

LES PROBLÈMES DE SPÉCIATION EN ÉVALUATION DE L'EXPO- SITION PROFESSIONNELLE AUX AGENTS CHIMIQUES

- Spéciation
- Produit chimique
- Analyse chimique
- Méthodologie
- Valeur limite

► Jean-Paul SANDINO, Martine DEMANGE,
INRS, Département Métrologie des polluants

SPECIATION PROBLEMS WHEN ASSESSING OCCUPATIONAL EXPOSURE TO CHEMICAL AGENTS

Occupational exposure limit values are set for molecules or chemical forms specified according to their toxicity. Pollutant quantification for inorganic substances is very often performed using element analysis techniques, but the need for speciation analysis of the different chemical forms is increasingly felt, despite the fact that the required methods are not always available. After recalling what speciation is and providing a number of examples of potential problems in this area (galvanisation, silver compounds, etc.), we propose a prevention approach for cases in which there are no analytical methods.

- Speciation
- Chemical product
- Chemical analysis
- Methodology
- Limit value

Les valeurs limites d'exposition professionnelle sont établies pour des molécules ou des formes chimiques spécifiées en fonction de leur toxicité. Dans le cas des substances inorganiques, la quantification des polluants est le plus souvent effectuée au moyen de techniques d'analyse élémentaire, mais le besoin d'analyses de spéciation des différentes formes chimiques se fait de plus en plus ressentir alors que les méthodes nécessaires ne sont pas toujours disponibles. Après avoir rappelé ce qu'est la spéciation et donné quelques exemples des problèmes pouvant exister dans ce domaine (galvanisation, composés de l'argent, etc.), une démarche de prévention est proposée pour les cas où les méthodes analytiques font défaut.

Dans le cas des substances inorganiques l'analyse chimique se heurte souvent à des problèmes dits de « spéciation » liés à la difficulté d'identifier la forme chimique sous laquelle se trouve l'élément (métal, métalloïde). Cette problématique se retrouve dans l'évaluation de l'exposition professionnelle, pour laquelle les valeurs limites d'exposition (VLEP) peuvent être établies pour des molécules ou des formes chimiques spécifiées. Dans le cas où l'on ne dispose pas de méthode analytique spécifique de cette molécule, il peut être néanmoins indispensable d'effectuer une évaluation de risque pour laquelle l'évaluation de l'exposition reste incontournable. Dans cet article, nous avons tenté de définir une stratégie permettant de contourner ces problèmes de spéciation

pour ces situations, en utilisant une approche essentiellement basée sur la connaissance du procédé et des polluants présents au poste de travail et susceptibles d'interférer ou d'être un facteur de confusion dans la détermination de la substance recherchée. L'analyse globale quantitative des éléments constitutifs de la molécule recherchée étant pratiquement toujours possible, on va supposer, si une ambiguïté existe quant à la nature de la substance mesurée, que ces éléments appartiennent à la molécule la plus toxique pouvant être présente en fonction du bilan effectué. Cette approche qui privilégie la prévention devrait pouvoir être adoptée en attendant de disposer d'une méthode d'analyse spécifique permettant de résoudre le problème de spéciation pour une substance donnée.

Cette stratégie, si elle est probablement déjà adoptée implicitement par beaucoup de laboratoires, mérite cependant d'être rappelée et formalisée avec deux objectifs :

■ contribuer à harmoniser l'approche des laboratoires face à ce type de problématique dans le domaine de l'évaluation de l'exposition professionnelle ;

■ attirer l'attention des pouvoirs publics sur les difficultés éventuelles qui peuvent se poser dans l'application de la réglementation sur les valeurs limites d'exposition en cas de problème de spéciation.

LA PROBLÉMATIQUE

La spéciation est la détermination de la forme chimique dans laquelle un élément est présent dans un échantillon. Il s'agit par exemple de savoir si l'arsenic est présent sous forme trivalente, pentavalente ou inclus dans une molécule organique ou inorganique, et de déterminer la distribution quantitative des différentes formes chimiques qui peuvent coexister [1]. Lors de l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques, c'est une question qui touche essentiellement à l'analyse des molécules inorganiques dans l'air. Les méthodes classiques d'analyse utilisées pour ces substances, telles que les spectrométries d'émission ou d'absorption atomique, permettent en effet d'identifier et de doser l'élément principal des molécules (par exemple, le métal lui-même pour les composés métalliques) mais ne permettent pas le plus souvent d'identifier la molécule. Or, ce métal peut exister entre autre sous forme de métal, d'oxydes, de sels ou même de composés organométalliques, l'ion métallique pouvant avoir lui-même différents degrés d'oxydation. La chromatographie ionique permet quant à elle de séparer et de quantifier les formes ioniques des éléments, mais il s'agit, comme les techniques citées précédemment, d'une technique d'analyse « en solution » et des risques de transformation non maîtrisée des espèces recherchées existent pendant l'étape de solubilisation de l'échantillon. Quelques méthodes d'identification directe pour ces molécules inorganiques existent cependant mais elles sont très souvent plus difficiles à mettre en œuvre, plus coûteuses et mal adaptées à

des analyses de routine par comparaison avec les méthodes classiques utilisées en évaluation de l'exposition professionnelle¹.

Dans ce dernier domaine, la nécessité de spéciation trouve son origine dans la différence d'effets toxiques pouvant exister pour un même élément en fonction de la nature de la molécule ou de la forme chimique dans laquelle cet élément est présent. Ce sont bien les propriétés toxicologiques liées à une pénétration par voie respiratoire qui servent à fixer non seulement la valeur limite d'exposition mais également le niveau de spéciation nécessaire. Cependant, dans certains cas, on peut aussi considérer, pour les composés d'un élément donné, que la toxicité est conditionnée par l'élément lui-même et donc supposer par précaution que toutes les molécules et espèces chimiques contenant cet élément sont dangereuses. Situation que l'on rencontre souvent avec les composés métalliques pour lesquels on considère que c'est le métal ou le cation métallique lui-même qui est toxique sans toujours prendre en compte la nature exacte de la molécule. Parfois la spéciation nécessaire n'est que très partielle ; il existe par exemple deux valeurs limites différentes pour l'argent métal et pour les composés solubles d'argent. Lorsque la mesure de l'exposition vise à évaluer le risque lié à l'analyse des composés solubles, il s'agit d'une spéciation « simplifiée » qui rend a priori l'analyse beaucoup plus facile, car la séparation composés solubles/autres composés est souvent assez aisée, la notion « soluble » ayant été définie par ailleurs [5, 6, 7]. Il n'en reste pas moins que la tendance va vers le besoin d'une meilleure identification de la nature exacte de la molécule toxique, dépassant la simple détermination de l'élément.

Au point de vue analytique, une analyse de spéciation comprend le plus souvent les étapes suivantes [8] : stratégie d'échantillonnage (besoin de représentativité), prélèvement puis conservation (besoin de stabilité des espèces), préparation (besoin de sélectivité de l'extraction et de stabilité des espèces), séparation (séquentielle ou simultanée), analyse (besoin d'étalons, de sélectivité, de sensibilité). Le tout nécessite une validation de la méthode, pour laquelle il est bon d'avoir des matériaux de référence certifiés, qui n'existent que rarement, en particulier dans le domaine de

l'évaluation de l'exposition professionnelle.

Les difficultés analytiques posées par la spéciation peuvent conduire à une situation paradoxale. En effet, bien que des risques soient bien identifiés, en relation avec la nature de la molécule, l'évaluation de l'exposition professionnelle ne peut être effectuée si l'on ne dispose pas d'une méthode d'analyse spécifique facilement accessible aux laboratoires². Le champ des molécules concernées s'élargira dans l'avenir, avec d'une part, l'extension du nombre de substances soumises à des valeurs limites contraignantes et, d'autre part, avec le développement des connaissances des propriétés toxiques liées spécifiquement à certaines molécules. Une proposition de stratégie à suivre apparaît donc indispensable, visant à éclairer la réglementation qui ne peut abandonner le contrôle de l'exposition en cas de problème de spéciation et à harmoniser l'approche des laboratoires qui ont à mettre en œuvre ces contrôles.

¹ On citera, par exemple, la diffraction X pour les substances cristallisées, la spectrométrie Raman, la XAFS (X ray absorption fine structure). Cette dernière technique très performante qui utilise un rayonnement synchrotron est encore au stade recherche et n'est pas accessible à tous les laboratoires [2]. La spéciation des composés organométalliques, souvent nécessaire dans le domaine de l'environnement, peut utiliser un couplage avec des techniques chromatographiques et spectrométrie d'émission ou d'absorption atomique pour la détection des métaux [3.] On pourra trouver une liste des principales méthodes utilisables en spéciation sur le site de l'Institut Virtuel Européen (EVISA) qui lui est dédié [4].

² Rappelons qu'il est actuellement admis sur le plan réglementaire qu'une condition préalable nécessaire à l'établissement d'une valeur limite contraignante est l'existence d'une méthode validée pour l'évaluation de l'exposition à la substance considérée.

QUELQUES EXEMPLES DE DIFFICULTÉ DE SPÉCIATION

On peut noter que la spéciation du chrome (formes solubles et insolubles du chrome III et VI), celle du nickel, etc. font l'objet de normes ou de méthodes d'analyse publiées souvent basées sur des extractions ou des dissolutions chimiques sélectives [6, 9, 10]. Pour d'autres éléments, les travaux sont encore à l'état de recherche ou font l'objet de quelques publications, mais n'ont pas encore été repris en routine par les laboratoires en charge du contrôle des expositions professionnelles (spéciations de l'aluminium [11], du manganèse [12], du béryllium [13, 14], etc.).

Il est à noter que toutes les méthodes basées sur des extractions, précipitations, dissolutions ou attaques sélectives portent en elles leur limitation. Leur sélectivité est souvent imparfaite [15] et la récupération de l'espèce

recherchée est rarement quantitative. Les interférences susceptibles de fausser les analyses de spéciation peuvent être multiples. Il faut toujours garder à l'esprit les risques de transformation de l'espèce recherchée par les réactifs utilisés pour l'analyse mais aussi par les co-polluants, présents éventuellement dans l'air des lieux de travail ; risques de réaction accrus lors de l'accumulation de ces polluants sur le média de prélèvement au cours de celui-ci.

Le *Tableau 1* résume quelques problèmes de spéciation et la nature des interférences qui peuvent être rencontrées. Des exemples parmi les plus significatifs sont repris plus en détail ci-dessous.

LA GALVANISATION

Cette problématique de spéciation peut être illustrée par l'évaluation de l'exposition liée à ce procédé largement répandu. Si l'on fait le bilan des principales substances présentes dans l'air des

postes de travail lors de la mise en œuvre du procédé, on peut identifier ZnO, ZnCl₂, NH₄Cl, HCl, éventuellement également du fer, des oxydes de fer et du chlorure de fer formé au cours du décapage des pièces à galvaniser [16].

Le problème est ici d'analyser les molécules présentes en particulier ZnO, ZnCl₂, NH₄Cl et HCl pour vérifier le respect du non-dépassement de leurs valeurs limites respectives. La méthode de prélèvement d'air actuellement retenue comporte une cassette avec deux filtres successifs à travers lesquels on aspire l'air à l'aide d'une pompe individuelle de prélèvement ; le premier filtre piège les aérosols, le deuxième, imprégné avec une solution de Na₂CO₃, va piéger HCl [17]. L'oxyde de zinc ZnO étant insoluble dans l'eau alors que les chlorures ZnCl₂ et NH₄Cl sont solubles, ces molécules sont séparées par extraction aqueuse des composés solubles de l'aérosol déposé sur le premier filtre et filtration de la solution obtenue à travers celui-ci. Le zinc solubilisé dans l'eau est considéré comme issu de ZnCl₂ et le

TABLEAU 1

Exemples de problèmes de spéciation que l'on peut rencontrer en hygiène du travail
Examples of speciation problems that can be encountered in occupational prevention

Molécule recherchée	Traceur analysé	Interférences	Commentaires
HF	F ⁻ (prélevé sur un filtre imprégné de Na ₂ CO ₃ précédé d'un préfiltre)	Composés fluorés volatils, solubles en milieu alcalin avec formation d'ions fluorures (interférence probable du fluor F ₂ ...)	Interférence positive (surestime le résultat)
Ag métal	Ag insoluble dans l'eau	Composés insolubles d'argent	Interférence positive
Composés solubles d'argent	Ag soluble dans l'eau	Substances insolubilisant l'argent soluble (chlorures, sulfures...) ou réduisant l'ion argent...	Sous-estimation de l'exposition
P ₂ O ₅	P ou PO ₄ ³⁻	Acide phosphorique, phosphates solubles	Interférence positive (surestime le résultat)
PCl ₅	P ou PO ₄ ³⁻ et Cl ⁻	Acide phosphorique, phosphates solubles et chlorures solubles et HCl	Confusion possible entre P ₂ O ₅ et PCl ₅ (sans conséquence en prévention car VLEP identiques) en présence de l'élément chlore
Chrome métal, composés Cr II inorganiques, composés Cr III inorganiques	Cr total, Cr VI	Cr V non prévu dans le descriptif et pourra donc interférer s'il est présent Peuvent interférer également certains composés organiques de Cr	Seule la distinction Cr VI et non VI (incluant Cr métal, Cr II, Cr III, Cr V...) est possible Cette VLEP est difficile à contrôler en l'état et devrait être interprétée en « Cr métal et composés inorganiques de Cr non VI »
Zn Cl ₂ ZnO HCl	Zn soluble et insoluble, Cl ⁻	Interférence possible d'autres sels de Zn ou de composés insolubles de Zn Interférence de HCl	Dans le cas d'un procédé tel que la galvanisation, la partie soluble est constituée de chlorures (souvent chlorure d'ammonium) et de chlorure de Zn dosé à partir du couple Zn, Cl ⁻ ; la partie insoluble est constituée de ZnO analysé à partir de Zn HCl peut interférer (et être interféré) au contact de ZnO avec formation de ZnCl ₂ [18]

zinc insoluble resté sur le filtre est mis ensuite en solution au moyen d'acides et considéré comme provenant de ZnO [5]. Cet élément est dosé dans les deux solutions par une méthode traditionnelle d'analyse élémentaire (spectrométrie d'absorption ou d'émission atomique). L'analyse par chromatographie ionique de la solution d'extraction aqueuse permet la détermination de l'ion Cl⁻ qui provient essentiellement de ZnCl₂ et de NH₄Cl et d'évaluer la concentration de ce dernier par différence. HCl est mesuré sur le 2^{ème} filtre par analyse de l'ion Cl⁻ formé par réaction de l'acide avec Na₂CO₃ pendant le prélèvement. Ce schéma peut sembler relativement simple, mais la présence de HCl dans l'air ajoute une difficulté. En effet au cours du prélèvement de l'air du poste de travail, HCl va passer sur le premier filtre chargé entre autre de ZnO et réagir partiellement avec lui pour former du ZnCl₂³ [18]. Ceci a comme conséquence une sous-estimation possible à la fois de la teneur en HCl et en ZnO, au profit de ZnCl₂. Ce dernier ayant cependant la valeur limite la plus faible, il faut noter que cette interférence ne pose pas de problème en termes de prévention.

EXPOSITION À L'ARGENT : COMPOSÉS SOLUBLES ET INSOLUBLES

Un autre exemple, déjà signalé ci-dessus, concerne l'analyse de l'argent et de ses composés solubles qui ont une VLEP beaucoup plus faible (0,01 mg/m³) que celle des composés insolubles d'argent ou de Ag métal (0,1 mg/m³). En fait, les sels solubles une fois piégés sur le filtre de prélèvement peuvent donner lieu à une photo-réduction par la lumière ou à une réduction liée à la nature même du filtre si la nature de l'échantillonneur et celle du média filtrant n'ont pas été choisis de façon adéquate. Mais, même en travaillant sur des filtres adaptés (PTFE) et à l'abri de la lumière, des co-polluants présents dans l'atmosphère (HCl, H₂S...) peuvent se combiner avec l'argent soluble sur le filtre pour donner des composés insolubles et donc conduire éventuellement à une sous-estimation de la teneur en Ag soluble présente initialement dans l'air [19]. On va ici dans le sens d'une sous-estimation du risque, d'où la nécessité par le laboratoire d'un examen plus complet visant à identifier les interférences éventuelles.

CAS DU CHROME ET DE SES COMPOSÉS

La directive européenne 2006/15/CE du 7 février 2006 introduit une valeur limite indicative (2 mg/m³) pour « Métal chrome, composés de chrome inorganiques (II), et composés de chrome inorganiques (insolubles) (III) ».

Les composés correspondant à la dénomination spécifiée pour cette valeur limite d'exposition ne sont pas prélevés et analysés directement avec les techniques usuellement utilisées aujourd'hui en évaluation de l'exposition. Ces méthodes permettent de doser uniquement le chrome total et le chrome hexavalent [20], ce dernier étant d'ailleurs le plus toxique et le plus critique en termes de prévention. En pratique, pour vérifier le respect de cette valeur limite, on utilise la différence entre le chrome total et le chrome hexavalent⁴.

Si l'analyse du procédé ou l'examen d'analyses effectuées précédemment dans les mêmes conditions permet d'être sûr de l'absence de quantités significatives de chrome hexavalent, l'analyse du chrome total est une bonne alternative, mais au regard du risque cancérigène reconnu à cette espèce, la quantification du chrome hexavalent est requise dans la plupart des cas et c'est sur lui essentiellement qu'il faudrait baser la surveillance de l'air des lieux de travail. À l'inverse, si une mesure du chrome total donne un résultat inférieur à la valeur limite d'exposition du chrome hexavalent, l'analyse de spéciation, plus difficile et plus coûteuse, peut ne pas être indispensable.

³ Ces phénomènes interférents ont bien été mis en évidence dans des expérimentations de laboratoire, mais il reste difficile d'en apprécier l'importance exacte sur le terrain.

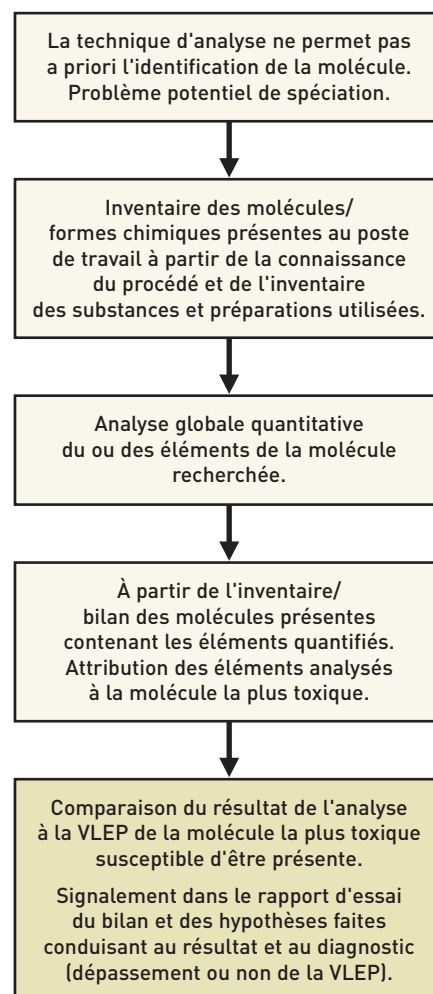
⁴ L'assimilation des espèces de chrome, visées par cette directive au chrome non-hexavalent, ne tient pas compte de la présence éventuelle de Chrome IV ou V (présence cependant très peu probable dans une atmosphère de travail : instabilité de ces composés, oxydation par l'oxygène de l'air...).

STRATÉGIE PROPOSÉE EN CAS DE PROBLÈME DE SPÉCIATION

La Figure 1 résume la démarche, détaillée ci-après, que le préventeur peut adopter lorsqu'il se trouve face à un problème de spéciation et qu'aucune méthode analytique spécifique n'est disponible pour le polluant considéré.

FIGURE 1

La démarche d'évaluation de l'exposition en cas de problème de spéciation
Exposure assessment approach
in the event of speciation problems



BILAN DES MOLÉCULES PRÉSENTES À PARTIR DU PROCÉDÉ ET DU POSTE DE TRAVAIL

De façon à ramener la problématique de spéciation à sa juste dimension, il faut rappeler en premier lieu qu'elle n'existe actuellement que pour un nombre limité de substances (essentiellement inorganiques). Pour que cette « spéciation » ait un sens, il faut que le problème corresponde à des situations industrielles ou à des procédés connus dans lesquels la molécule a été identifiée et sa toxicité spécifique étudiée. Le lien entre le procédé et les molécules présentes existe donc bien et le problème de spéciation apparaît souvent alors plus académique que réel puisque la connaissance du procédé permet souvent de lever l'ambiguïté liée à un manque de spécificité de l'analyse.

On pourra trouver très fréquemment des informations sur l'identité de la ou des molécules présentes dans l'air du poste de travail à partir de l'examen ou de la connaissance :

- des substances et préparations utilisées sur le lieu de travail,
- du procédé mis en oeuvre et des réactions chimiques possibles.

Cet examen est bien entendu facilité par l'évaluation de risque préalable effectuée par l'entreprise : document unique (au sens de l'article Art. R. 230-1 du code du travail), fiches de données de sécurité des préparations utilisées, examens de laboratoire exploratoires...

L'ANALYSE GLOBALE

Il faut souligner que les méthodes d'analyse existantes permettent souvent d'identifier et de doser sans ambiguïté le ou les éléments principaux de la molécule recherchée, ce qui limite déjà considérablement les possibilités de confusion. Cependant, un même élément peut appartenir à plusieurs des molécules présentes et son analyse « globale » permettra seulement de donner la quantité de l'élément correspondant à l'ensemble de ces molécules sans pouvoir identifier ces dernières.

Cette approche d'évaluation globale, avec une indétermination quant à la nature exacte des substances présentes, peut être rapprochée de ce qui est pratiqué par exemple pour les brouillards de fluides d'usinage et les

poussières de bois. Pour ces dernières, l'évaluation est faite, tout au moins initialement, au moyen d'un prélèvement de l'aérosol et d'une analyse gravimétrique de la fraction collectée sur un filtre placé dans une cassette en configuration « fermée » [21]. Ce n'est pas la méthode d'analyse (pesée de toute la poussière collectée sans identification de sa nature) mais le jugement du préleveur sur le procédé utilisé sur le lieu de l'échantillonnage (poste de ponçage de bois, par exemple) qui permet de comparer le résultat de la mesure à la valeur limite correspondant à un polluant particulier (poussières de bois en l'occurrence).

Dans le cas de l'usinage des métaux, le problème peut être plus complexe car l'émission simultanée aux postes de travail de poussières et de brouillards de fluides d'usinage est fréquente. En conséquence, la mesure de l'exposition se fait en deux étapes : après une analyse gravimétrique simple de l'aérosol prélevé sur le filtre, le fluide d'usinage est extrait de l'aérosol prélevé au moyen d'un mélange de solvants et le filtre et les particules résiduelles sont pesés à nouveau [22, 23]. Là encore, l'identification et l'analyse de tous les agents chimiques présents ne sont pas réalisables facilement, certains fluides ayant une composition complexe avec de multiples additifs et le problème est contourné par cette forme d'analyse « globale ».

Ces deux exemples, qui sortent du domaine strict de la spéciation, illustrent bien le compromis parfois indispensable entre une nécessaire évaluation du risque et l'absence de méthodes analytiques facilement accessibles caractérisant et identifiant parfaitement les agents chimiques mis en jeu.

COMPARAISON À LA VALEUR LIMITE

À partir de l'inventaire des possibilités d'interférence qui peuvent créer une confusion au niveau de l'identification de la molécule ou de la forme chimique recherchée, on pourra **attribuer le dosage global de l'élément à la molécule ou à la forme chimique la plus toxique potentiellement présente en utilisant alors la valeur limite de cette dernière**. Le laboratoire qui effectue le mesurage doit faire le bilan des molécules interférentes qu'il a recensées et décrire, dans son rapport d'essai,

l'approche qu'il a suivie pour aboutir au résultat. Ici, le laboratoire devra donc donner une interprétation de ses résultats avec toute indication utile à l'évaluation de risque mais également à la gestion de ce risque.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Dans de nombreux cas, la connaissance du procédé doit permettre d'identifier la molécule présente. S'il s'agit d'une substance toxique, elle doit être mentionnée dans le dossier d'évaluation de risque de l'entreprise. Malheureusement, comme nous l'avons montré dans les exemples, la connaissance du procédé, des substances et préparations utilisées et des réactions chimiques possibles ne permet pas toujours de résoudre complètement le problème de spéciation. Dans certains cas, une étude de laboratoire complémentaire peut être nécessaire en préalable à l'évaluation de l'exposition. Si l'ambiguïté ne peut pas être levée facilement, c'est au niveau de l'interprétation des résultats que l'on peut intervenir en choisissant comme proposé ci-dessus par précaution l'hypothèse la plus favorable en termes de prévention en effectuant la comparaison avec la valeur limite de la substance la plus toxique pouvant être présente et compatible avec l'analyse globale.

Ceci peut conduire, par exemple dans le processus de galvanisation cité ci-dessus, à faire l'hypothèse que tout le Zn soluble mesuré provient de $ZnCl_2$, qui a la VLEP la plus faible parmi les molécules présentes contenant ce métal. Cependant, cette approximation qui doit être décrite dans le rapport d'essai du laboratoire de contrôle ne peut être que provisoire en attendant qu'une méthode plus spécifique puisse être éventuellement développée.

Si cette stratégie permet d'apporter une solution pour « contourner » ces problèmes de spéciation, il faut bien en apprécier en contrepartie les inconvénients et les limites, en particulier sur le plan prévention.

Si l'affectation du résultat d'analyse à la molécule la plus toxique éventuelle-

ment présente va dans le sens de la prévention, elle peut aboutir en revanche à une surestimation du risque ou à fausser l'évaluation du risque pouvant conduire à adopter des solutions inappropriées cette fois en matière de gestion du risque chimique. En effet, une solution de prévention basée sur une mauvaise estimation de la molécule en cause peut amener, par exemple, à rechercher inutilement un substitut au produit chimique utilisé ou à mettre en place un système de ventilation surdimensionné et onéreux non justifié. À côté des conséquences économiques de ce surenchérissement sécuritaire, on peut envisager aller à l'encontre de la prévention en fondant les mesures de protection sur des molécules les plus toxiques, mais en réalité pratiquement absentes, alors que des molécules moins toxiques mais majoritaires en concentration et qui nécessiteraient un traitement différent sont à tort négligées.

Il faut donc rappeler ici que le laboratoire doit consigner dans son rapport d'essai l'inventaire des molécules potentiellement présentes, après examen du poste de travail et du procédé et les hypothèses éventuellement faites conduisant au résultat. Le problème de spéciation est ici prétexte à un bilan qui doit bien entendu être pris en compte dans l'évaluation du risque mais également dans les mesures de protection envisagées sans se limiter à l'hypothèse de la molécule la plus toxique.

L'approche que nous proposons, lorsqu'un problème de spéciation se pose, vise à assurer une évaluation du risque chimique la plus favorable en termes de prévention. Elle fait jouer au laboratoire de contrôle un rôle décisif dans l'interprétation des résultats en lui demandant d'intégrer dans sa prestation non seulement son expertise en chimie analytique mais également une connais-

sance suffisante du procédé permettant de prévoir les sources d'interférences et leurs conséquences sur l'exposition. L'analyse fait ici partie intégrante de l'évaluation globale du risque chimique au poste de travail.

Cette approche doit cependant être considérée comme un palliatif lorsque le problème de spéciation ne peut être résolu dans l'état actuel de nos connaissances et ne doit pas occulter les besoins en recherche et développement dans le domaine de la spéciation qui est un des challenges actuels qui se pose à la chimie analytique, tout spécialement en environnement et en hygiène du travail.

Reçu le : 23/02/2006

Révisé le : 21/06/2006

Accepté le : 30/06/2006

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PAC, Glossary for chemists of terms used in toxicology, 65, 2099, (<http://gold.zvon.org/So5784.html>) IUPAC, 1993.
- [2] Spéciation des métaux dans le sol. ECRIN Paris 1999.
- [3] Philippe QUEVAUVILLER - Method performance studies for speciation analysis, The Royal Society of Chemistry, Cambridge 1998.
- [4] EVISA European Virtual Institute for Speciation Analysis (<http://www.speciation.net>).
- [5] INRS - Métrologie des Polluants - Évaluation de l'exposition professionnelle - Méthodes de prélèvements et d'analyse de l'air, Fiche 003 Métaux - Métalloïdes (<http://www.inrs.fr/metropol>), 2005.
- [6] NF ISO 15202-2 (X 43-265-2), Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif. Partie 2 : Préparations des échantillons, AFNOR, 2001.
- [7] Kevin ASHLEY - International Standard Procedure for the extraction of metals having soluble threshold limit values, Applied Occupational and Environmental Hygiene, 16, N°9, pp. 850-853, 2001.
- [8] Fabienne SEBY, Hervé GARRAUD, Olivier DONARD - UT2A, Spéciation du chrome dans des échantillons solides par couplage chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse à plasma induit (HPLC-ICP-MS). Communication présentée à Forum Labo - Paris (24 mars 2004).
- [9] NF ISO 16740 (X 43-204), Air des lieux de travail - Détermination du chrome hexavalent dans les particules en suspension dans l'air - Méthode par chromatographie ionique et détection spectrophotométrique avec diphényl carbazide, AFNOR, 2005.
- [10] ZATKA, V. J., J. S. WARNER and D. MASKERY - Chemical Speciation of Nickel in Airborne Dusts: Analytical Method and Results of an Interlaboratory Test Program. Environ. Sci. Technol. 26(1), 138-144, 1992.
- [11] BURKARD L. W. HÖFICH, Stephan WEINBRUCH, Ralf THEISSMANN, Hauke GORZAWSKI, Martin EBERT, Hugo M. ORTNER, Asbjørn SKOGSTAD, Dag G. ELLINGSEN, C Per A. DRABLØS and Yngvar THOMASSEN - Characterization of individual aerosol particles in workroom air of aluminium smelter potrooms. J. Environ. Monit., 2005, 7, 419-424.
- [12] Yngvar THOMASSEN, Dag G. ELLINGSEN, Siri HETLAND and Gunhild SAND - Chemical speciation and sequential extraction of Mn in workroom aerosols: analytical methodology and results from a field study in Mn alloy plants. J. Environ. Monit., 3, 555-559, 2001.
- [13] Aleksandr B. STEFANIAK, Mark D. HOOVER, Gregory A. DAY, Robert M. DICKERSON, Eric J. PETERSON, Michael S. KENT, Christine R. SCHULER, Patrick N. BREYSSÉB and Ronald C. SCRIPSICK - Characterization of physicochemical properties of beryllium aerosols associated with prevalence of chronic beryllium disease. J. Environ. Monit., 6, 523-532, 2004.
- [14] Yngvar THOMASSEN, Dag G. ELLINGSEN, K. DAHL, Ivar MARTINSEN, Nils-Petter SKAUGSET, Per Arne DRABLØS - Occupational Beryllium Exposure in primary aluminium production. Communication présentée à la Conférence Internationale de la recherche sur le Béryllium - Montréal (8-11 mars 2005).
- [15] Kevin ASHLEY, Alan M. HOWE, Martine DEMANGE and Olle NYGREN - Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. J. Environ. Monit., 5, 707-716, 2003 (Réflexions sur le prélèvement et l'analyse du chrome hexavalent dans l'air des lieux de travail, Hygiène et Sécurité du travail, 2004, ND 2209-195-04, pp. 38-51, INRS).
- [16] DUFRESNE A., PERRAULT G., ROY C., MICHAUD D., BARIL M. - On the characterisation of ambient air contaminants from hot dip galvanizing plant. Annals of Occupational Hygiene, 32: 179-189 (1988).
- [17] INRS - Métrologie des Polluants - Evaluation de l'exposition professionnelle - Méthodes de prélèvements et d'analyse de l'air, Fiche 009 Anions minéraux <http://www.inrs.fr/metropol>, 2005.
- [18] Dietmar BREUER and Alan HOWE - Performance of methods for measurement of exposure to inorganic acids in workplace air. J. Environ. Monit., 2006, 8, 120-126.
- [19] Pamela L. DRAKE, A. Dale MARCY and Kevin ASHLEY - Evaluation of a standardized method for determining soluble silver in workplace air samples, Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8, 134 - 139.
- [20] INRS - Métrologie des Polluants - Evaluation de l'exposition professionnelle - Méthodes de prélèvements et d'analyse de l'air, Fiche 084 Chrome hexavalent <http://www.inrs.fr/metropol>, 2005.
- [21] INRS - Métrologie des Polluants - Evaluation de l'exposition professionnelle - Méthodes de prélèvements et d'analyse de l'air, Fiche 002 Concentration pondérale d'un aérosol sur filtre (<http://www.inrs.fr/metropol>), 2004.
- [22] NIOSH Manual of Analytical Methods, Method 5524, issue 1, Metalworking fluids (MWF) all categories 15 March 2003.
- [23] INRS - Métrologie des Polluants - Evaluation de l'exposition professionnelle - Méthodes de prélèvements et d'analyse de l'air, Fiche 099, Brouillards de fluides d'usage (à paraître) (<http://www.inrs.fr/metropol>), 2006.