

Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des gaz et vapeurs organiques 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 organiques sous forme de vapeur et de gaz 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 normatives sur le sujet.

Objectifs	3
Domaine d'application	3
Exigences et méthodes d'essais	4
Pompes de prélèvement	4
Sélection de la technique analytique	4
Sélection du support de collecte	6
Débit de prélèvement préconisé.....	6
Validation de la méthode d'analyse.....	7
Répétabilité des injections.....	7
Limite de détection instrumentale (LDi)	7
Limite de quantification analytique (LQa).....	7
Etude de la réponse analytique.....	8
Taux (ou rendement) de récupération K_T	8

Mode de dopage.....	8
Désorption des échantillons dopés	10
Analyse.....	10
Vérification de l'efficacité de piégeage.....	11
Essai de Claquage	11
conservation après prélèvement.....	12
Conservation entre prélèvement et analyse.....	12
Conservation entre désorption et analyse.....	14
domaine d'application de la méthode	15
Calcul d'incertitude	15
Rapport de mise au point.....	15
Bibliographie	15
Auteurs	16
Historique	16

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 la valider dans les conditions réelles de mesurage ;
- ▶ donner au préventeur 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 des gaz et vapeurs organiques dans l'air des lieux de travail.

Le prélèvement est effectué par pompage de l'air au travers d'un dispositif constitué d'un support de collecte: adsorbant ou filtre, sur lequel le polluant est retenu. Après désorption par un solvant ou un mélange de solvants l'analyse quantitative du polluant est réalisée, la plupart du temps, par chromatographie en phase gazeuse ou liquide.

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles 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 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 concentration connue. 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 le document ci-après,

- le terme **dispositif de prélèvement** désigne un dispositif conçu pour un usage particulier - une méthode particulière -, qui collecte les gaz, vapeurs ou particules en suspension dans l'air sur un substrat permettant de séparer les agents chimiques et/ou biologiques de l'air qui les renferme. Le dispositif peut être constitué par exemple d'un tube ou d'une cartouche rempli d'adsorbant ou d'un tronçon de mousse polyuréthane, d'une cassette contenant un filtre ou encore d'un ensemble associant un tube et un filtre en cassette.
- le terme **support de collecte** désigne le substrat, matériau adsorbant ou filtre, sur lequel sont collectés les agents chimiques et/ou biologiques en suspension dans l'air en vue d'une analyse ultérieure.

EXIGENCES ET MÉTHODES D'ESSAIS

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.

Nota : 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...

Dans les cas où seule une VLEP-courte durée (ou VLCT) existe, les essais décrits dans le guide sont à réaliser pour une période de référence de 15 minutes.

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 13137:2013. 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.

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 (cas de la chromatographie en phase liquide)
- la température de la colonne (cas de la chromatographie en phase gazeuse),
- les conditions analytiques,
- éventuellement, l'étalon interne.

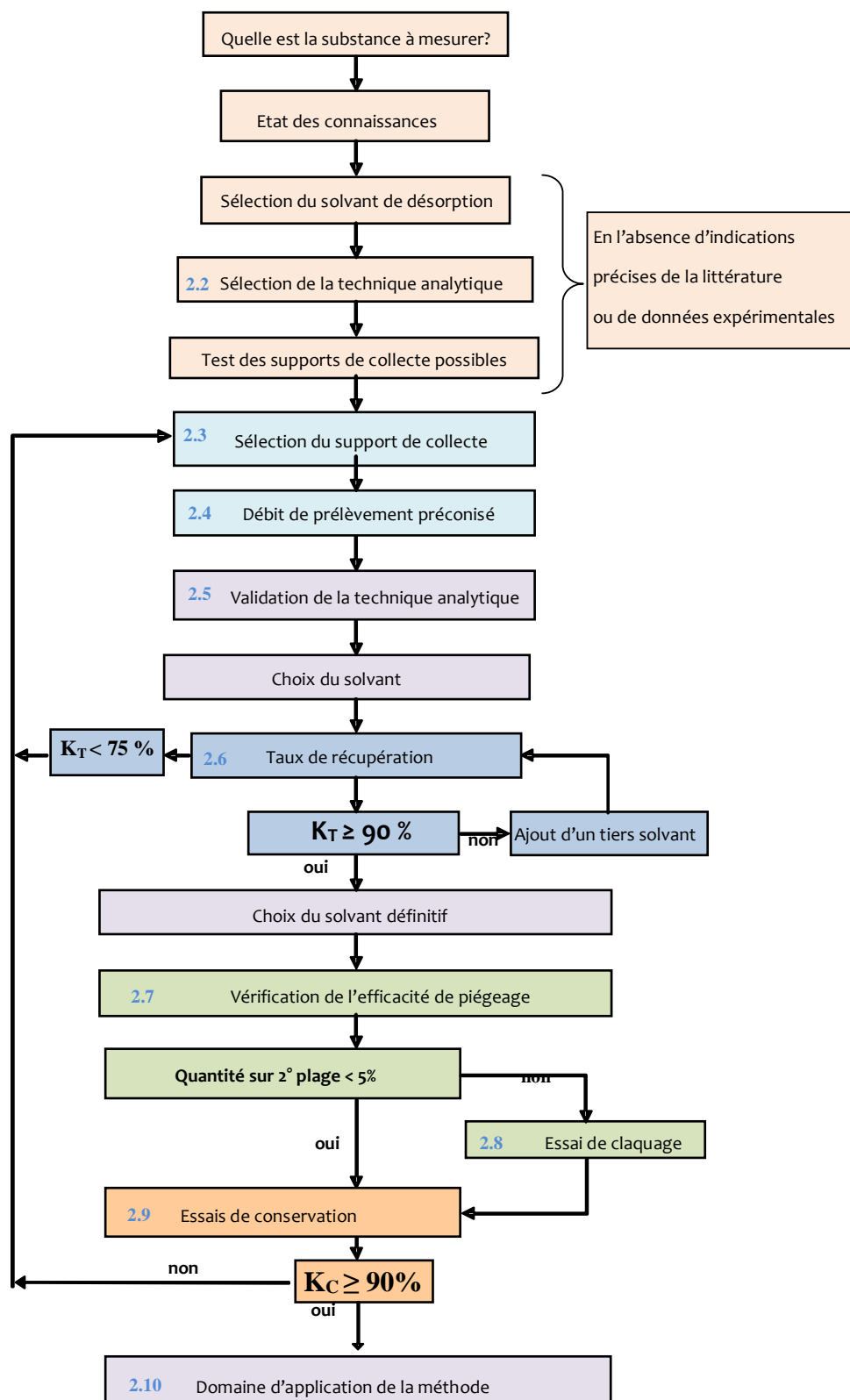


Figure 1: Chronologie des essais pour la mise au point d'une méthode

SELECTION DU SUPPORT DE COLLECTE

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

- Préparer les dispositifs avec le support de collecte à tester (avec une seule plage pour les tubes ou un seul filtre pour les cassettes).
- Doper les dispositifs 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 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).

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

La valeur des blancs pourra être également prise en compte pour le type de tube 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, à comparer avec les exigences normalisées [1,2] :

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 pour les substances avec une valeur limite VLEP 8h,

0,5 VL pour les substances avec une valeur limite VLCT uniquement.

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.

Il est alors de la responsabilité du fabricant des dispositifs de prélèvement de satisfaire à l'exigence suivante [NF EN 1076 : 2010] :

La perte de charge introduite par un prélèvement au débit préconisé, vérifiée sur au moins 20 dispositifs, ne doit pas dépasser 10 kPa¹ pour 95% d'entre eux.

¹ Nota : l'unité de pression usuellement utilisée pour les faibles pertes de charge est le pouce d'eau (") avec 10 kPa = 40 pouces d'eau (40").

Le test est effectué sur un banc de contrôle équipé d'un calibre de pompes de prélèvement avec débitmètre indicatif de perte de charge.

Les essais de validation qui suivent et qui font appel à un prélèvement d'air au travers du dispositif seront alors réalisés au débit choisi.

VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE

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)

À déterminer selon la technique habituelle du laboratoire, en précisant cette technique, dans les conditions permettant d'atteindre la plus basse limite de détection de l'appareillage.

La LDi peut correspondre, par exemple, à 3 fois la concentration équivalente au bruit de fond mesuré dans les conditions de l'analyse d'une solution de la substance à doser.

Elle permet de vérifier le bon fonctionnement de l'instrument de dosage et peut être utilisée comme valeur limite à laquelle la présence de la substance est confirmée.

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. Elle doit être déterminée sur dix dispositifs de prélèvement neufs dopés avec des masses appropriées de la substance à doser. Le protocole comprend l'ensemble des étapes de traitement et d'analyse du dispositif de prélèvement :

- Estimer une limite anticipée (par exemple, 1/10 de la VLEP, 10 fois le bruit de fond ou 10 fois l'écart type des blancs de laboratoire).
- Doper à la seringue dix dispositifs de prélèvement neufs de telle manière que les solutions d'essai produites aient des concentrations massiques proches de la limite anticipée.
- Effectuer l'analyse des dix solutions de désorption.
- Calculer la moyenne Q_m , l'écart-type σ et le coefficient de variation (σ/Q_m) sur les 10 résultats de dosage.
- Estimer la justesse du résultat (écart entre Q_m et la quantité réelle).

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 %.

L'exigence suivante doit être également respectée [1] :

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 :

- 0,1 VL pour les substances avec une valeur limite à long terme ;
- 0,5 VL pour les substances avec une valeur limite à court terme uniquement.

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].

TAUX (OU RENDEMENT) DE RECUPERATION K_T

Mode de dopage

Cas des composés volatils

L'essai doit être réalisé pour 4 niveaux de charge, 6 échantillons étant analysés par niveau de charge. (Voir exemple de montage en Figure 2.)

Les dispositifs de prélèvement sont dopés à l'aide de la substance sous phase vapeur : Une quantité q de la substance, pure ou diluée dans un solvant approprié, généralement utilisé pour la désorption, est introduite dans l'ampoule au travers du septum.

La substance sera ensuite entraînée sur le support de collecte par pompage, au débit préconisé et pendant une durée de prélèvement suffisante pour s'assurer d'un rendement de dopage de 100%.

On vérifiera après l'essai que toute la substance à doser s'est bien évaporée, par rinçage de l'ampoule et analyse de la solution de rinçage.



Figure 2 : Exemple de montage pour le dopage des tubes

Le Tableau 1 fournit des exemples de séries d'essais à réaliser dans chaque cas, en fonction du type de la substance et de sa ou de ses VLEP, et permet de couvrir **en quatre essais seulement** la totalité des conditions à tester : (0,1 VLEP_{8h} - 2 VLEP_{8h}) et (0,1 VLCT - 2 VLCT) le cas échéant. Un protocole d'essai est

fourni en Figure 3

Niveau de charge équivalent	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
(Quantité de substance à charger sur les tubes := niveau de VLEP testé X durée X débit exemple pour VLEP _{8h} = 1 mg/m ³ ou VLCT seule = 1 mg/m ³ , durée = 15 min, 30 min, 4 h ou 8 h, débit 1L/min)				
0,1 VLCT (prélèvement 15 min)		x (1,5 µg)	x (3 µg)	x (7,5 µg)
0,5 VLCT (prélèvement 15 min)		x (7,5 µg)		x
0,1 VLEP (prélèvement 4 h)	(24 µg)		x (24 µg)	x (24 µg)
VLCT (prélèvement 30 min)		x (30 µg)		
0,5 VLEP (prélèvement 4 h)	(120 µg)			
2 VLCT (prélèvement 30 min)		x (60 µg)	x (120 µg)	x (300 µg)
VLEP (prélèvement 8 h)	(480 µg)			
2 VLEP (prélèvement 8 h)	(960 µg)		x (960 µg)	x (960 µg)

Tableau 1 : exemples de séries de manipulations à effectuer pour déterminer le coefficient de récupération de substances possédant une VLEP

Cas des gaz permanents

Préparer des mélanges étalons de la substance à partir d'une bouteille de gaz étalon, en réalisant, par exemple, les étapes suivantes :

- Transférer le gaz étalon dans une cellule de verre ou des sacs en Tedlar ;
- A l'aide d'une seringue à gaz, effectuer les dilutions nécessaires dans un solvant adapté ;
- A partir de ces solutions, entrainer la substance sur le support de collecte comme décrit précédemment (Cas des composés volatils et figure 2).

Des informations supplémentaires sont fournies dans la norme NF EN ISO 16017 (partie 1, paragraphes 5.7.5 et 5.7.6 ou partie 2, paragraphes 4.7.5 et 4.7.6).

Cas des composés de faible tension de vapeur (inférieure à 500 Pa à température ambiante)

Le chauffage modéré (50 - 60 °C) du récipient contenant la substance, à l'aide d'un manchon chauffant ou d'un injecteur chromatographique, permet de transférer sur le dispositif des substances de faible tension de vapeur. Il convient dans ce cas de vérifier sur la deuxième plage des tubes, qu'il n'y ait pas eu de "claquage", les conditions d'adsorption à chaud pouvant différer notablement des conditions à température ambiante.

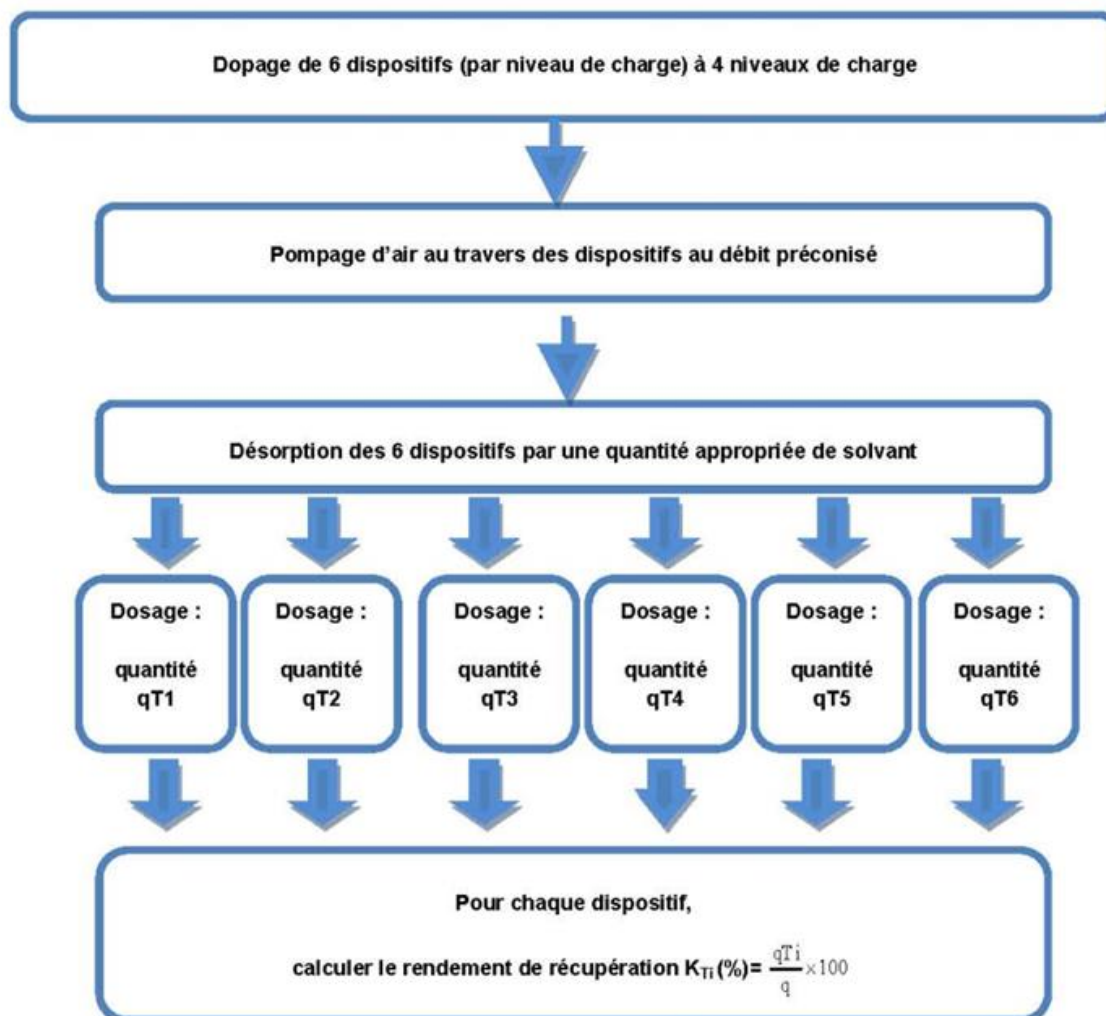


Figure 3 : Protocole d'essai pour les composés volatils et les gaz

Désorption des échantillons dopés

Les échantillons sont désorbés dans les 24 heures par un volume connu de solvant, dans les mêmes conditions que les échantillons prélevés dans l'air.

Analyse

Une aliquote de chaque solution de désorption est analysée immédiatement, dans les mêmes conditions que les échantillons prélevés.

Pour chaque niveau de charge, calculer :

le rendement de récupération moyen sur les 6 valeurs K_{Ti} : $\overline{K_T}$ (%) ;

l'écart-type sur les 6 valeurs K_{Ti} ;

le coefficient de variation CV sur les 6 valeurs K_{Ti} : $\frac{\sigma}{K_T} \times 100$ (%).

La récupération est considérée comme complète si, pour chaque niveau de charge, le rendement \bar{K}_T 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 de l'adsorbant (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

Le dispositif de prélèvement doit pouvoir retenir une substance donnée pendant au moins 8 h, ou au moins 15 min pour le suivi d'une VLCT, sur tout le domaine des concentrations mesurables. La vérification est effectuée selon l'essai décrit ci-dessous sur au moins trois dispositifs de prélèvement, dopés à l'aide de la substance d'une quantité au moins équivalente à un prélèvement de 9 h à 2 VLEP (ou 30 min à 2 VLCT).

Pour les dispositifs de prélèvement avec une seule section de piégeage, utiliser deux dispositifs de prélèvement en série.

Le rendement de récupération déterminé précédemment étant supérieur à 90 %, la quantité de substance récupérée dans la 2ème section de piégeage doit être inférieure ou égale à 5 % de celle déterminée dans la première section.

Dans le cas contraire, l'essai de claquage du dispositif de prélèvement décrit plus bas doit être réalisé.

En cas d'impossibilité de mener l'essai avec une quantité équivalente à 9 h de prélèvement à 2 VLEP (ou 30 min à 2 VLCT), il est possible de le réaliser avec une quantité moindre, mais le domaine d'application de la méthode en sera réduit d'autant.

ESSAI DE CLAQUAGE

Le volume de claquage du dispositif de prélèvement correspond, pour une substance donnée, au volume d'air prélevé (au débit préconisé) à partir duquel la capacité du dispositif à retenir la substance est dépassée.

Lorsqu'il a été montré que l'efficacité de piégeage du dispositif était dépassée pour une charge correspondant à 9 heures de prélèvement à 2 VLEP_{9h} (ou 30 minutes à 2 VLCT), le laboratoire doit estimer le volume de claquage et la capacité du dispositif de prélèvement selon l'essai décrit ci-dessous.

L'essai doit être effectué avec au minimum **trois dispositifs de prélèvement (comportant une unique section de piégeage)** et la substance en phase vapeur à une concentration (C_0) équivalente à 2 VLEP, sauf exception justifiée.

Prélever une atmosphère d'essai (à l'aide de l'appareillage décrit en [2], avec au minimum trois **dispositifs de prélèvement**, dans les conditions d'exposition suivantes :

- atmosphère générée : substance en phase vapeur à une concentration équivalente à 2 VLEP (sauf exception justifiée),
- débit : débit préconisé dans la méthode,
- humidité relative : $(80 \pm 5) \%$,
- température : $(20 \pm 2) ^\circ\text{C}$,
- mesure de la concentration de la substance d'essai à la sortie du dispositif de prélèvement à l'aide d'un instrument à lecture directe (chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme ou équivalent).

Le volume de claquage (V_{claq}) correspond arbitrairement au volume d'air prélevé pour lequel la concentration en substance, mesurée dans l'air après passage sur la plage de piégeage, atteint 5 % de la concentration de la substance dans l'air prélevé (C_0).

Dans de telles conditions la perte en masse de la substance piégée est généralement inférieure à 0,25 % de la quantité totale [3]. Un volume de prélèvement dit « de sécurité », correspondant au 2/3 du volume de claquage, peut ainsi être proposé pour les mesurages sur les lieux de travail.

La capacité de piégeage de l'adsorbant s'exprime en masse de substance par unité de masse d'adsorbant. Elle est égale, pour la substance seule (et dans les conditions de débit, humidité et température décrites) au produit du volume de claquage par la concentration de l'atmosphère générée, rapporté à l'unité de masse d'adsorbant.

Capacité de piégeage pour une masse m (mg) d'adsorbant : $K_{ci} = \frac{C_0 \cdot V_{\text{claq}}}{1000 \cdot m}$, avec C_0 (mg/m³) et V_{claq} (L).

Dans l'impossibilité de pouvoir effectuer idéalement ce test dans des conditions d'exposition réelles et de multi-pollution probables, **il conviendra que l'utilisateur des dispositifs s'assure lors des mesurages dans l'air des lieux de travail**, que les volumes prélevés soient toujours inférieurs aux deux tiers du volume de claquage, ou bien :

- - pour chaque dispositif de prélèvement utilisé, de l'absence de substance sur la 2^e plage du tube ou sur un second dispositif monté en série (quantité de substance présente dans la deuxième section de piégeage inférieure à 5 % de celle déterminée dans la première section),
- - pour les supports imprégnés, de la présence de réactif de dérivation en excès lors de l'analyse.

CONSERVATION APRES PRELEVEMENT

Conservation entre prélèvement et analyse

Un essai complet de conservation doit être réalisé pour deux niveaux de concentration (1/10 VLEP, 2 VLEP) avec trois répétitions par niveau de concentration et par type de conditions de stockage testées (adaptées aux besoins du laboratoire), selon l'exemple fourni en Figure 4.

Le rendement de conservation (K_c) 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 K_c est supérieure à 90 % pour chaque niveau de concentration.

Cet essai permet de vérifier l'absence de perte significative de substance (au regard de l'incertitude attendue sur les résultats des mesures dans les conditions de l'analyse) lorsque les dispositifs de prélèvement ne sont pas analysés immédiatement après le prélèvement.

Mode de dopage

L'essai doit être réalisé pour 2 niveaux de charge, 8 échantillons étant analysés par niveau de charge.

Le Tableau 2 fournit des exemples de séries d'essais à réaliser dans chaque cas, en fonction de la substance et de sa ou de ses VLEP et permet de couvrir, **en deux essais seulement**, la totalité des conditions à tester. Le protocole d'essai est fourni en Figure 4

Niveau de charge testé	Pour une substance avec une VLEP _{8h} uniquement	Pour une substance avec une VLCT uniquement	Pour une substance avec une VLEP _{8h} et une VLCT	
			Si VLCT = 2 VLEP _{8h}	Si VLCT = 5 VLEP _{8h}
(Quantité de substance à charger sur les tubes, exemple pour VLEP _{8h} = 1 mg/m ³ ou VLCT seule = 1 mg/m ³)				
0,1 VLCT x 15 min		x (1,5 µg)	x (3 µg)	x (7,5 µg)
2 VLCT x 15 min		(30 µg)		
0,1 VLEP x 8h	x (48 µg)			
2 VLEP x 8h	x (960 µg)		x (960 µg)	x (960 µg)

Tableau 2 : exemples de séries de manipulations à effectuer pour la conservation de substances possédant une VLEP

Une charge q de produit pur ou dilué dans le solvant approprié est entraînée sur l'adsorbant par pompage d'air au travers du dispositif de prélèvement (pendant 30 min au minimum pour s'assurer d'un rendement de dopage de 100%), au débit préconisé pour le type de VLEP. Il convient de vérifier que toute la substance s'est évaporée, par rinçage du récipient avec le solvant de désorption et analyse de la solution de rinçage. Sur les huit dispositifs dopés par niveau de charge, six sont alors stockés pour une durée et dans des conditions pouvant être adaptées aux besoins du laboratoire

Désorption des échantillons dopés

Pour vérifier la quantité de substance entraînée sur l'adsorbant pour chaque niveau de charge, 2 dispositifs sont désorbés moins de 24 heures après le dopage (T_0) par un volume connu de solvant, dans les mêmes conditions que les échantillons prélevés dans l'air.

Les dispositifs stockés seront désorbés au fur et à mesure du protocole d'essai.

Analyse

Une aliquote de chaque solution de désorption est immédiatement analysée.

Calculer le rendement de conservation : $K_{ci} = \frac{q_{tx}}{q_{t0}} \times 100$ (%)

avec q_{tx} = quantité de substance dosée à $t_0 + x$ jours,
 q_{t0} = quantité de substance calculée pour t_0 ($q \times K_{T_0}$),
 q = quantité entraînée sur le support de collecte.

D'autres conditions de conservation peuvent être validées en laboratoire, par exemple :

- - une conservation à froid (température à préciser) dès le prélèvement ;

- une conservation à froid ou à température ambiante mais sur une durée plus courte.

Si $KC < 90 \%$ dans toutes les conditions testées, il convient de rechercher un nouveau dispositif de prélèvement.

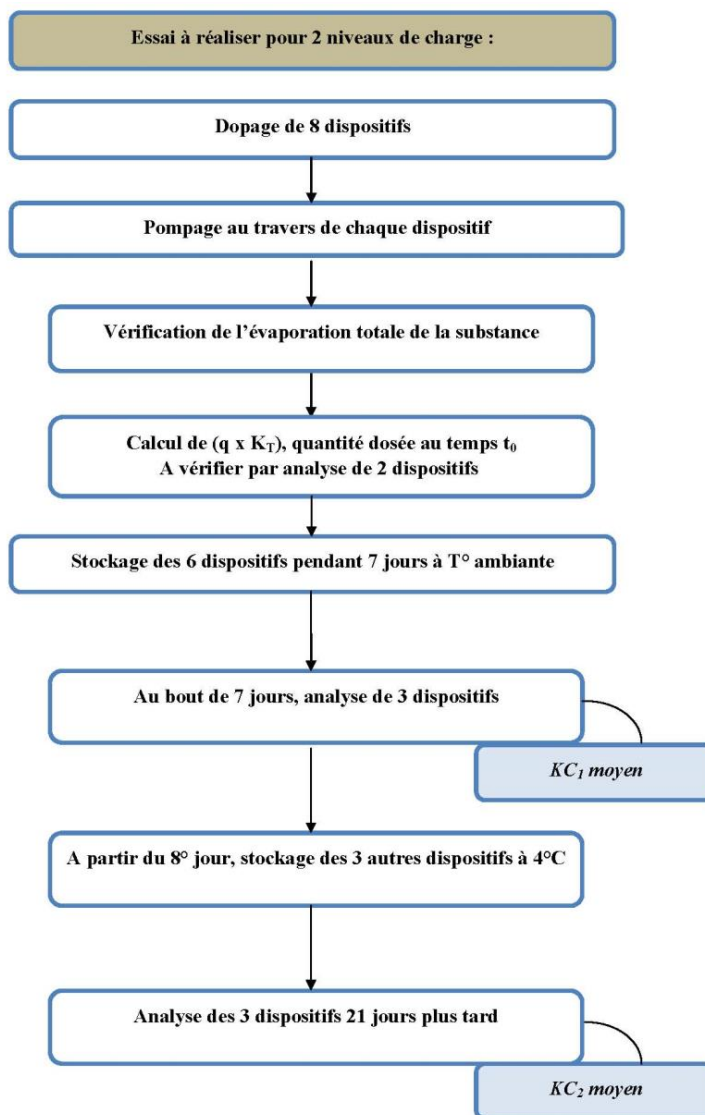


Figure 4 : chronologie des essais de conservation

Conservation entre désorption et analyse

Le laboratoire doit s'assurer de la stabilité des solutions de désorption sur la durée totale d'une analyse, par exemple, en injectant périodiquement un même étalon au cours de l'analyse.

DOMAINE D'APPLICATION DE LA METHODE

Lorsque les résultats obtenus pour les essais 2.4 à 2.9 sont jugés conformes aux exigences de la norme NF EN 1076, la méthode est validée dans le domaine de concentrations compris a minima entre 0,1 VLEP et 2 VLEP, pour des prélèvements de durée compatible avec la durée de référence. Pour les substances pour lesquelles aucune VLEP 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 la norme NF EN 1076 (partie 8.4). L'incertitude globale devra respecter les exigences données dans la norme NF EN 482.

NOTE Un exemple de détermination est également fourni dans la norme NF EN 14662-2.

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 à la norme européenne NF EN 1076,
- 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 2.4 à 2.9.

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 ISO 13137 : 2013 (X 43-282). Atmosphères des lieux de travail — Pompes pour le prélèvement individuel des agents chimiques — Exigences et méthodes d'essai.
- [2] NF EN 1076 : 2010 (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.
- [3] NF EN 482 : Juillet 2012 (X43-277). Exposition sur les lieux de travail. Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.
- [4] HARPER M. Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies. Ann. Occup. Hyg., 1993, 37(1), pp. 65-88.
- [5] NF EN ISO 16017-1 (NF X43-510-1), Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Partie 1 : échantillonnage par pompage, 2001.
- [6] NF EN ISO 16017-2 (NF X43-510-2), Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail - Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire - Partie 2 : échantillonnage par diffusion, 2003.

AUTEURS

D.Jargot

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

HISTORIQUE

Version	Date	Modifications
F	Jusqu'au 10/12/2010	Création + mises à jour
F1/V01	11/04/2011	Nouvelle présentation Nouvelle rédaction Nouveaux essais en accord avec la norme NF EN 1076 (2010).
F1/V02.01	02/04/2013	Modification de plusieurs essais (description et exigence) en accord avec la norme X43-267. Révision de la terminologie
F1/V03.01	15/12/2014	Modification (essentiellement : description et rédaction) de plusieurs essais en accord avec la norme X43-267: 2014. Essais adaptés au prélèvement des substances avec une VLCT.
1	Octobre 2015	Création de la fiche « metropol-analyse-validation-gaz-actif.pdf »