

Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse d'aérosols organiques semi-volatils dans l'air des lieux de travail

Introduction

Ce guide décrit un protocole pour la mise au point et la validation des méthodes de prélèvement et d'analyse des substances présentes sous forme de mélange vapeur, de gaz et d'aérosol qui est utilisé pour les méthodes MétroPol et qui peut être appliqué par tout laboratoire souhaitant mettre au point ses propres méthodes. Il est conforme aux exigences des normes NF X43-215 et NF EN 13936.

Objectifs	3
Domaine d'application	3
Exigences et méthodes d'essais	4
Test de distribution	6
Stratégie d'analyse des supports de collecte	7
Méthode de dopage d'un dispositif.....	8
Dépôt de la substance sur le premier élément filtrant du dispositif.....	8
Dépôt de la substance sur les autres supports de collecte du dispositif.....	8
Transfert de la substance.....	8
Sélection de la technique analytique.....	9
Sélection des supports de collecte	9
Pompes de prélèvement.....	10

Débit de prélèvement préconisé	10
Validation de la performance de l'appareillage.....	10
Répétabilité des injections.....	10
Limite de détection instrumentale (LDi)	11
Limite de quantification instrumentale (LQi).....	11
Etude de la réponse analytique.....	11
Validation de la méthode analytique.....	11
Limite de quantification analytique (LQa).....	11
Taux de récupération (ou rendement).....	12
Niveaux de charge des dispositifs.....	12
Traitement des résultats d'analyse	13
Vérification de l'efficacité de piégeage	14
Conservation après prélèvement	14
Essais de conservation	15
Domaine d'application de la méthode	18
Calcul d'incertitude.....	18
Rapport de mise au point	18
Bibliographie.....	18
Auteurs.....	19
Historique.....	19

OBJECTIFS

Ce protocole répond à plusieurs objectifs :

- permettre à tout laboratoire d'effectuer lui-même la mise au point d'une méthode, dans le respect des procédures normalisées, selon des critères communs, bien définis et validés ;
- informer les utilisateurs des méthodes MétroPol des conditions dans lesquelles elles ont été mises au point, à charge pour eux de les valider dans les conditions réelles de mesurage ;
- donner au préleveur les éléments lui permettant d'élaborer sa stratégie expérimentale, en fonction des paramètres d'exposition ;
- assurer la validation des méthodes publiées dans le recueil MétroPol pour qu'elles soient mieux exportables et choisies comme méthodes de référence dans le cadre de la métrologie adaptée aux VLEP au niveau national ou européen.

DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document est applicable au mesurage de *composés organiques semi-volatils* présents dans l'air des lieux de travail sous la forme d'un aérosol¹, mélange des phases particulaires et vapeur.

Le prélèvement est effectué par pompage de l'air au travers d'un dispositif constitué d'un ou deux supports de collecte (filtre puis adsorbant en série ou filtre imprégné) sur lesquels les deux phases du polluant sont retenues. Après désorption des supports de collecte par un solvant ou un mélange de solvants, l'analyse quantitative du polluant est réalisée.

Un grand nombre de paramètres est susceptible d'interférer à la fois avec le prélèvement et l'analyse : la présence de co-polluants, la température, le degré hygrométrique de l'air prélevé, la concentration du polluant lui-même, le temps de prélèvement, etc. Les effets de ces facteurs ne sont pas toujours additifs et des interactions peuvent également exister entre eux. Une réelle anticipation des conditions de terrain lors des mises au point en laboratoire est impossible et l'étude exhaustive de tous les facteurs apparaîtrait vite complexe et longue à mettre en œuvre, nécessitant l'utilisation d'un système dynamique de génération d'atmosphères de concentrations connues. Une mise au point est donc toujours effectuée pour une seule substance chimique et chaque méthode doit être vérifiée pour l'étude des expositions réelles, en particulier dans les cas d'atmosphères complexes, de très faibles niveaux de concentration, d'hygrométrie ou de température élevée.

Dans ce document, les termes et définitions présents dans la norme NF X43-215 et NF EN 13936 s'appliquent. Les termes ci-après s'appliquent également :

- **dispositif de prélèvement** : dispositif conçu pour un usage particulier - une méthode particulière -, qui collecte les particules et les vapeurs d'un agent chimique contenues dans l'air sur des supports de collecte adaptés. Dans la majorité des cas, le dispositif est constitué par un ensemble associant un filtre en cassette et un tube adsorbant. Dans d'autres cas, le dispositif est constitué uniquement d'un filtre imprégné.
- **support de collecte** : substrat, matériau adsorbant ou filtre, sur lequel sont collectées la phase particulaire et/ou la phase vapeur d'un agent chimique en suspension dans l'air, en vue d'une analyse ultérieure.
- **VL** : valeur limite de la concentration atmosphérique de la substance déterminée soit réglementairement, soit par recommandation, soit arbitrairement en l'absence de toute autre

¹ Terme « aérosol » défini selon les normes NF EN 1540 et ISO 18158

valeur applicable en France.

EXIGENCES ET METHODES D'ESSAIS

La méthode d'essais et ses exigences sont fonction du type de dispositifs de prélèvement utilisés.

Deux types de dispositifs peuvent être utilisés pour le prélèvement d'aérosols organiques semi-volatils :

- ▶ Les dispositifs de type α sont constitués d'un élément filtrant en série avec un tube adsorbant.
- ▶ Les dispositifs de type β sont constitués uniquement d'un élément filtrant imprégné permettant la collecte simultanée de la phase particulaire et de la phase vapeur sur le même substrat.

Dans les deux cas, les dispositifs de prélèvement doivent être conçus pour recueillir une fraction granulométrique appropriée des particules (définie dans la norme NF EN 481) selon la ou les fractions granulométriques applicables aux limites d'exposition. La phase vapeur en mélange avec la phase particulaire est échantillonnée simultanément avec la phase particulaire, avec une efficacité considérée égale à 100 %.

Les essais à mener lors d'une mise au point visent à déterminer :

- ▶ les paramètres du prélèvement,
- ▶ les conditions de l'analyse instrumentale et ses caractéristiques (répétabilité, limite de détection, limite de quantification ...),
- ▶ le taux de récupération de la substance pour un dispositif de prélèvement donné,
- ▶ la capacité du dispositif de prélèvement à piéger une quantité de substance donnée et à la retenir sur une période de référence (15 minutes ou 8 heures),
- ▶ les conditions et le rendement de conservation de la substance sur le dispositif de prélèvement,
- ▶ l'incertitude attendue sur les résultats de mesure.

Le laboratoire devra mener ces essais selon la chronologie décrite dans la Figure 1.

NOTE : S'il s'avérait, pour une substance particulière, qu'un abaissement de VLEP (VLEP-8 heures ou VLCT sur 15 minutes) soit arrêté par le ministère chargé du Travail ou que le dispositif de prélèvement ne soit plus adapté aux situations industrielles à contrôler, la validation de la méthode proposée devrait être complétée après sa publication par des essais dont la nature et le nombre seraient à considérer au cas par cas. Par exemple : domaine de validation à étendre à des quantités dix fois plus faibles, capacité du dispositif de prélèvement à vérifier pour permettre des prélèvements sur des plages d'adsorbant plus petites, etc.

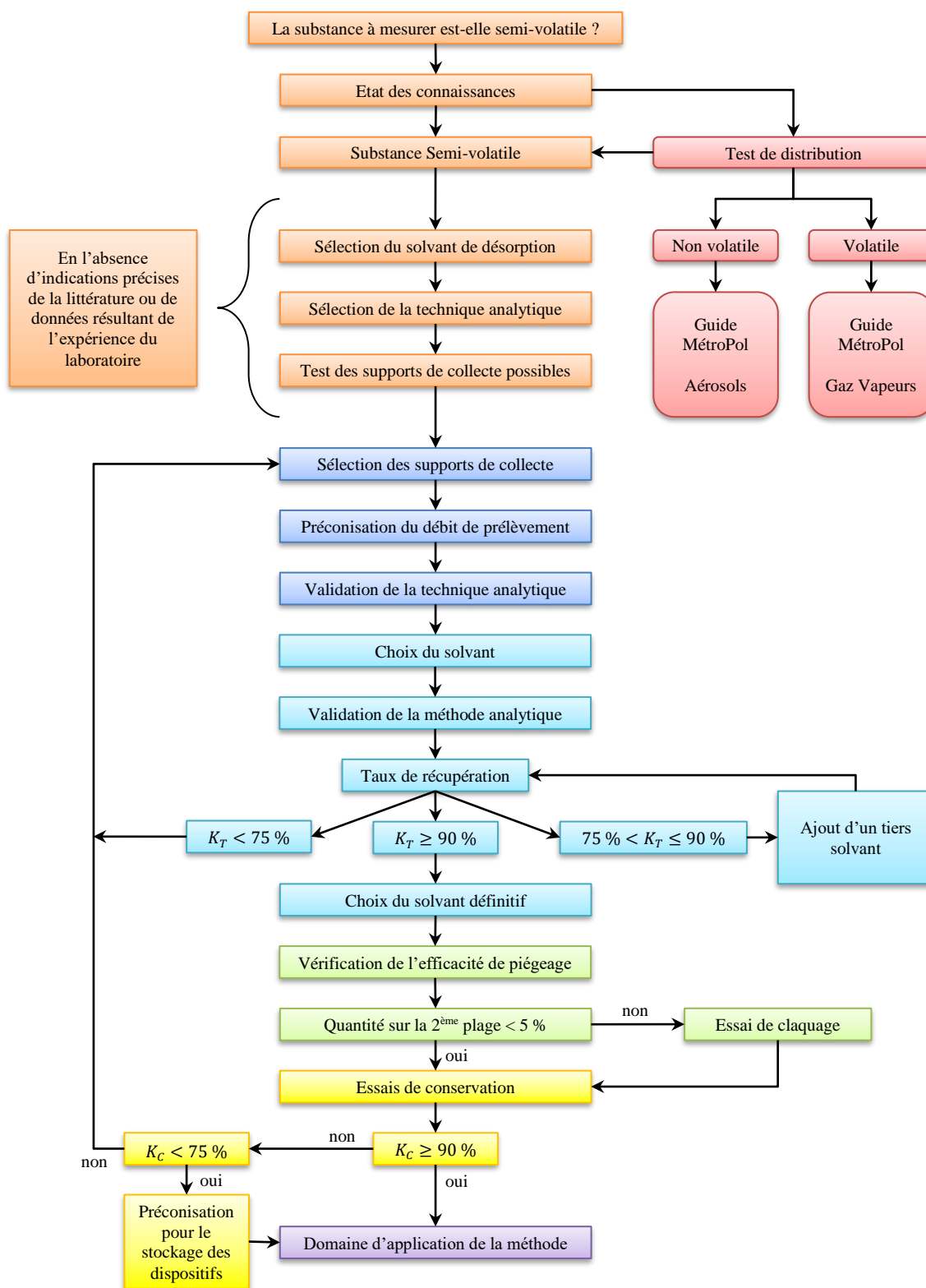


Figure 1: Chronologie des essais pour la mise au point d'une méthode

TEST DE DISTRIBUTION

A défaut de détenir des informations précises sur le caractère semi-volatil d'une substance, la réalisation d'un test de distribution tel que décrit dans la norme NF EN 13936 permettra d'orienter le développeur.

Déposer par dopage sur le premier support de collecte, selon le protocole décrit page 8, une masse connue de la substance à doser de telle sorte qu'elle corresponde à l'une des masses du Tableau 1.

Immédiatement après le dopage, pomper un air pur conditionné en température et humidité à travers le dispositif à l'aide d'une pompe de prélèvement fonctionnant au débit recommandé pendant le temps recommandé, selon les conditions préconisées dans le Tableau 1.

Note : les températures et l'humidité de l'air prélevé pour le test de distribution peuvent être adaptées à la baisse ou à la hausse pour refléter les conditions extrêmes dans lesquelles la substance et les salariés se trouvent.

Réaliser six répliqués pour chaque condition testée.

Analyser tous les supports de collecte des dispositifs séparément et, pour chaque dispositif, calculer le coefficient de distribution γ de la substance tel que :

$$\gamma = \frac{m_p}{m_{Tot}} \times 100$$

Avec γ le coefficient de distribution de la substance en %, m_p la masse de substance présente après prélèvement sur le support de collecte des particules (élément filtrant) et m_{Tot} la masse totale de la substance quantifiée sur les deux supports de collectes particules et vapeur.

Les critères de détermination de la volatilité de la substance testée sont synthétisés dans le Tableau 2 pour la période de référence long terme et dans le Tableau 3 pour la période de référence court terme.

Période de référence	Calcul de la masse de la substance à doser		Conditions du test de distribution	
	Concentration	Durée de prélèvement recommandée	Température / Humidité	Temps de prélèvement effectif
Long terme	0,1 fois la valeur limite (VL)	8 heures ou autre durée recommandée	40 °C 50 %HR	8 heures ou autre durée recommandée
	2 fois la valeur limite (VL)		10 °C 50 %HR	
Court terme	1 fois la valeur limite (VL)	15 minutes	10 °C <u>ET</u> 40 °C 50 %HR	15 minutes

Tableau 1 — Concentrations et durées utilisées pour calculer la masse de la substance à doser

Concentration		Durée de prélèvement effectif		Température			Caractérisation de la substance
0,1 VL	2 VL	15 min	8 heures ou recommandée	10 °C	40 °C	γ	
	✓	✓		✓		$\leq 5\%$	Volatile
	✓	✓		✓		$> 5\%$	Semi-volatile
✓			✓		✓	$\leq 95\%$	Semi-volatile
✓			✓		✓	$> 95\%$	Non Volatile

Tableau 2 — Caractérisation de la volatilité de la substance testée en fonction des conditions et résultats du test de distribution, pour une période de référence de type long terme.

Température		γ	Caractérisation de la substance
10 °C	40 °C		
✓		$\leq 5\%$	Volatile
✓		$> 5\%$	Semi-volatile
	✓	$\leq 95\%$	Semi-volatile
	✓	$> 95\%$	Non Volatile

Tableau 3 — Caractérisation de la volatilité de la substance testée en fonction des conditions et résultats du test de distribution, pour une période de référence de type court terme.

Si la substance est caractérisée comme volatile, l'aérosol généré pourra s'évaporer très rapidement dans l'atmosphère de travail. Ainsi, seule la phase vapeur de la substance peut être prélevée.

Si la substance est caractérisée comme semi-volatile, le dispositif de prélèvement doit collecter la phase particulaire et la phase vapeur simultanément. Les particules collectées ont une persistance dans l'atmosphère et lorsqu'elles sont collectées, mais s'évaporent de manière significative pendant le prélèvement.

Si la substance est caractérisée comme non volatile, les particules générées sont persistantes à la fois dans l'air et sur l'élément filtrant du dispositif de prélèvement. La collecte des vapeurs à l'aval du filtre n'est pas nécessaire.

NOTE : cette caractérisation ne dépend que des conditions dans lesquelles est réalisé le prélèvement. Si l'un des paramètres testés est modifié (température, temps de prélèvement, débit de prélèvement, concentration), le résultat de distribution peut être différent.

STRATEGIE D'ANALYSE DES SUPPORTS DE COLLECTE

Pour faciliter le traitement des résultats et diminuer la valeur de la limite de quantification analytique (LQa), il est nécessaire de réaliser l'extraction et la désorption des supports simultanément dans un même flacon.

On parlera de méthode d'analyse jointe.

Cependant, si la technique d'extraction et de désorption est différente et incompatible entre les supports de collecte, les supports de collecte du dispositif de prélèvement peuvent être extraits et désorbés séparément.

On parlera de méthode d'analyse séparée.

METHODE DE DOPAGE D'UN DISPOSITIF

Dépôt de la substance sur le premier élément filtrant du dispositif

Le dopage est réalisé préférentiellement par génération puis prélèvement d'un aérosol en vue d'obtenir les masses ciblées préalablement. Cette opération délicate nécessite une installation de génération complexe qui peut être suppléée par un dopage de la substance par voie liquide.

Dans le cas d'un dopage par voie liquide, il est nécessaire d'assurer un dépôt le plus homogène possible sur toute la surface du premier support de collecte (généralement un élément filtrant). Un dépôt de type « spot », de très petit volume est à proscrire, car il minimiserait la surface évaporante de la substance déposée. L'évaporation observée de la substance ne serait pas représentative de la capacité d'évaporation de cette même substance collectée sous forme d'aérosol.

Il est donc nécessaire de déposer la substance, avec un volume permettant, par un unique dépôt au centre de l'élément filtrant, de « mouiller » ce support sur environ 80 à 90 % de sa surface filtrante.

La substance doit donc être mise en solution dans un solvant pour permettre le dépôt des masses calculées préalablement pour les différents tests de validation. Le solvant de dilution utilisé pour réaliser les solutions de dopage doit être suffisamment volatil pour s'évaporer passivement en une minute maximum du support dopé. Si ce n'est pas le cas, il peut ne pas être évaporé mais il ne doit pas perturber l'efficacité de collecte des supports suivants (adsorbants) ni l'analyse.

Dépôt de la substance sur les autres supports de collecte du dispositif

Lors des tests de validation de la méthode analytique (p.11), de détermination du taux de récupération (p.12) et de vérification de la capacité de piégeage (p.14), les supports autres que le premier élément filtrant des dispositifs de type α nécessitent d'être dopés.

Le dopage est préférentiellement réalisé en générant une quantité connue de la substance en phase vapeur. Généralement, une ampoule chauffée dans laquelle la substance est injectée permet de générer une vapeur qui est transférée sur le ou les supports adsorbants par pompage.

Lorsque cela n'est pas possible, il peut être nécessaire de déposer la substance directement sur la surface du premier adsorbant du dispositif. Un transfert de la substance par pompage est alors nécessaire.

Transfert de la substance

En fonction de la méthode d'analyse et du type de support de collecte, une étape de pompage d'air au travers de ceux-ci est nécessaire dans le but de reproduire des conditions similaires à celles rencontrées lors d'un prélèvement d'air sur les lieux de travail. L'effet du passage d'air sur les supports ainsi que l'effet de la température et de l'humidité est évaluée.

Quel que soit le type de dispositif, les tests permettant la détermination de la limite de quantification (p.11), du taux de récupération (p.12) et des conditions de conservation (p.14), requièrent un pompage d'air pur pendant la durée de référence à 20 ± 2 °C et à une humidité relative de 50 ± 5 %, pendant le temps de prélèvement recommandé par la méthode. Les transferts réalisés pour les essais de détermination de l'efficacité de piégeage décrit en p.14 doivent être réalisés pendant la durée de référence + 1 h (9 h) pour une VLEP ou + 15 min (30 min) pour une VLCT, à 40 ± 2 °C et 25 ± 5 % d'humidité relative. Le Tableau 4 synthétise le type de dopage et de transfert à réaliser en fonction de la méthode d'analyse et du test préconisé.

Tests	Méthode d'Analyse Jointe		Méthode d'Analyse Séparée	
	1 ^{er} élément filtrant	Adsorbant ou filtre imprégné	1 ^{er} élément filtrant	Adsorbant ou filtre imprégné
Limite de quantification (p.11)	Dopage & Pompage d'air 20 ± 2 °C et 50 ± 5 %		Dopage	Dopage & Pompage d'air 20 ± 2 °C et 50 ± 5 %
Taux de récupération analytique (p.12)	Dopage	Dopage & Pompage d'air 20 ± 2 °C et 50 ± 5 %	Dopage	Dopage & Pompage d'air 20 ± 2 °C et 50 ± 5 %
Efficacité de piégeage (p.14)		Dopage & Pompage d'air 40 ± 2 °C et 25 ± 5 %		Dopage & Pompage d'air 40 ± 2 °C et 25 ± 5 %
Essai de conservation (p.14)	Dopage	Dopage & Pompage d'air 20 ± 2 °C et 50 ± 5 %	Dopage	Dopage & Pompage d'air 20 ± 2 °C et 50 ± 5 %

Tableau 4 — Méthode de dopage et de transfert en fonction des tests à réaliser et de la méthode d'analyse sélectionnés

SELECTION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE

La recherche bibliographique, la connaissance des propriétés physico-chimiques de la substance à analyser et de son solvant et l'expérience du laboratoire permettent de définir les éléments suivants les plus adaptés :

- ◆ la colonne chromatographique,
- ◆ l'éluant,
- ◆ la température de la colonne chromatographique,
- ◆ les conditions analytiques,
- ◆ éventuellement, l'étalon interne.

SELECTION DES SUPPORTS DE COLLECTE

En l'absence d'indications précises de la littérature, tester systématiquement et simultanément plusieurs types de supports de collecte parmi les suivants : un filtre, charbon actif, gel de silice, un adsorbant plus spécifique (résine Amberlite® XAD®2, XAD®7, Tenax®), éventuellement un support de collecte imprégné, connu et validé pour des substances de même fonction chimique.

Réaliser ce protocole de test sur les deux supports de collecte sélectionnés pour être placés dans le même dispositif de prélèvement :

- ◆ Doper les supports de collecte à la seringue à l'aide de la substance pure ou d'une solution de la substance, par dépôt sur le support de collecte d'une quantité permettant l'analyse de la substance dans les conditions classiques du laboratoire.
- ◆ Après avoir vérifié visuellement qu'aucune trace de liquide ne subsiste sur le support, effectuer l'extraction ou la désorption de la substance à l'aide du solvant choisi.
- ◆ Réaliser l'analyse à l'aide d'une technique adaptée.

- ◆ Contrôler qu'aucune interférence ne gêne l'analyse (prévoir un lavage éventuel du support avec le solvant de désorption et un séchage à l'étuve).

Identifier les supports de collecte pour lesquels la récupération de la substance par désorption est la meilleure possible : le rapport entre quantité dosée et quantité déposée sur chaque support de collecte doit être supérieur à 90 %.

La valeur des blancs pourra être également prise en compte pour le type de filtre et d'adsorbant choisi, soit en adoptant la valeur fournie par le fabricant du dispositif de prélèvement, soit en vérifiant cette valeur sur chaque lot de dispositifs (si cette valeur de blanc peut être variable d'un lot à l'autre).

Dans ce cas, déterminer le blanc sur 6 dispositifs de prélèvement inutilisés et calculer la moyenne et l'écart type.

La valeur du blanc doit être inférieure à un dixième de la masse calculée recueillie par le dispositif de prélèvement pendant la durée de prélèvement recommandée, au débit d'air recommandé et à la concentration de 0,1 VLEP-8h ou 0,5 VLCT.

POMPES DE PRELEVEMENT

Les pompes de prélèvement utilisées, aussi bien pour les essais de mise au point en laboratoire décrits ci-après que lors des mesurages sur les lieux de travail, devront satisfaire aux dispositions de la norme NF EN ISO 13137. Toute caractéristique supplémentaire requise concernant les pompes de prélèvement sera définie dans le rapport de mise au point, établi sous la forme par exemple d'une fiche MétroPol publiée.

Le cumul de deux supports de collecte placés en série augmente significativement la perte de charge du dispositif de prélèvement par rapport à un support de collecte seul. Une vigilance particulière doit être portée sur l'adéquation du débit et du temps de prélèvement avec les capacités de la pompe qui sera recommandée.

DEBIT DE PRELEVEMENT PRECONISE

L'état des connaissances sur le dispositif choisi et sur la substance ou une substance proche permettra d'orienter le choix du débit de prélèvement.

Le débit de prélèvement peut être contraint en premier lieu par la tête de prélèvement de l'aérosol utilisé, spécifique à la fraction d'intérêt. Par ailleurs, chaque support de collecte possède aussi des contraintes de débit maximum acceptable. Le dispositif conçu devra donc contenir des éléments dont les débits de fonctionnement sont tous compatibles entre eux.

La pompe personnelle utilisée doit être en mesure de compenser la perte de charge du dispositif de prélèvement. La combinaison d'un filtre et d'un tube adsorbant induit une perte de charge qui peut être supérieure à 10 kPa (40 in H₂O), ce qui peut surpasser les exigences requises dans la norme NF EN ISO 13137:2013. Il est donc nécessaire de vérifier la stabilité du débit de prélèvement de la pompe personnelle utilisée de telle sorte que la variation maximale du débit en fin de prélèvement soit inférieure à ± 5 % par rapport au débit initial en début de prélèvement.

VALIDATION DE LA PERFORMANCE DE L'APPAREILLAGE

Répétabilité des injections

Déterminer le domaine de concentrations sur lequel l'écart type de répétabilité pour les injections chromatographiques, déterminé sur 10 injections d'une même solution, est inférieur à 5 % (ou 10 % si l'analyse comprend une étape de dérivation pré- ou post-injection).

Limite de détection instrumentale (LDi)

La LDi permet de vérifier le bon fonctionnement de l'instrument de dosage. Elle peut être déterminée selon la technique habituelle du laboratoire, en précisant cette technique (par exemple, 3 fois la concentration équivalente au bruit de fond mesuré lors de l'analyse d'une solution de la substance à doser), dans les conditions de l'appareillage permettant d'atteindre la plus basse LDi.

Limite de quantification instrumentale (LQi)

La LQi permet de déterminer les performances de l'instrument de mesure, qui vont conditionner le choix de la méthode d'analyse des supports jointe ou séparée (p.7). Elle doit être déterminée à l'aide de 10 solutions dont la concentration correspond à la limite de quantification instrumentale estimée.

Calculer la moyenne des résultats Q_m , la justesse des résultats (écart entre Q_m et la quantité réelle), l'écart type σ ainsi que le coefficient de variation (σ/Q_m).

La limite de quantification instrumentale LQi est égale à la limite anticipée si la justesse des résultats et le coefficient de variation sont inférieurs ou égaux à 20 %.

Etude de la réponse analytique

Préparer au moins 5 solutions de la substance dont les concentrations seront comprises entre la limite de quantification et la quantité maximale à doser.

Effectuer l'analyse de ces solutions.

Etudier la fonction d'étalonnage et le domaine de concentrations associé.

Pour les substances pour lesquelles aucune VLEP n'a été établie, la gamme de concentrations choisie pour les tests de validation (ou Domaine de validation de la méthode) peut être équivalente à [10 LQa - 200 LQa].

VALIDATION DE LA METHODE ANALYTIQUE

Limite de quantification analytique (LQa)

La limite de quantification analytique correspond à la plus petite quantité d'analyte quantifiable avec un niveau de confiance donné.

La limite de quantification doit être inférieure ou égale à la masse calculée de constituant à doser qui serait recueillie pour le volume d'air prélevé minimal spécifié dans la procédure de mesurage aux concentrations suivantes [5] :

- 0,1 VL pour les substances avec une valeur limite à long terme et une méthode d'analyse jointe des supports de collecte ou $(1/10 \text{ VL})/N$ pour une méthode d'analyse séparée ;
- 0,5 VL pour les substances avec une valeur limite à court terme et une méthode d'analyse jointe des supports de collecte ou $(1/2 \text{ VL})/N$ pour une méthode d'analyse séparée.

avec N le nombre de support de collecte d'un dispositif participant au résultat final.

Le protocole suivant comprend l'ensemble des étapes de traitement et d'analyse du dispositif de prélèvement :

Estimer une limite anticipée (par exemple égale à LQi ou 0,1 VL au maximum).

- ◆ Doper dix dispositifs de prélèvement neufs d'après le protocole donnée en p.8, de telle manière que les solutions d'essai produites aient des concentrations massiques proches de la limite anticipée.

- ◆ Pour les supports de type α : effectuer l'analyse des solutions de désorption correspondantes à chaque support de collecte ou aux supports joints en fonction du choix de la stratégie d'analyse.
- ◆ Pour les supports de type β : effectuer l'analyse de la solution de désorption du support.
- ◆ Calculer la quantité Q de substance analysée pour chaque dispositif, égale à la somme des quantités Q_i correspondantes aux supports de collecte de chaque dispositif (par exemple filtre + adsorbant), s'ils sont analysés séparément.
- ◆ Calculer la moyenne Q_m des quantités Q , l'écart type σ et le coefficient de variation (σ/Q_m) sur les résultats de dosage.
- ◆ Estimer la justesse du résultat (écart entre Q_m et la quantité attendue).
- ◆ La limite de quantification (LQa) proposée pour la substance à doser est bien égale à la limite anticipée si les deux critères (justesse sur le résultat moyen Q_m et coefficient de variation) sont inférieurs ou égaux à 20 %.

Dans le cas contraire, augmenter la limite anticipée et recommencer l'essai jusqu'à ce que les deux critères (justesse sur le résultat moyen Q_m et coefficient de variation) soient inférieurs ou égaux à 20 %.

TAUX DE RECUPERATION (OU RENDEMENT)

Quel que soit la méthode d'analyse choisie, il est nécessaire de déterminer le taux de récupération (KT) pour chacun des supports de collecte.

KT, représente le rapport de la concentration déterminée d'un agent chimique dans l'air à sa concentration réelle [6].

En fonction du type de dispositif et de la méthode d'analyse choisie, le protocole de dopage des supports de collecte varie (p.8). Il utilise soit un dépôt liquide soit une génération sous forme vapeur de la substance.

Dans le cas de dopage sous forme vapeur (ampoules chauffées par exemple), le taux de récupération KT est déterminé. Dans le cas de dopage par sous forme liquide (dépôts à la seringue par exemple), le taux de récupération s'apparente à un taux de récupération analytique (KTa).

Le KTa représente le partage de l'analyte entre solvant et adsorbant. Il est implicitement contenu dans KT et ne prend pas en compte un certain nombre de paramètres (notamment l'efficacité d'adsorption lors du prélèvement du polluant dans l'air, qui peut varier, par exemple, avec certaines conditions environnementales).

Dans ce document, parce qu'il n'est pas possible d'obtenir les valeurs de KT pour l'ensemble des supports de collecte (méthodes de dopage différentes), les KT et KTa seront associés sous le terme général de taux de récupération KT.

Niveaux de charge des dispositifs

Lors du développement de la méthode, les essais pour déterminer le KT sont réalisés pour quatre charges (entre 0,1 et 2 VLEP-8h ou 0,5 et 2 VLCT) et pour six répétitions par charge et par support de collecte.

Chaque support de collecte d'un dispositif est dopé individuellement conformément au protocole décrit en page 8 en adaptant les durées de prélèvement et les niveaux de charge d'après le *Tableau 5* ci-dessous.

Niveau de charge testé	Essais à réaliser pour une substance avec une VLEP8h uniquement	Essais à réaliser pour une substance avec une VLCT uniquement	Essais à réaliser pour une substance avec une VLEP8h et une VLCT	
			Si VLCT = 2 VLEP8h	Si VLCT = 5 VLEP8h
$\frac{0,1 \text{ VL}}{N} \times Q \times 4 \text{ h}$	x		x	x
$\frac{0,5 \text{ VL}}{N} \times Q \times 4 \text{ h}$	x			
$\text{VL} \times Q \times 8 \text{ h}$	x			
$2 \text{ VL} \times Q \times 8 \text{ h}$	x		x	x
$\frac{0,1 \text{ VLCT}}{N} \times Q \times 15 \text{ min}$		x	x	
$\frac{0,5 \text{ VLCT}}{N} \times Q \times 15 \text{ min}$		x		x
$\text{VLCT} \times Q \times 30 \text{ min}$		x		
$2 \text{ VLCT} \times Q \times 30 \text{ min}$		x	x	x

Tableau 5 — Paramètres pour le calcul des masses à déposer sur le(les) support(s) de collecte des dispositifs pour la détermination du taux de récupération analytique.

L'extraction et la désorption des supports de collecte doivent être réalisées séparément, dans les 24 heures après la fin du protocole de dopage.

Les aliquotes des solutions d'extraction et de désorption sont analysées immédiatement après extraction.

Traitement des résultats d'analyse

Pour chaque niveau de charge et chaque type de support, calculer :

- le rendement de récupération moyen sur les 6 valeurs $K_T = \overline{K_{Ti}}$ (%) ;
- l'écart type sur les 6 valeurs K_{Ti} ;
- le coefficient de variation CV sur les 6 valeurs K_{Ti} : $CV = \sigma / \overline{K_{Ti}} \times 100$ (%).
- La récupération est considérée comme complète si, pour chaque niveau de charge et type de support de collecte, le rendement $\overline{K_{Ti}}$ est supérieur ou égal à 90 %, avec $CV \leq 10$ %.

Aucune correction sur le calcul des concentrations, ne sera alors nécessaire lorsque la méthode sera mise en œuvre pour la réalisation des prélèvements.

Si $K_T < 90$ % pour l'un des niveaux de charge, il est possible d'effectuer l'essai à nouveau avec un nouveau solvant ou en ajoutant quelques % d'un tiers solvant.

Si un $K_T > 90$ % est impossible à obtenir, une correction devra être effectuée sur les résultats d'analyse (quand la méthode sera mise en œuvre pour la réalisation des prélèvements),

- ▶ soit en introduisant sa valeur pour chacun des niveaux mesurés, dans le calcul des concentrations,
- ▶ soit par utilisation d'une matrice reconstituée si l'écart sur K_T provient d'une désorption partielle, mise en évidence en calculant le rendement de récupération analytique. Dans ce cas, les étalons sont préparés en présence des supports de collecte vierges (matrice reconstituée) et le K_T n'apparaît plus dans le calcul des concentrations.

Dans les rares cas où le rendement de récupération reste inférieur à 75 %, le dispositif de prélèvement ne convient pas.

VERIFICATION DE L'EFFICACITE DE PIEGEAGE

En termes d'efficacité de piégeage, l'élément limitant dans un dispositif de type α (filtre + tube adsorbant) est le tube adsorbant. Dans le cas d'un dispositif de type β (filtre imprégné), le réactif d'imprégnation sera le facteur limitant pour l'efficacité de piégeage. En effet, l'élément filtrant collecte des particules au cours du prélèvement qui vont le colmater. Cependant, le filtre ne perdra pas d'efficacité de piégeage en se colmatant. En revanche, lorsque tous les sites d'adsorption de la plage de collecte du tube adsorbant sont saturés, le tube adsorbant peut « claquer » : les vapeurs transitent au travers du tube sans être retenues. En fonction de la nature de l'adsorbant et de la substance prélevée, la capacité de l'adsorbant peut varier significativement.

Le dispositif de prélèvement doit pouvoir retenir sur les supports de collecte plus de 95 % de la quantité de substance prélevée pendant 9 heures pour une VLEP-8h ou 30 minutes pour le suivi d'une VLCT, sur tout le domaine des concentrations mesurables.

Pour les dispositifs de prélèvement de type α contenant un tube d'adsorbant sans section secondaire, utiliser deux tubes d'adsorbants en série.

Réaliser le protocole suivant pour les dispositifs de prélèvement α et β :

- ▶ Trois dispositifs de prélèvement sont dopés à l'aide du protocole décrit en page 8.
- ▶ La masse de substance déposée sur le premier support de collecte de l'échantillonneur est équivalente à 2 VL prélevées pendant le temps de référence de la méthode ou 2 VLCT pendant 30 minutes, au débit de prélèvement recommandé.
- ▶ Prélever un air conditionné à 40 °C et 25 % d'humidité relative pendant le temps de référence + 1 h de la méthode au débit de prélèvement recommandé.
- ▶ Procéder à l'extraction et désorption du ou des supports de collecte dans les 24 heures après la fin du pompage.
- ▶ Analyser les aliquotes des solutions d'extraction et de désorption pour les dispositifs α et analyser le réactif pour les dispositifs β .

Cas des dispositifs α : la quantité de substance récupérée dans la section secondaire du tube d'adsorbant (ou sur le 2nd tube adsorbant) doit être inférieure à 5 % de la quantité totale récupérée (particules + vapeur).

Cas des dispositifs β : le réactif doit être présent dans la solution d'extraction à plus de 5 % de la quantité initiale imprégnant le support de collecte.

Si les conditions précédentes ne sont pas validées, il est nécessaire de procéder par optimisation en réalisant l'essai du paragraphe précédent, mais avec une masse déposée moins importante d'environ 80 % de la masse initiale. Répéter l'opération jusqu'à validation de l'efficacité de piégeage.

NOTE : Dans le cas où l'équipement permettant le conditionnement de l'air à 40 ± 2 °C et 25 ± 5 % d'humidité relative ne serait pas disponible, il est possible de réaliser cet essai à 20 ± 2 °C et 80 ± 5 % d'humidité relative. Les conditions de réalisation du test devront être consignées dans le rapport d'essai.

CONSERVATION APRES PRELEVEMENT

Après prélèvement, les quantités de particules et de vapeurs collectées sur les supports de collecte d'un dispositif peuvent toujours interagir entre elles par évaporation et condensation en fonction des conditions dans lesquelles est conservé le dispositif. Il est donc nécessaire de mettre en place un protocole permettant de stabiliser la matière prélevée dans le dispositif. Pour cela, plusieurs solutions existent :

- ▶ Fermeture étanche de l'ensemble du dispositif avec risque de condensation de vapeur sur les parois

et conduits en contact avec celle-ci.

- ▶ Fermeture étanche de chaque support de collecte : élément filtrant dans sa cassette support et tube adsorbant bouchés hermétiquement.
- ▶ Refroidissement du dispositif ou des supports de collectes séparément à 4 °C immédiatement après prélèvement.
- ▶ Transfert total de la masse de particules présente en fin de prélèvement sur l'élément filtrant vers l'adsorbant par pompage d'une quantité d'air non pollué adaptée. La totalité de la substance est alors collectée sur le tube d'adsorption qui est ensuite conservé selon les préconisations de la fiche du guide méthodologique (metropol-analyse-validation-gaz-actif <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-gaz-actif.pdf>).
- ▶ Extraction et désorption des supports de collecte immédiatement après prélèvement.
- ▶ Fixation de la substance par contact avec un réactif, produisant une substance secondaire non volatile.
- ▶ Opacification du dispositif de prélèvement dans le cas du prélèvement de substances photo-sensibles.

Le choix de la méthode de stabilisation doit se faire en fonction du type de dispositif, de sa constitution, de la substance prélevée et des possibilités offertes sur le terrain de procéder ou pas à certaines opérations.

Un essai complet de conservation doit être réalisé pour deux niveaux de concentration (1/10 et 2 VLEP-8h ou 0,5 et 2 VLCT) pour chacun des supports de collecte avec trois répétitions par niveau de concentration et par type de conditions de stockage testées (adaptées aux besoins du laboratoire).

Le taux de conservation (Kc) est déterminé, pour chaque niveau de concentration, à partir de la quantité de substance dosée à $t_0 + x$ jours, rapportée à la quantité de substance calculée pour t_0 .

La conservation est jugée satisfaisante lorsque la valeur Kc est supérieure à 90 % pour chaque niveau de concentration.

Essais de conservation

Le protocole d'essai proposé en Figure 2 ci-dessous est issu d'un constat général concernant les temps de transport et de conservation des dispositifs après prélèvement :

- ▶ transport du lieu de l'intervention jusqu'au laboratoire d'analyse, estimé au maximum à 7 j à température ambiante (scénario le moins contraignant) ;
- ▶ conservation, après réception, des dispositifs de prélèvement au sein du laboratoire d'analyse pendant 14 j, à 4 °C, avant extraction et analyse.

Ce scénario peut être adapté en fonction des pratiques et contraintes de chaque laboratoire. Le cas échéant, il est nécessaire d'adapter le protocole proposé au scénario de transport et de conservation rencontré.

Réaliser le protocole suivant pour les dispositifs de prélèvement α et β :

- ▶ pour les deux niveaux de charge, doper **chacun** des supports de collecte de huit dispositifs de prélèvement à l'aide du protocole page 8 d'une masse q équivalente à une concentration de 1/10 et 2 VLEP-8h ou 0,5 et 2 VLCT prélevées pendant le temps de référence et au débit de prélèvement recommandé ;
- ▶ pour les filtres imprégnés et les tubes d'adsorbant, prélever un air conditionné à 20 °C et 50 % d'humidité relative pendant le temps de référence de la méthode et au débit de prélèvement recommandé.

NOTE Si l'on considère que l'humidité de l'air prélevé est susceptible d'affecter la stabilité des échantillons lors de la conservation, il est possible d'étudier cet effet en aspirant de l'air humidifié au-delà de 50 % à travers les dispositifs de prélèvement dopés.

Pour vérifier la quantité initiale de substance déposée sur les supports de collecte pour chaque niveau de charge, les supports de deux dispositifs sont extraits séparément, moins de 24 h après le dopage (t_0)

conformément à la méthode d'analyse développée précédemment.

Les supports de collecte stockés seront extraits et analysés au fur et à mesure du protocole d'essai.

Pour chaque niveau de concentration, chaque condition de conservation demandée et chaque support de collecte, le calcul du taux de conservation Kc_{t_x} au temps t_x se calcule d'après l'équation suivante :

$$Kc_{t_x} = \frac{q_{t_x}}{q_{t_0}} \times 100 (\%)$$

avec $t_x = t_0 + x$ jours

q_{t_0} la quantité totale de substance calculée à t_0 ,

q_{t_x} la quantité totale de substance dosée à t_x .

Les rendements moyens de conservation \overline{Kc}_{t_7} et $\overline{Kc}_{t_{28}}$ sont calculés à partir de la moyenne des rendements calculés pour un même groupe de dispositif.

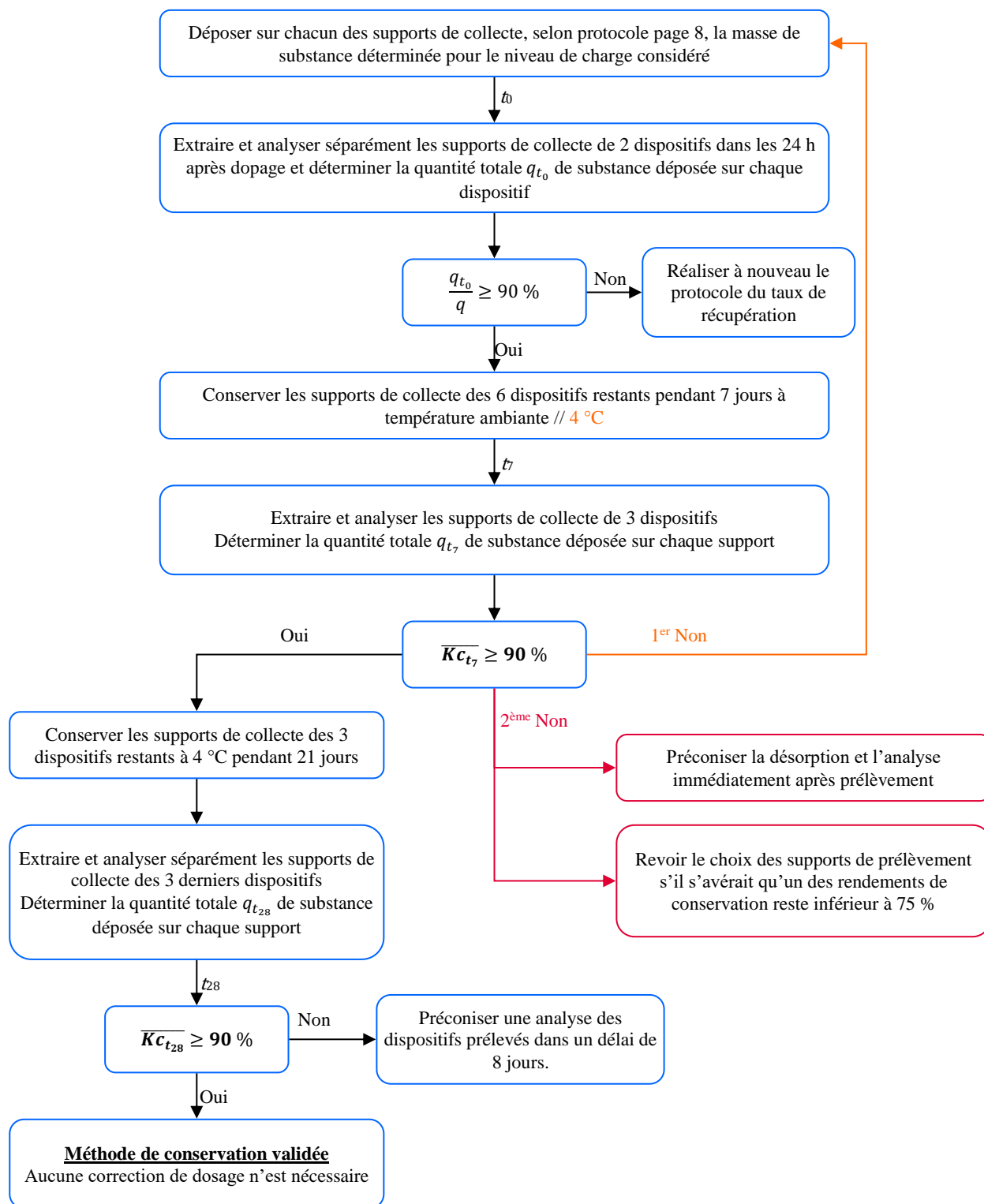


Figure 2 : Déroulement de l'essai pour l'évaluation des performances de conservation des échantillons après prélèvement

DOMAINE D'APPLICATION DE LA METHODE

Lorsque les essais précédents ont été réalisés et les données obtenues jugées conformes aux exigences, la méthode peut être proposée pour des quantités déposées sur le dispositif de prélèvement correspondant à un domaine de concentrations compris entre 0,1 et 2 VLEP-8h ou 0,5 et 2 VLCT.

Pour les substances pour lesquelles aucune VL n'a été établie, le domaine d'application de la méthode sera établi en fonction de la gamme des concentrations choisies pour les tests de validation (par exemple, entre 10 et 200 fois la limite de quantification LQa).

CALCUL D'INCERTITUDE

L'utilisateur de la méthode, en connaissance des paramètres influents, devra effectuer la détermination de l'incertitude sur ses propres résultats dans les conditions réelles de son intervention.

Cette estimation comprendra par exemple :

- pour le prélèvement, les incertitudes associées au volume d'air prélevé (mesure et stabilité du débit de la pompe, durée du prélèvement), à la conservation de l'échantillon, au transport de l'échantillon ;
- pour l'analyse, les incertitudes associées au taux de récupération, à la variabilité de la méthode et à l'étalonnage.

L'incertitude de mesure peut être déterminée selon les normes NF EN 481, NF EN 1076 et NF 13936. L'incertitude globale devra respecter les exigences données dans la norme NF EN 482.

RAPPORT DE MISE AU POINT

Le rapport de mise au point, établi sous la forme par exemple d'une fiche MétroPol publiée, devra contenir les éléments suivants :

- ◆ une référence aux normes européennes NF EN 1076, NF EN 481, NF EN 13936 et NF EN 482.
- ◆ le principe sur lequel est basée la méthode de prélèvement et d'analyse proposée,
- ◆ le domaine d'application de la méthode,
- ◆ une description détaillée de la procédure de mesurage proposée,
- ◆ les caractéristiques requises concernant les pompes de prélèvement,
- ◆ toutes les données de validation obtenues dans les essais décrits ci dessus.

Pourront être également fournis :

- ◆ des informations sur les supports de collecte déconseillés,
- ◆ des informations sur les co-polluants connus (et qui pourraient interférer avec le prélèvement et/ou l'analyse de la substance),
- ◆ un exemple du calcul d'incertitude de la méthode et de l'analyse statistique des résultats d'essai.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] NF EN 1076 : Janvier 2010 (NF X43-286). Exposition sur les lieux de travail — Procédures pour le mesurage des gaz et vapeurs à l'aide de dispositifs de prélèvement par pompage — Exigences et méthodes d'essais.

- [2] NF EN 482 : Juillet 2012 (NF X43-277). Exposition sur les lieux de travail — Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.
- [3] NF ISO 13137 : Décembre 2013 (NF X43-282). Atmosphères des lieux de travail — Pompes pour l'échantillonnage individuel des agents chimiques et biologiques — Exigences et méthodes d'essai.
- [4] NF EN 13936 : Janvier 2014 (NF X43-250). Exposition sur les lieux de travail — Mesurage de l'agent chimique sous forme de mélange de particules aériennes et de vapeur — Exigences et méthodes d'essai.
- [5] NF X43-215 : Octobre 2018. Qualité de l'air — Air des lieux de travail — Prélèvement et analyse des aérosols semi-volatils — Exigences et méthodes d'essai.
- [6] NF EN 1540 : Février 2012 (NF X43-287). Exposition sur les lieux de travail — Terminologie.

AUTEURS

B. Sutter

INRS, Métrologie des Polluants (metropol@inrs.fr)

HISTORIQUE

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
F3/V01.01	15/12/2014	Création
Niveau de charge testé	Pour une substance avec une VLEP8h uniquement	Pour une substance avec une VLCT uniquement
1	Octobre 2015	Création de la fiche « metropol-analyse-validation-gaz-particules.pdf »
2	Février 2019	Modifications pour l'harmonisation du document avec la norme NF X43-215.
3	Mars 2021	Retrait théorie des aérosols semi-volatils (lien vers fiche)