dämpfe - Anforderungen und Prüfung, Norme européenne, édition de décembre 1995
- [5] Council Directive 98/24/EC of 7 April 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EEC)
- [6] BC/CEN/ENTR/000/2002-16 - Analytical Methods for Chemical Agents - Final Report, Sankt Augustin, 27 juin 2005
- [7] ENV 13005:1999, Guide to the expression of uncertainty in measurement
- [8] DIN EN 482 - Entwurf -, Arbeitsplatzatmosphäre - Allgemeine Anforderungen an Verfahren zur Messung von chemischen Arbeitsstoffen, Norme européenne, juin 2005
- [9] ISO 78-2, Chemistry - Layouts for standards - Part 2: Methods of chemical analysis
- [10] Commission Directive 2000/39/EC of 8 June 2000 establishing a first list of indicative occupational limit values in implementation of Council Directive 98/24/EC on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work
- [11] Advisory committee on safety, Hygiene and health protection at work, opinion on proposal 11280/3/02 establishing a 2nd list of IOELVs under directive 98/24/EC, Brussels (2002)
- [12] VINCENT, R., JEANDEL, B. COLCHIC - Occupational exposure to chemical agents database: current contents and development perspectives, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 16(2) (2001), S. 115-121
- [13] STAMM, R. MEGA-Database: One Million Data Since 1972. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 16(2) (2000), S. 159-163
- [14] Methods for the Determination of Hazardous Substances (MDHS), Health and Safety Laboratory (HSL), Harpur Hill, Buxton, <http://www.hse.gov.uk/pubns/mdhs/>
- [15] Analytische Methoden zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe - Luftanalysen. Editeur H. Greim, Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne
- [16] Von den Berufsgenossenschaften anerkannte Analysenverfahren zur Feststellung der Konzentration krebserzeugender Arbeitsstoffe in der Luft in Arbeitsbereichen, (BGI 505) Editeur : Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Carl Heymanns, Cologne, www.hvbg.de/d/pages/prae/v/vorschr/bgvr/bgvr1.html
- [17] BGIA-Arbeitsmappe, Messung von Gefahrstoffen, Sankt Augustin, Erich Schmidt Verlag, Berlin, www.bia-arbeitsmappdigital.de/
- [18] MétroPol - Métrologie des polluants (Recueil des méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques) - Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), Paris, <http://www.inrs.fr/metropol/>
- [19] Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INHST): Métodos de Toma de muestra y Análisis (MTA), http://www.mtas.es/insht/en/information/mtm_en.htm
- [20] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), DHHS (NIOSH) Publication 94-113 (August, 1994), 1st Supplement Publication 96 135, 2nd Supplement Publication 98 119, 3rd Supplement 2003-154, <http://www.cdc.gov/niosh/nmam/>
- [21] OSHA Sampling and Analytical Methods, Occupational Safety and Health Administration (OSHA), Salt Lake City, <http://www.osha.gov/dts/slic/methods/>
- [22] EN 13890, Workplace atmospheres - Procedures for measuring metals and metalloids in airborne particles - Requirements and test methods