

Protocole de mise au point des méthodes de prélèvement surfacique et d'analyse des substances chimiques sur les surfaces de travail

SOMMAIRE

Objectifs	3
Domaine d'application	3
Exigences et méthodes d'essais	4
<i>Sélection de la surface modèle de mise au point</i>	<i>5</i>
<i>Sélection de la technique de prélèvement</i>	<i>7</i>
Prélèvement par essuyage.....	7
<i>Sélection du support de collecte.....</i>	<i>7</i>
<i>Sélection du solvant ou de la solution d'imprégnation du support de collecte</i>	<i>7</i>
Prélèvement par aspiration	9
<i>Sélection du support de collecte.....</i>	<i>9</i>
<i>Débit de prélèvement préconisé.....</i>	<i>10</i>
<i>Sélection de la technique analytique.....</i>	<i>10</i>
Sélection des outils analytiques.....	10
Stratégie de traitement des supports de collecte	10
<i>Composés inorganiques</i>	<i>10</i>
<i>Composés organiques</i>	<i>11</i>
<i>Validation de la méthode d'analyse</i>	<i>11</i>
Répétabilité analytique	11
Limite de détection instrumentale (LDi).....	11

Limite de quantification analytique (LQa).....	12
Etude de la réponse analytique	12
Taux (ou rendement) de récupération Kt	12
Mode de dopage	12
<i>Dopage à l'aide d'une solution ou d'une suspension</i>	<i>13</i>
<i>Dopage par dépôt d'une poudre.....</i>	<i>14</i>
Niveaux de charge.....	15
Calcul des taux de récupération	17
<i>Détermination des valeurs de référence pour le calcul des taux de récupération</i>	<i>17</i>
<i>Calcul du taux de récupération</i>	<i>18</i>
Conservation après prélèvement.....	19
Mode de dopage des supports de prélèvement	19
Désorption et analyse des échantillons dopés	19
Domaine d'application de la méthode.....	21
Calcul d'incertitude	21
Rapport de mise au point	21
Bibliographie	22
Auteurs	23
Historique.....	23
Annexe 1	24
<i>Evaluation de la rugosité du matériau.....</i>	<i>24</i>
Rugosimétrie	24
Rugotest	24
Alternatives.....	24
<i>Evaluation du caractère absorbant du matériau</i>	<i>25</i>
Annexe 2.....	26
<i>Mode opératoire de la validation de méthode en laboratoire.....</i>	<i>26</i>
Cas du prélèvement par essuyage.....	26
Cas du prélèvement par aspiration.....	27
Annexe 3.....	28
<i>Niveau de charge de référence</i>	<i>28</i>

OBJECTIFS

Ce guide décrit un protocole pour la mise au point et la validation des méthodes de prélèvement et d'analyse des substances chimiques présentes sur les surfaces de travail. Ce protocole peut être appliqué par tout laboratoire souhaitant mettre au point ses propres méthodes. Il est conforme aux exigences normatives et aux pratiques courantes sur le sujet.

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.

DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document est applicable au mesurage des substances chimiques déposées sur les surfaces de travail. Il ne se substitue pas à la norme NF X46-032 (2008) [1] concernant les mesures de plomb sur le sol des locaux dans le cadre du contrôle après travaux en présence de plomb.

Compte tenu de la complexité de l'ensemble « nature de la surface – nature et concentration du (des) composé(s) - environnement de travail », chaque situation d'exposition professionnelle particulière doit donner lieu à une mise au point spécifique. Les étapes de cette mise au point sont détaillées dans le présent document.

Le prélèvement de la substance chimique est effectué soit par essuyage à l'aide d'un support de collecte, généralement appelé lingette, soit par aspiration par pompage au travers d'un matériau filtrant adapté, sur lequel le polluant est retenu.

Le choix de l'une ou l'autre des techniques se fait selon la nature physico-chimique de la substance ciblée et des surfaces sur lesquelles doivent être faits les prélèvements.

Après prélèvement, le support chargé en substance chimique subit un traitement analytique visant à procéder à une analyse quantitative de celle-ci. Les composés organiques sont désorbés dans un solvant ou un mélange de solvants adapté puis généralement analysés par chromatographie en phase gazeuse ou liquide. Selon leur nature, les composés inorganiques sont, eux, soit solubilisés, soit minéralisés en milieu acide, avant une analyse, la plupart du temps, par spectrométrie d'absorption atomique ou d'émission optique.

Un grand nombre de paramètres sont susceptibles d'avoir une incidence sur l'efficacité d'un prélèvement surfacique : la présence de co-polluants, la température, l'hygrométrie, 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.

La mise au point est donc généralement effectuée pour une seule substance chimique et chaque méthode doit être validée individuellement. Toutefois, pour des substances de nature physico-chimiques voisines, un

protocole commun peut être développé selon les besoins et les exigences du laboratoire.

Dans le document ci-après,

- ◆ le terme support de collecte (ou support de prélèvement) désigne le matériau sur lequel les polluants sont recueillis en vue d'une analyse ultérieure.
- ◆ le terme dispositif de prélèvement par aspiration désigne un outil nécessaire au prélèvement par aspiration des polluants sur les surfaces. Ce dispositif est généralement constitué d'une cassette contenant un support de collecte adapté aux caractéristiques physico-chimiques du polluant prélevé, typiquement un filtre ou une membrane. Pour des composés organiques semi-volatils ayant une pression de vapeur saturante non négligeable, un tube adsorbant peut être ajouté en aval de la cassette pour piéger la fraction évaporée ou sublimée.
- ◆ le terme surface modèle désigne le type de surface (matériau naturel, revêtement synthétique, etc.) d'une superficie de 100 cm² pour lesquelles les développements méthodologiques sont effectués.
- ◆ le terme rugosité désigne une caractéristique physique de la surface. La rugosité correspond à une modification microgéométrique d'une surface conduisant à des aspérités (appelées pics) et des cavités (appelées creux). Plusieurs grandeurs caractérisent la rugosité d'une surface. L'une des principales, retenues dans ce document, est la rugosité R_a (ou écart moyen) définie comme étant la moyenne arithmétique des valeurs absolues des écarts entre les pics et les creux. R_a mesure la distance entre cette moyenne et la ligne centrale (ou ligne moyenne).
- ◆ le terme perméabilité d'un matériau désigne son aptitude à se laisser traverser par un fluide.
- ◆ le terme porosité d'un matériau désigne l'ensemble des interstices (ou pores) pouvant être comblés par un fluide.
- ◆ le terme concentration surfacique désigne la quantité de composé chimique par unité de surface.
- ◆ le terme dopage d'une surface désigne l'action de déposer un composé chimique sur un matériau (ici les surfaces modèles ou les supports de prélèvement) à des concentrations surfaciques connues.
- ◆ le terme niveaux de charge désigne les différentes concentrations surfaciques testées lors d'une mise au point de méthode de prélèvement surfacique.
- ◆ le terme gabarit ou gabarit de prélèvement désigne un outil plan, généralement en matériau plastique ou métallique, évidé en son centre d'un carré de 10 x 10 cm. Le gabarit est placé sur une surface contaminée afin de procéder à un prélèvement sur une superficie normalisée de 100 cm².
- ◆ le terme canule désigne le cylindre rigide utilisé lors d'un prélèvement surfacique par aspiration. Cette canule est positionnée entre la surface contaminée et le support de collecte.

EXIGENCES ET METHODES D'ESSAIS

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

- ◆ déterminer la technique de prélèvement la mieux adaptée à la situation rencontrée sur le terrain,
- ◆ optimiser les paramètres du prélèvement,
- ◆ déterminer les conditions de l'analyse instrumentale et ses caractéristiques (répétabilité, limite de détection, limite de quantification ...),
- ◆ déterminer le taux de récupération de la substance pour un dispositif de prélèvement donné,
- ◆ évaluer la capacité du dispositif de prélèvement ou du support de collecte à prélever potentiellement l'intégralité des composés présents sur la surface,
- ◆ déterminer les conditions et le rendement de conservation de la substance sur le dispositif de prélèvement ou sur le support de collecte,
- ◆ évaluer l'incertitude attendue sur les résultats de mesure.

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

Note : Pour une substance donnée, un abaissement de VLEP (VLEP sur 8 heures ou VLCT sur 15 minutes) par arrêté du ministère chargé du Travail, pourrait entraîner un abaissement potentiel des dépôts de celle-ci sur les surfaces de travail environnantes. Dans ce cas, 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, ou dix fois la limite de quantification.

SELECTION DE LA SURFACE MODELE DE MISE AU POINT

La surface retenue pour la phase de mise au point en laboratoire du protocole de prélèvement doit répondre à plusieurs critères liés à la nature de la surface ciblée sur le terrain.

Si la surface ciblée est disponible commercialement et référencée par le fabricant (verre, surface synthétique, etc.), la mise au point est faite sur des échantillons de cette même surface. Il revient au laboratoire réalisant la mise au point de s'assurer de la référence commerciale du produit (par exemple lors d'une prévisite), de la qualité et la conformité du matériau utilisé.

En cas d'indisponibilité commerciale, la surface concernée par le prélèvement doit être caractérisée le plus précisément possible afin de pouvoir effectuer la mise au point sur une surface proche en termes de caractéristiques mécaniques et physico-chimiques.

Idéalement, cette caractérisation se fait lors d'une prévisite sur le lieu du prélèvement. Au-delà de la nature du matériau, deux de ses caractéristiques essentielles peuvent avoir une influence significative sur la qualité du prélèvement et sur les taux de récupération obtenus : la rugosité et le pouvoir absorbant du matériau (lié à sa porosité et sa perméabilité).

Des exemples de modes opératoires pour la caractérisation de ces deux paramètres sont proposés en Annexe 1. Ceux-ci sont donnés à titre indicatif. D'autre part, s'il le juge nécessaire, en cas d'application particulière ou pour des surfaces présentant des caractéristiques peu courantes (surfaces chargées électrostatiquement, surfaces biologiques, surfaces très chargées en humidité, etc.) l'opérateur pourra réaliser d'autres mesures et caractérisations plus spécifiques.

D'une manière générale, la mise au point doit être faite sur une surface similaire voire légèrement plus défavorable en terme de taux de récupération que la surface ciblée (rugosité et absorption de la surface de mise au point supérieures : $R_{a \text{ Surface MP}} \geq R_{a \text{ Surface réelle}}$ et $t_{\text{abs Surface MP}} \leq t_{\text{abs Surface réelle}}$) afin de maximiser le taux de récupération lors des prélèvements terrain.

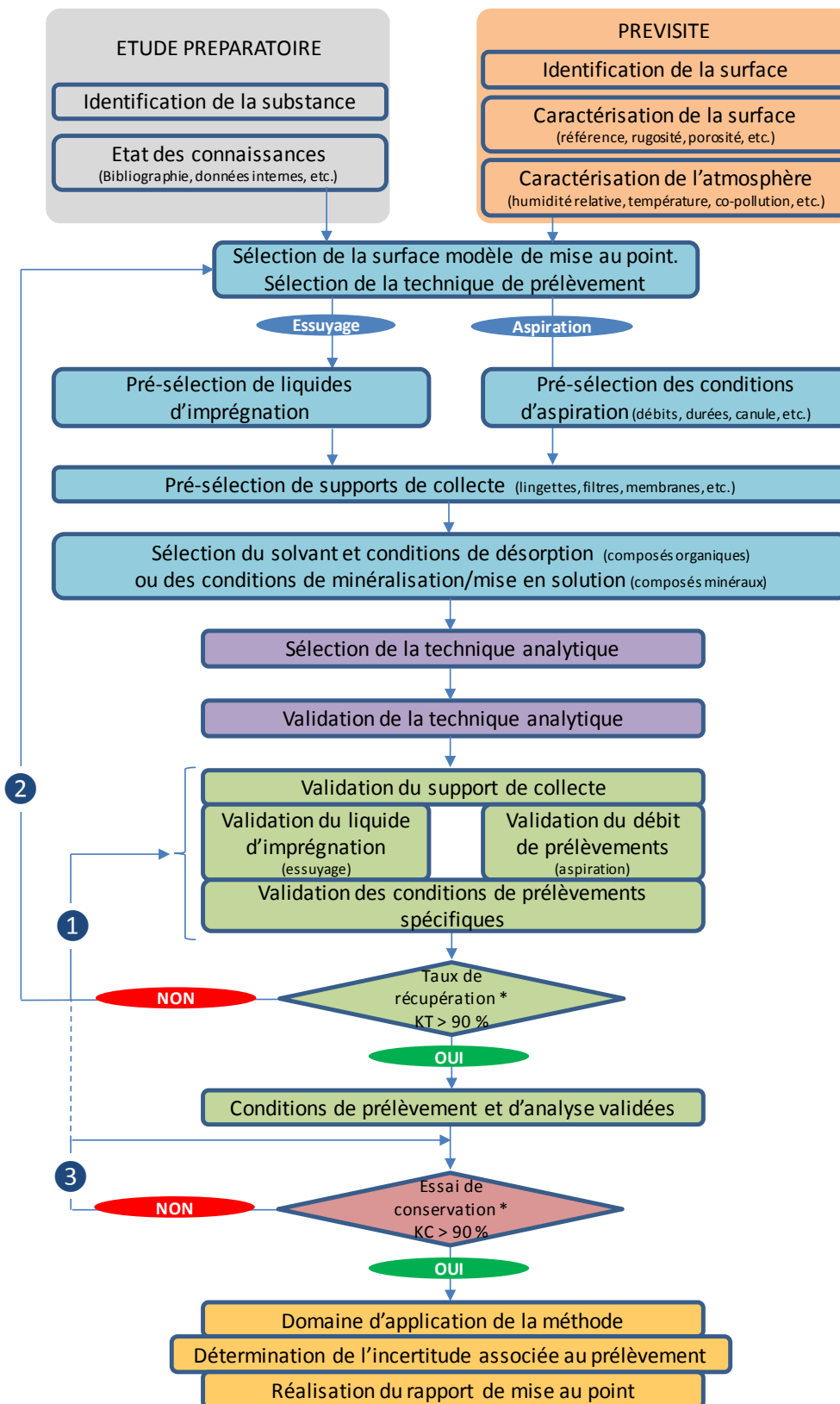


Figure 1 : Chronologie des essais pour la mise au point d'une méthode (* se reporter au § « TAUX DE RECUPERATION KT » si un rendement de récupération minimal de 90 % ne peut être atteint). Les étapes 1, 2 et 3 nécessitent des modifications de conditions expérimentales afin d'améliorer les taux de récupération.

SELECTION DE LA TECHNIQUE DE PRELEVEMENT

La technique de prélèvement surfacique, par essuyage ou par aspiration, sera choisie selon la nature de la surface (rugosité, porosité, perméabilité, électrostatique, etc.) et des caractéristiques physico-chimiques de la substance ciblée (nature, aspect, polarité, etc.). Pour chacune de ces deux techniques, un certain nombre de paramètres potentiellement influents sont à optimiser. Les principaux sont détaillés ci-dessous. S'il est jugé nécessaire et pertinent par rapport à une situation donnée, d'autres paramètres peuvent être étudiés et optimisés de sorte à maximiser les rendements de récupération. Les figures 2 et 3 illustrent les modes opératoires associés à ces deux techniques de prélèvement ; l'annexe 2 décrit les principales étapes opératoires de mise au point de méthodes de prélèvement surfacique.

Prélèvement par essuyage

Le prélèvement par essuyage est privilégié pour le mesurage de tous composés organiques ou inorganiques déposés sur des surfaces lisses ou peu rugueuses (typiquement $R_a < 100 \mu\text{m}$, ce qui correspond à la limite moyenne de relief perceptible par l'œil).

Deux des principaux paramètres ayant une influence sur les rendements de récupération sont la nature de la lingette et la nature du solvant d'imprégnation des lingettes [2]. Ceux-ci doivent donc faire l'objet d'une optimisation lors de la mise au point de la méthode (voir § « TAUX DE RÉCUPÉRATION KT »).

Sélection du support de collecte

Le choix du support de collecte, généralement appelé *lingette de prélèvement*, est essentiellement conditionné par la nature de la surface. Tout type de support de collecte jugé adapté au prélèvement peut être utilisé : lingettes commerciales pré-imprégnées ou non, tampons de coton, compresse de coton, filtre papier, ou tout autre matériau initialement vierge du composé prélevé.

Dans le cas de surfaces légèrement à moyennement rugueuses ($R_a \approx 100 \mu\text{m}$), l'utilisation de supports fragiles tels que des filtres papier, ou des tampons de coton par exemple sont à proscrire. En effet, le caractère abrasif de la surface peut avoir tendance à endommager voire à émietter ou déchiqueter le support, ce qui a pour conséquence de réduire le taux de récupération. Dans ces cas de figure, des supports plus résistants tels que des compresses de coton tissé ou des lingettes commerciales (Ghost wipes®, Anios Pro'wipes®, etc.) sont à privilégier.

Sélection du solvant ou de la solution d'imprégnation du support de collecte

D'une manière générale, l'imprégnation de la lingette de prélèvement par un liquide approprié augmente le taux de récupération, par simple effet d'adhérence ou de solubilisation.

Cas des composés inorganiques :

Certaines lingettes commerciales couramment utilisées pour le prélèvement de particules métalliques, telles que les Ghost wipes® ou les lingettes Anios Pro'wipes Aqua®, sont pré-imprégnées.

D'autres types de lingettes d'essuyage moins spécifiques au prélèvement surfacique (compresses stériles en coton, filtres papier, etc.) peuvent être imprégnés par l'opérateur à l'aide d'une solution aqueuse dépourvue du (des) composé(s) ciblé(s)

Pour la plupart des composés inorganiques, l'eau utilisée comme liquide d'imprégnation est souvent efficace pour obtenir des taux de récupération satisfaisants. Pour certaines applications il est possible d'ajouter un solvant (par exemple, quelques pourcents d'isopropanol) ou d'adapter le pH de la solution d'imprégnation.

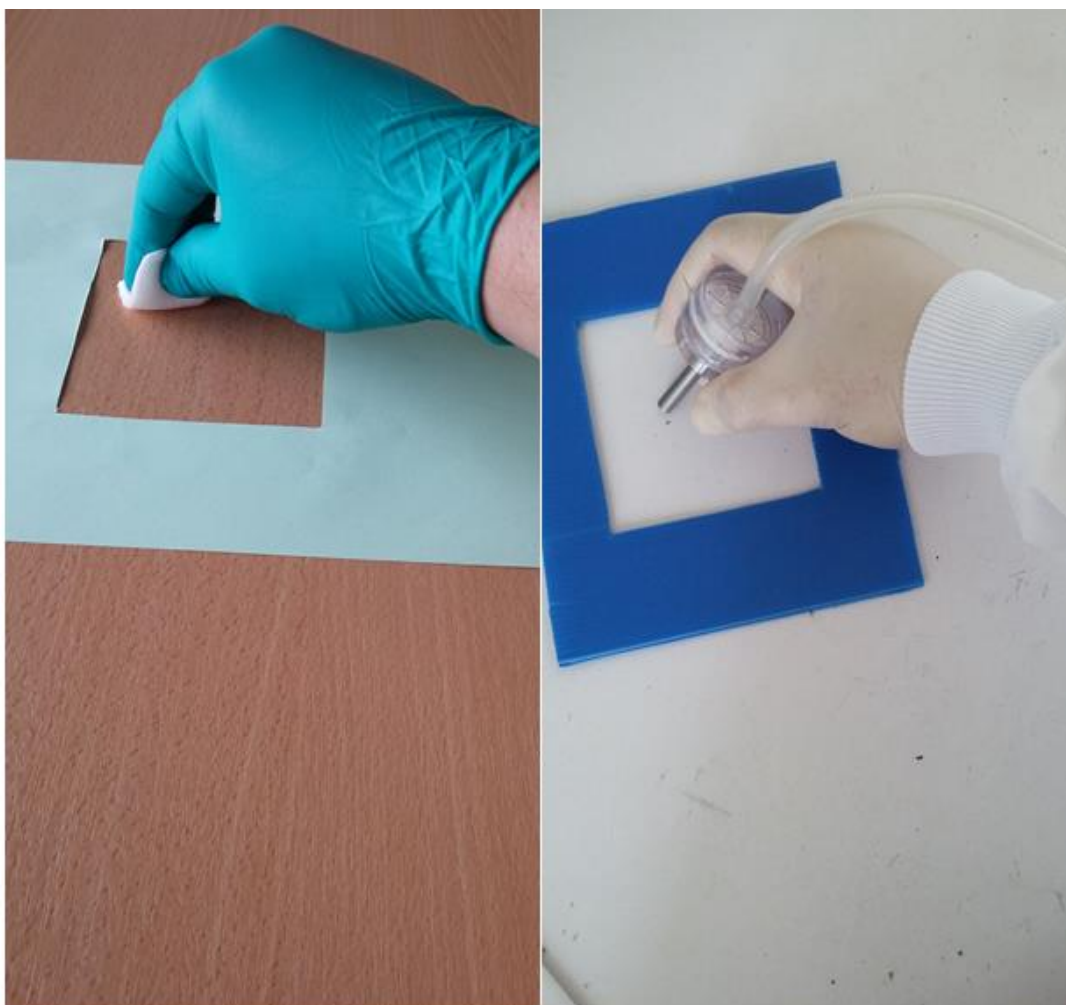


Figure 2 : Techniques de prélèvement surfacique par essuyage et par aspiration. Crédit photo INRS/ Esteve.

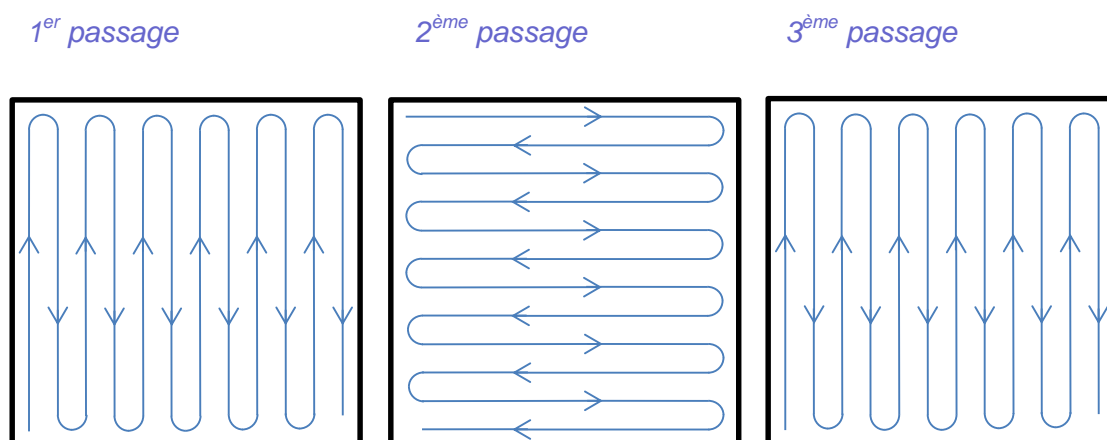


Figure 3 : Schéma de principe des prélèvements surfaciques (le troisième passage effectué pour le prélèvement par essuyage peut être remplacé par l'essuyage du pourtour intérieur du gabarit. Voir Annexe 2)

Cas des composés organiques :

Le liquide d'imprégnation des lingettes est généralement un solvant organique (ou un mélange de solvants ou un mélange solvant/eau). Ce solvant d'imprégnation est déterminé en fonction de la polarité des composés organiques prélevés et de leur solubilité dans celui-ci. Ainsi, pour des composés polaires, un liquide d'imprégnation polaire est privilégié, et inversement. Certaines lingettes commerciales sont pré-imprégnées de solvant organique (isopropyl alcohol, didecylidiméthylammonium chloride, etc.).

Plusieurs solvants peuvent être testés simultanément afin d'identifier celui conduisant au meilleur rendement de récupération.

Prélèvement par aspiration

Le prélèvement par aspiration est privilégié pour le mesurage de composés particuliers solides organiques ou inorganiques. Cette technique est particulièrement adaptée dans le cas de surfaces à micro- et/ou macro-relief marqué ($R_a > 100 \mu\text{m}$), telles que des surfaces de rugosité importante, de porosité et/ou perméabilité élevées, mais aussi des matériaux textiles de type tissu ou moquette.

Certains paramètres, tels que la durée du prélèvement et le diamètre de la canule, ont une influence négligeable [2]. Toutefois, afin de simplifier le mode opératoire une durée totale de prélèvement d'une minute en deux passages perpendiculaires et un diamètre de canule de 6 mm sont proposés par défaut (voir mode opératoire en annexe 2).

Les principaux paramètres ayant une influence sur les rendements de récupération sont la nature du support de collecte, le débit de prélèvement et la quantité de polluant (ou niveau de charge). Ceux-ci doivent donc faire l'objet d'une optimisation lors de la mise au point de la méthode (voir § « TAUX DE RÉCUPÉRATION KT »).

Sélection du support de collecte

Typiquement, le prélèvement se fait sur cassette fermée simple étage généralement de diamètre 37 mm équipée d'un filtre ou d'une membrane. Ce dispositif, positionné en amont d'une pompe individuelle de prélèvement, est pourvu d'un orifice de 4 mm.

Le support de collecte est choisi selon la nature des particules prélevées, en particulier leur granulométrie si elle est connue ou estimée, et doit présenter une porosité inférieure ou égale au diamètre de celles-ci. En l'absence d'indications précises dans la littérature, plusieurs supports de collecte peuvent être testés simultanément.

Les particules collectées sur ce support, mais aussi éventuellement adsorbées sur la paroi interne de la cassette constituent l'échantillon qui sera ensuite analysé en vue de déterminer la quantité de polluant par une méthode d'analyse adaptée.

La recherche bibliographique, les méthodes de référence existantes dans le domaine des prélèvements atmosphériques, la connaissance des propriétés physico-chimiques de la substance ciblée et l'expérience du laboratoire peuvent permettre d'identifier un support de collecte potentiellement adapté au prélèvement :

- ◆ un filtre ou une membrane spécifique ;
- ◆ un support imprégné ;
- ◆ du charbon actif, ou tout autre support spécifique.

Débit de prélèvement préconisé

Ce paramètre essentiel à l'efficacité du prélèvement doit impérativement faire l'objet d'une optimisation (voir § « CONSERVATION APRÈS PRÉLÈVEMENT »). A titre informatif, un débit d'aspiration de 2,5 L/min est parfois proposé par défaut dans la littérature [3]. Cependant, en fonction de la granulométrie et de la densité des particules, cette valeur de débit peut s'avérer insuffisante et conduire à de faibles taux de récupération. L'augmentation de la valeur du débit de prélèvement peut conduire à une augmentation des rendements de récupération [2].

D'une manière générale, la méthodologie proposée dans le présent document préconise d'augmenter le débit de prélèvement lorsque la granulométrie et/ou la densité des particules et/ou lorsque la rugosité de la surface (bois poreux, béton, surface textile, etc.) augmentent. Il est recommandé de tester plusieurs débits de prélèvement de façon croissante. Lorsque le taux de récupération correspondant au dernier débit testé est similaire au débit inférieur précédemment testé, ce dernier peut être considéré comme le débit de prélèvement optimal conduisant au taux de récupération maximal. Dans le cas de supports de prélèvement ayant une capacité de piégeage limitée tels que des filtres imprégnés de réactif il conviendra de vérifier que les conditions retenues n'entraînent pas un dépassement de celle-ci.

Note 1 : 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, doivent satisfaire aux dispositions de la norme NF EN ISO 13137:2013 [4]. 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 méthode MétroPol publiée.

Note 2 : En cas d'impossibilité de réaliser un prélèvement par aspiration, ou dans des conditions conduisant à des rendements de récupération quasi-nuls (cas d'atmosphères saturées en humidité ou chargées en substances organiques grasses tels que des fluides de coupe, conduisant à une forte adhérence des particules sur les surfaces) le prélèvement par essuyage est à privilégier. Cependant, dans le cas de surfaces rugueuses, un prélèvement par essuyage conduit le plus souvent à un taux de récupération < 100 %. La mise au point permettra alors de déterminer le taux de récupération maximal et d'appliquer une correction aux résultats pour extrapoler aux teneurs réelles.

SELECTION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE

Sélection des outils analytiques

La recherche bibliographique (méthodes MétroPol de prélèvement dans l'air, normes, etc.), la connaissance des propriétés physico-chimiques de la substance à analyser ainsi que l'expérience du laboratoire permettent de guider et de définir l'instrument de mesure et les conditions d'analyse les plus adaptés.

Stratégie de traitement des supports de collecte

Comme pour le choix des outils analytiques, il est possible de se référer à la méthode MétroPol de prélèvement du composé dans l'air, ou toute autre norme faisant référence (AFNOR, ISO, etc.) pour déterminer les conditions de traitement des supports de collecte.

Composés inorganiques

Selon la nature du composé celui-ci est simplement dissout dans de l'eau (cas des sels), éventuellement acidifiée, ou minéralisé en milieu acide (par exemple acide nitrique* pour le béryllium, chlorhydrique* pour le plomb, nitrique/fluorhydrique* pour d'autres métaux).

L'opérateur peut orienter son mode opératoire en fonction des habitudes analytiques et de critères propres au laboratoire, et/ou au matériel analytique à disposition.

A l'issue de la mise au point du protocole, à rendement égal ou proche, l'opérateur peut orienter son choix définitif de conditions opératoires de prélèvement de sorte à minimiser les étapes et la durée du protocole analytique.

Exemple.

A titre d'exemple, la nature même du support de collecte pourra influencer sur le choix du protocole de traitement de l'échantillon. Ainsi, un filtre papier sera minéralisé en quelques minutes dans de l'acide nitrique* à l'aide d'un digesteur assisté par micro-ondes alors qu'une Ghost wipe® nécessitera 48 heures de digestion dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique. L'opérateur peut donc privilégier le premier mode opératoire moins chronophage et ne nécessitant pas l'utilisation d'acide fluorhydrique* qui requiert d'importantes précautions d'utilisation.

***Note :** Du fait de l'usage quasi systématique d'acides, il est impératif de respecter scrupuleusement les protocoles de référence et les bonnes pratiques de laboratoire quant à la manipulation de ces substances [5, 6, 7, 8].

Composés organiques

Les conditions d'extraction du composé organique (nature du solvant et protocole d'extraction) sont guidées par la recherche bibliographique (méthode pour le prélèvement du composé dans l'air type MétroPol, AFNOR, ISO, etc.) et la connaissance de ses propriétés physico-chimiques.

Dans le cas des prélèvements par essuyage, une fois la lingette placée dans le flacon de stockage et/ou d'analyse, il conviendra de laisser évaporer le solvant d'imprégnation sous une sorbonne ventilée. Cette opération permettra un meilleur contrôle gravimétrique lors de la phase d'extraction.

VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE

Répétabilité analytique

Déterminer le domaine de concentrations sur lequel l'écart type de répétabilité, déterminé sur au moins 6 dosages d'une même solution, est inférieur à 5 % (ou 10 % si l'analyse comprend une étape de dérivation pré- ou post-injection).

Pour les composés inorganiques, cette répétabilité peut-être également déterminée sur au moins 6 blancs de laboratoire, dopés et analysés en calculant le coefficient de variation. Surveiller une dérive éventuelle de l'instrument et procéder au réétalonnage si nécessaire.

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.

Pour les métaux et métalloïdes, analyser 10 fois la solution de blanc d'étalonnage ou une solution de concentration proche de la limite de détection anticipée, calculer la limite de détection comme égale à 3 fois l'écart-type.

Limite de quantification analytique (LQa)

La limite de quantification analytique correspond à la plus petite quantité d'analyte quantifiable dans un prélèvement avec un niveau de confiance donné. Elle doit être déterminée sur dix supports de collecte 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, la LQi ou 10 fois le bruit de fond ou 10 fois l'écart type des blancs de laboratoire).
- ◆ Doper avec le composé ciblé (à l'aide d'une solution, d'une suspension ou d'une masse de poudre préalablement pesée) dix supports de collecte neufs de telle manière que les quantités extraites correspondent à des concentrations massiques proches de la limite anticipée.
- ◆ Effectuer le traitement et l'analyse des dix solutions obtenues.
- ◆ Calculer la masse 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 :

La limite de quantification doit être inférieure ou égale à la masse calculée de constituant à doser qui serait recueillie sur les supports de collecte.

Etude de la réponse analytique

- ◆ Préparer au moins 5 solutions de la substance dont les concentrations sont 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.

TAUX (OU RENDEMENT) DE RECUPERATION KT

Mode de dopage

L'essai doit être réalisé pour plusieurs niveaux de charge (ou concentrations surfaciques) dans la mesure du possible (voir conditions au § « TAUX DE RÉCUPÉRATION KT ») selon le protocole donné en figure 4.

Pour chaque niveau de charge, six surfaces modèles de mise au point doivent être dopées. Pour des raisons matérielles ou par choix de l'opérateur, ce nombre peut être revu à la baisse mais ne doit pas être inférieur à quatre surfaces modèles afin de conserver une puissance statistique.

Le dépôt est préférentiellement réalisé par génération d'un aérosol particulaire solide ou liquide selon la nature du composé ciblé. Cependant, ce mode de dépôt, nécessitant des installations de génération parfois complexes, peut être substitué par d'autres modes de dopage tels que le dépôt liquide à l'aide d'une solution ou d'une suspension du composé ciblé, ou le dépôt d'une poudre. Des exemples sont donnés dans les paragraphes suivants. D'autre part, des exemples de modes opératoires détaillés « étape par étape » sont proposés en annexe 2.

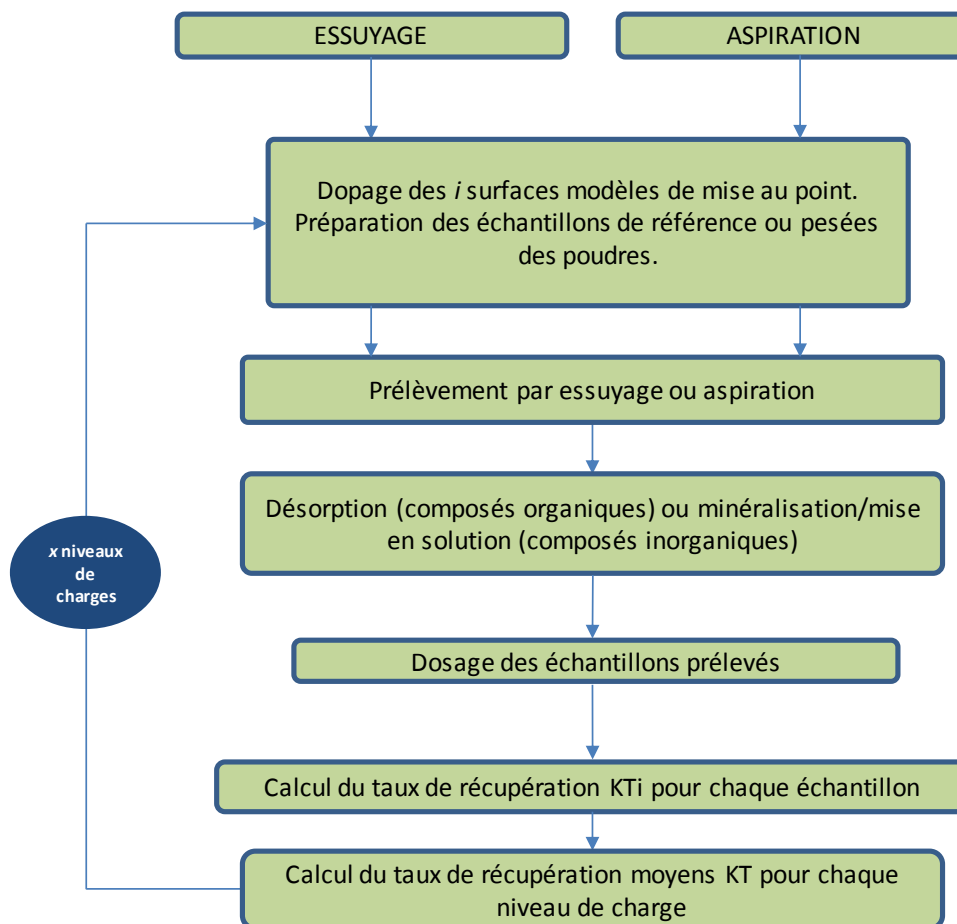


Figure 4 : Détermination du taux de récupération

Dopage à l'aide d'une solution ou d'une suspension

Ce mode de dopage est essentiellement utilisé pour les validations de méthodes de prélèvement par essuyage. En effet, ce type de prélèvement étant un procédé mécanique, le mode de dépôt de la substance n'a qu'une influence modérée sur le taux de récupération au regard des conditions de ce prélèvement : polarité du solvant d'imprégnation du support de collecte, type de support, etc.

Des solutions ou des suspensions aux concentrations adaptées aux niveaux de charges retenus doivent être fabriquées, respectivement pour les composés solubles ou insolubles. Il est nécessaire d'assurer un dépôt le plus homogène possible sur une superficie de 100 cm² matérialisée visuellement, à l'aide d'un gabarit de prélèvement par exemple. La solution ou suspension est déposée sur celle-ci à l'aide d'une micropipette de précision. Un dépôt de type « spot » centré en un endroit précis de la surface est à proscrire car il ne rendrait pas compte de l'intégralité du relief de la surface. On considère que le dopage de la surface modèle est valable si au moins 50 % de sa superficie est recouverte par le liquide. Il est conseillé de ne pas dépasser un volume de dopage de 1 mL pour éviter une propagation du liquide au-delà de la superficie délimitée de 100 cm².

Dans le cas d'un élément minéral non soluble dans l'eau, il conviendra de s'assurer préalablement de l'homogénéité de la suspension réalisée (et donc de la quantité déposée). Celle-ci pourra, par exemple, être maintenue sous agitation mécanique durant le dopage des surfaces modèles.

Après dopage des surfaces modèles, le liquide utilisé pour la constitution des solutions ou suspensions (solvant(s) organique(s) ou eau) est évaporé sous atmosphère ventilée, typiquement sous une sorbonne de laboratoire, jusqu'à obtenir un dépôt sec. Cette étape d'évaporation peut prendre de quelques secondes pour un solvant très volatil à plusieurs dizaines de minutes pour de l'eau. A ce titre, pour les composés organiques semi-volatils, on préférera dans la mesure du possible des solvants fortement volatils tels que le disulfure de carbone ou le dichlorométhane, pour accélérer cette étape d'évaporation et ainsi réduire le risque de volatilisation des composés. Le protocole de validation du prélèvement par essuyage ne pourra débuter qu'une fois les surfaces modèles dopées totalement sèches.

Dopage par dépôt d'une poudre

Pour des pollutions surfaciques de nature particulière, le prélèvement peut être effectué soit par essuyage si la surface est lisse, soit par aspiration. Or dans ce second cas de figure, le dopage ne peut pas être fait par dépôt de solution ou de suspension, car une fois le liquide évaporé, l'adhérence entre le composé et la surface est forte, ce qui empêche un prélèvement par aspiration efficace. En effet, les forces mises en œuvre ne sont pas suffisamment fortes pour décrocher l'intégralité des composés.

Un dopage par dépôt de poudre peut alors être effectué. Ces opérations de dopage, particulièrement pour les éléments toxiques, devront être effectuées à l'aide de système de génération ou de dispositifs de protection totalement confinés tels que des hottes ventilées, boîtes à gants ou toute autre installation préalablement validée pour cet usage. Quelques façons de procéder au dopage sont ici proposées :

- Idéalement, celui-ci doit être réalisé par génération contrôlée d'un aérosol solide de la substance particulière qui permet d'obtenir un dépôt homogène sur la surface et de contrôler la quantité déposée en maîtrisant les paramètres expérimentaux. Or, cette opération nécessite des installations complexes de génération d'aérosol qu'il est possible, dans certains cas, de suppléer par d'autres modes opératoires simplifiés de dépôts de poudres.
- Le dopage peut ainsi être contrôlé par gravimétrie. Une masse de poudre est pesée sur une balance de précision adaptée sur un support de pesée léger et peu adhérent. Des filtres, morceaux de papier ou morceaux de papier aluminium pourront, par exemple, être utilisés comme supports de pesée. La poudre est ensuite déposée en la « saupoudrant », si possible via un dispositif de tamisage de porosité adaptée, de façon la plus homogène possible sur la surface modèle de mise au point d'une superficie de 100 cm² matérialisée visuellement à l'aide d'un gabarit ou de marques précises. Un recouvrement sur une zone d'environ 50 % de la superficie, soit 50 cm² sera considéré satisfaisant pour le développement de la méthode de prélèvement. Après cette étape de dépôt, une nouvelle pesée du support est effectuée afin de déterminer la masse exacte déposée sur la surface modèle. Cependant, les limites de ce type de dopage résident dans les limites du contrôle gravimétrique. Peu de balances permettent une précision satisfaisante en dessous du milligramme.
- Ainsi, pour les niveaux de charge impliquant de faibles masses déposées, l'opérateur pourra déposer sur la surface modèle une masse de composé sensiblement supérieure à la masse cible théorique déterminée pour la mise au point. Le niveau de charge pouvant être significativement influent sur les taux de récupération, et par conséquent sur la performance de la méthode, la quantité déposée ne devra toutefois pas excéder plus d'un ordre de grandeur la masse initialement ciblée.

Note : Ce mode de dépôt, indispensable pour la validation de méthodes de prélèvement par aspiration, pourra être utilisé pour la mise au point d'une méthode de prélèvement par essuyage si l'utilisateur le juge pertinent, par exemple en raison de la nature plus réaliste du dépôt.

Niveaux de charge

Devant l'absence de valeurs limites réglementaires ou indicatives d'exposition professionnelle aux pollutions surfaciques pour la plupart des composés chimiques, contrairement aux méthodes de prélèvements atmosphériques, il n'est pas possible de valider les méthodes de prélèvement surfacique autour de telles valeurs seuils. Il faut donc, ici, envisager de se baser sur d'autres valeurs cibles pour le développement méthodologique.

D'autre part, la quantité de polluant par unité de surface (ou concentration surfacique) peut avoir une incidence significative quant à l'efficacité d'une méthode. Afin de déterminer la contamination surfacique réelle le plus précisément, la mise au point de la méthode de prélèvement doit donc être réalisée sur un domaine proche de la concentration surfacique attendue sur le terrain (soit C_{sc} cette concentration surfacique cible). Cette dernière peut être estimée en se basant sur la littérature en lien avec l'activité considérée, sur des prélèvements semi-quantitatifs préalables effectués lors d'une visite préliminaire, sur l'historique des prélèvements précédemment réalisés ou sur une estimation théorique de la pollution présente.

Si, pour une situation professionnelle donnée, aucun élément objectif ne permet d'évaluer une concentration surfacique cible, un modèle simplifié d'estimation est proposé dans le cadre de ce protocole de validation de méthodes. La notion de concentration surfacique (en mg/m^2) obtenue après une durée de huit heures, notée C_{s8h} , est alors définie comme suit :

$$C_{s8h} = VLEP8h \times 28800 \times V_s$$

Soit, sur une **superficie de 100 cm²**, une quantité déposée q_{8h} :

$$q_{8h} = C_{s8h}/100 = (VLEP8h \times 28800 \times V_s)/100 = VLEP8h \times 288 \times V_s$$

Avec

VLEP8h	Valeur limite d'exposition professionnelle dans l'air (mg/m^3) ;
V_s	Vitesse de sédimentation (m/s) ;
28800	Facteur de conversion des unités de durée (heure à seconde) ;
100	Facteur de conversion des superficies (m^2 à 100 cm^2).

Cette quantité théorique est calculée sur la base de la valeur limite d'exposition professionnelle dans l'air (VLEP8h) de l'aérosol prélevé, ainsi que de sa vitesse de sédimentation (estimable d'après les diamètres des particules grâce à des abaques [9, 10, 11]). Cette grandeur purement indicative donne uniquement un ordre de grandeur d'une quantité (ou niveau de charge) réaliste potentiellement présente sur 100 cm^2 d'une surface de travail. Cette grandeur n'a pas de signification toxicologique, mais est simplement un repère métrologique visant à mettre au point une méthode de prélèvement surfacique la plus précise et adaptée à une situation professionnelle donnée. Le détail du calcul de cette valeur métrologique indicative est donné en annexe 3.

Plusieurs niveaux de charge « standards » sont ici proposés aux utilisateurs. Ceux-ci sont libres d'adapter ces bornes de travail à la situation professionnelle rencontrée ou en fonction de leurs critères d'exigence sur les performances du protocole de prélèvement.

A minima, le protocole devra être validé sur un niveau de charge le plus proche possible de la quantité

cible q_c . Cependant, il est préférable d'effectuer la mise au point de la méthode pour plusieurs niveaux de charge encadrant cette valeur cible afin notamment de prendre en compte une marge de confiance estimée suffisante et intégrant la variabilité spatiale et temporelle possible de la pollution. L'opérateur doit avoir conscience que le fait de développer la méthode sur une gamme de concentration surfacique réduite peut entraîner un biais des résultats. En effet, si la concentration surfacique réelle s'avère être en dehors de la gamme de concentration de la méthode développée, celle-ci peut être significativement moins efficace, autrement dit peut présenter des taux de récupération inférieurs aux taux validés lors de la mise au point. L'interprétation des résultats sera alors plus compliquée et moins sûre. Dans ce cas de figure, un complément de mise au point analytique *a posteriori* sur une gamme de concentrations élargie sera nécessaire pour lever toute ambiguïté d'interprétation.

D'une manière générale, les niveaux de charge sont définis par :

$$q_d/A_1, q_d/A_2, q_c, B_1q_c \text{ et } B_2q_c ;$$

A_1 , A_2 , B_1 et B_2 restant ajustables en fonction de la situation professionnelle, des contraintes matérielles et techniques et des exigences du laboratoire ou de l'opérateur.

Sans indication précise sur le niveau de contamination du site professionnel concerné, il est recommandé de réaliser une mise au point de méthode centrée sur $q_c = q_8h$, encadrée d'autres valeurs. La prise en compte de cinq niveaux de charges au maximum semble pertinente pour valider de manière robuste une méthode de prélèvement.

Ainsi, les niveaux de charge sont définis par :

$$q_8h/A_1, q_8h/A_2, q_8h, B_1q_8h \text{ et } B_2q_8h ;$$

Ces niveaux de validation peuvent, par exemple, être égales à :

$$q_8h/100, q_8h/10, q_8h, 10q_8h \text{ et } 100q_8h$$

$$\text{Avec } A_1 = B_2 = 100 \text{ et } A_2 = B_1 = 10 ;$$

ou

$$q_8h/10, q_8h \text{ et } 10q_8h$$

$$\text{Avec } A_1 = B_2 = A_2 = B_1 = 10 ;$$

Note : Si la borne inférieure est incompatible avec la limite de détection analytique, cette borne peut être relevée et remplacée par 10LQa, par exemple.

Les niveaux de charges testés et leur nombre restent adaptables par l'opérateur ou le laboratoire en charge de la mise au point de la méthode. Ces choix dépendent notamment des contraintes matérielles et techniques et de l'analyse de la situation professionnelle concernée. Ainsi, pour des situations de travail jugées peu à modérément exposantes (d'après des évaluations antérieures ou d'après des prélèvements exploratoires semi-quantitatifs lors d'une pré-visite, par exemple), les bornes de validation hautes pourront être abaissées, voire supprimées. Dans un tel cas de figure, la validation de la méthode peut, à titre d'exemple, être réduite à :

$$q_d/A_1, q_d/A_2, q_c ;$$

Note : Si la borne inférieure est incompatible avec la limite de détection analytique, cette borne peut être relevée et remplacée par 10LQa, par exemple.

A l'inverse, pour des atmosphères professionnelles évaluées très exposantes (d'après des évaluations antérieures ou d'après des prélèvements exploratoires semi-quantitatifs de type screening lors d'une pré-visite, par exemple), les bornes de validation basses pourront être relevées, voire supprimées. Dans un tel cas de figure, la validation de la méthode peut, à titre d'exemple, être réduite à :

$$q_c, B_1q_c \text{ et } B_2q_c ;$$

Calcul des taux de récupération

Détermination des valeurs de référence pour le calcul des taux de récupération

Le calcul des rendements de récupération servant à évaluer l'efficacité de la méthode de prélèvement surfacique est basé sur la comparaison entre la quantité de polluant récupérée par le prélèvement, notée q_T , et une quantité de référence initialement déposée, notée q . Un mode opératoire est ici proposé aux utilisateurs pour déterminer la quantité de référence :

Cas du dopage par dépôt de solution (ou de suspension) :

Pour chaque niveau de charge x , la même quantité de solution ou suspension que celle mises sur les surfaces modèles de mise au point lors du dopage est placée dans un flacon vide et vierge du composé ciblé. L'opération est effectuée à trois reprises, à l'aide du même matériel, selon le mode opératoire suivant :

- ◆ avant le dopage de la première des i surfaces modèles de mise au point ;
- ◆ après le dopage de la surface modèle $i/2$ (par exemple, après le dopage de la 3^{ème} surface modèle si la validation est répétée sur 6 surfaces modèles) ;
- ◆ et après le dopage de la surface modèle i (par exemple, après le dopage de la 6^{ème} surface modèle si la validation est répétée sur 6 surfaces modèles).

Ces trois échantillons, dits de référence, seront ensuite évaporés à sec sous atmosphère ventilée selon un protocole jugé adapté à la nature du liquide.

Ces échantillons de référence sont ensuite analysés selon le protocole d'analyse retenu (voir § « SELECTION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE »), et la moyenne des quantités déterminées représente la valeur de référence q_x déposée par surface modèle de 100 cm²). Cette valeur moyenne sert au calcul des taux de récupération selon la formule donnée au § « TAUX DE RECUPERATION KT ».

Cas du dopage par dépôt de poudre à l'aide d'un banc de génération d'aérosol :

Si le dopage des surfaces modèles est réalisé dans un dispositif dynamique de génération d'aérosol, alors il convient de positionner plusieurs supports de dimension contrôlée. Ces supports peuvent être des filtres ou tout autre matériau ne contenant pas le composé initialement. Le support doit également permettre une récupération totale du composé après dopage à l'aide du protocole de traitement analytique. Idéalement, il convient de positionner trois supports dans l'enceinte de dopage pour une meilleure significativité statistique (et impérativement pas moins de deux supports).

Ces échantillons de référence sont ensuite analysés selon le protocole d'analyse retenu (voir § « SELECTION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE »), et la moyenne des quantités déterminées représente la valeur de référence q_x déposée par surface modèle de 100 cm²). Cette valeur moyenne sert au calcul des taux de récupération selon la formule donnée au § « TAUX DE RECUPERATION KT ».

Cas du dopage par dépôt de poudre manuel :

Si le dopage est effectué de façon manuelle à l'aide d'une balance, selon un des modes opératoires proposés au § « TAUX DE RECUPERATION KT », les taux de récupération sont directement calculés relativement aux masses q_i déterminées par gravimétrie lors du dopage des surfaces modèles. Des analyses du composé particulaire déposé peuvent être effectuées parallèlement afin de contrôler le bon accord entre les quantités pesées et les quantités déterminées analytiquement. Des masses de poudre équivalentes à celles déposées sur les surfaces modèles sont placées dans des flacons adaptés puis analysées selon le protocole analytique retenu (voir § « SELECTION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE » et « VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE »).

Calcul du taux de récupération

Pour chacun des x niveaux de charge (x typiquement compris entre 1 et 5 ; voir § « TAUX DE RECUPERATION KT »), il convient de calculer :

- ◆ le rendement (ou taux) de récupération KT_i (%) de chaque réplicat ($i = 6$ par défaut, voir « § TAUX DE RECUPERATION KT ») selon la formule suivante :

$$KT_i = (q_{Ti} / q_x) \times 100 ;$$

puis le rendement de récupération moyen KT sur les i réplicats.

- ◆ l'écart-type sur les i valeurs KT_i ;
- ◆ le coefficient de variation CV sur les i valeurs KT_i (%).

Pour le traitement des résultats et l'interprétation des données obtenues, plusieurs cas de figure peuvent se présenter en fonction des rendements de récupération obtenus :

- ◆ Si $KT > 90$ % pour chaque niveau de charge (avec $CV \leq 10\%$) la récupération est considérée comme complète. Aucune correction sur le calcul des concentrations ne sera alors nécessaire lorsque la méthode sera mise en œuvre pour la réalisation des prélèvements.
- ◆ Si $KT < 90$ %, il est recommandé de procéder selon le schéma global de la Figure 1, et d'effectuer l'essai à nouveau avec de nouvelles conditions expérimentales (autre support de collecte, autre solvant, autre débit et/ou durée d'aspiration, par exemple).
- ◆ Si $KT > 90$ % est finalement impossible à obtenir, une correction devra être effectuée sur les résultats d'analyse des prélèvements réalisés en milieu professionnel. Le facteur correctif multiplicatif sera alors inversement proportionnel au taux de récupération déterminé :

$$qT_{\text{corrigée}} = qT \times (100 / KT)$$

Avec

qT , la masse obtenue par analyse pour le prélèvement sur la surface professionnelle ;

$qT_{\text{corrigée}}$, la masse corrigée présente sur la surface professionnelle ;

KT , le rendement de récupération déterminé en laboratoire pour la méthode mise au point.

Ainsi, pour un rendement de récupération maximal obtenu en laboratoire de 70 %, les résultats qT des prélèvements terrain devront être corrigés selon :

$$qT_{\text{corrigée}} = qT \times (100 / 0,70)$$

- ◆ Si les coefficients de récupération diffèrent significativement selon les différents niveaux de charge étudiés en laboratoire, le traitement des résultats des prélèvements terrain pourra être adapté *a posteriori* aux quantités présentes sur les échantillons. Ainsi, si un prélèvement terrain présente une quantité du même ordre de grandeur qu'un niveau de charge (nc_1) étudié en laboratoire ayant montré un rendement de récupération $KT_{nc1} > 90 \%$, alors aucune correction ne sera apportée. Si un autre prélèvement présentant une quantité de l'ordre de grandeur d'un autre niveau de charge (nc_2) ayant conduit à un rendement de récupération $KT_{nc2} < 90 \%$, alors le résultat de ce prélèvement terrain devra être corrigé selon :

$$qT_{\text{corrigé}} = qT \times (100 / KT_{nc2})$$

CONSERVATION APRES PRELEVEMENT

Cet essai permet de vérifier l'absence de perte significative de substance lorsque les dispositifs de prélèvement ne sont pas analysés immédiatement après le prélèvement. Un essai complet de conservation doit être réalisé pour au moins un niveau de charge déterminé selon les critères donnés au § « TAUX DE RECUPERATION KT ». Par défaut, ce niveau de charge peut être la quantité $q8h$ (voir § « TAUX DE RECUPERATION KT »). Les conditions de stockage testées en première intention telles que la température, le contenant des supports de prélèvements par exemple, peuvent être déterminées par une étude bibliographique, sur critères physico-chimiques du composé ou en se basant sur les connaissances du laboratoire. Le protocole de vérification de la conservation des échantillons est donné en Figure 5.

Le rendement de conservation (KC) est déterminé à partir de la quantité de substance dosée à $t_0 + n$ jours, rapportée à la quantité de substance calculée pour t_0 .

La stabilité vis-à-vis de la conservation est généralement validée sur deux durées. Pour les composés organiques, ces durées sont généralement $t_1 = 7$ jours et $t_2 = 21$ jours. Les composés inorganiques présentent des durées de conservation souvent supérieures. Dans des cas particuliers justifiés, tels que pour des prélèvements de composés fortement réactifs, ou pour des délais d'analyses élevés, la conservation pourra être évaluée sur des durées plus courtes ou, au contraire plus importantes. Dans tous les cas, les durées de conservation doivent être adaptées aux conditions spécifiques de l'intervention, au composé ciblé et aux exigences du laboratoire.

La conservation est généralement jugée satisfaisante lorsque KC est supérieur à 90 %.

Mode de dopage des supports de prélèvement

Les modes opératoires pour le dopage sont identiques à ceux présentés au § « TAUX DE RECUPERATION KT ». Si le prélèvement est effectué par essuyage, idéalement, un volume équivalent de la solution d'imprégnation de la lingette (généralement 1 mL) doit être ajouté sur le support de prélèvement, puis évaporé à sec sous atmosphère ventilée selon un protocole jugé adapté à la nature du liquide.

Cet essai de conservation doit être réalisé sur au moins trois échantillons par durée de conservation testée, soit neuf échantillons pour deux durées de conservation testées en incluant les trois échantillons t_0 analysés dans les 24h. Ces derniers servent de référence pour le calcul des rendements de conservation (voir paragraphe suivant).

Désorption et analyse des échantillons dopés

Pour vérifier la quantité de substance présente dans les échantillons, trois d'entre eux sont analysés moins de 24 heures après le dopage (t_0) selon les critères analytiques définis aux § « SELECTION DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE » et « VALIDATION DE LA METHODE D'ANALYSE ».

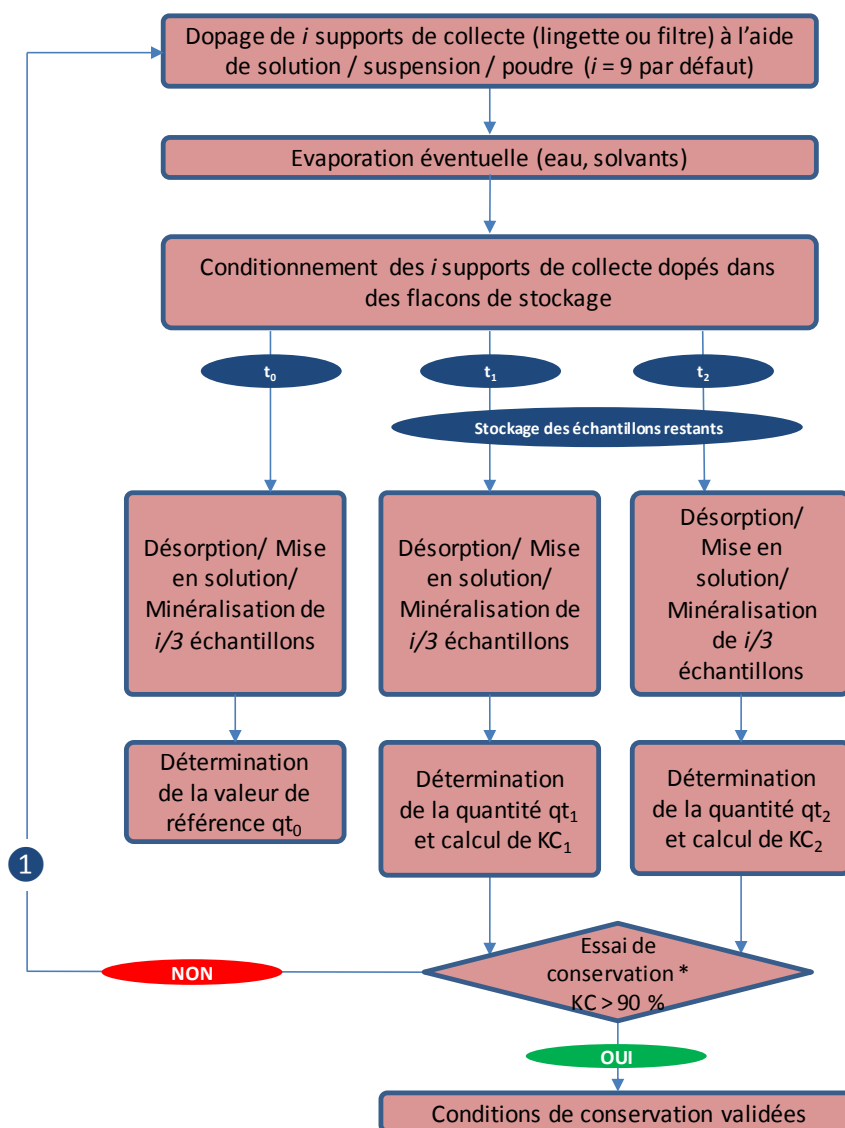


Figure 5 : Essais de conservation (* se reporter au § « CONSERVATION APRES PRELEVEMENT » si un taux de conservation minimal de 90 % ne peut être atteint).
L'étape ① nécessite des modifications de conditions de conservation.

Pour chaque durée de conservation testée, il convient de calculer le rendement de conservation KC_n selon :

$$KC_n = (qt_n / qt_0) \times 100 \text{ (en \%)}$$

Avec qt_n = quantité de substance dosée à $t_0 + n$ jours,

qt_0 = quantité de substance dosée pour t_0

Si $KC_n > 90 \%$ pour toutes les durées de conservation testées, le mode de stockage après prélèvement est considéré comme validé.

Si $KC_n < 90 \%$ pour tout ou partie des durées de conservation testées, il convient de réitérer le protocole de validation de conservation en utilisant d'autres conditions de stockage. Celles-ci peuvent être la température de conservation, la durée de conservation, le support de collecte, le contenant, etc.

Si, après avoir testé plusieurs conditions de conservation, il s'avère impossible d'obtenir un rendement de conservation > 90 % pour toutes les durées de conservation, alors la durée maximale de conservation est la plus grande durée pour laquelle $KC_n > 90 \%$.

Note : pour l'évaluation de la conservation, les échantillons décrits précédemment peuvent être remplacés par des échantillons prélevés sur surfaces modèles dopées ; dans ce cas, le résultat obtenu doit être corrigé car il intègre l'efficacité de la méthode de prélèvement.

DOMAINE D'APPLICATION DE LA METHODE

Lorsque les résultats obtenus pour les essais précédents sont jugés conformes aux exigences du laboratoire (idéalement : $KT > 90 \%$ et $KC > 90 \%$), la méthode est validée pour l'application visée par le prélèvement (composé ciblé, surface concernée, type d'industrie, type de procédé industriel, etc.)

Compte tenu du peu de valeurs limites indicatives ou réglementaires dans le domaine des prélèvements surfaciques, le domaine d'application de la méthode pourra être établi en fonction de la gamme des concentrations choisies pour les tests de validation, et pourra alors être relié à la quantité q_{8h} .

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 à la superficie du prélèvement (variation entre les gabarits utilisés), au débit d'aspiration, 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 l'instrument d'analyse, à la variabilité de la méthode et à l'étalonnage.

RAPPORT DE MISE AU POINT

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

- ◆ Le type d'activité lié au prélèvement effectué,
- ◆ des indications sur les habitudes, pratiques ou obligations de nettoyage des surfaces professionnelles concernées par ces prélèvements,
- ◆ une référence aux valeurs limites réglementaires (VLEP-8h et/ou VLCT) si des extrapolations de charges de polluants sont faites pour le calcul des quantités ciblées, Q_c pour le dopage des surfaces modèles de mise au point, notamment si $q_c = q_{8h}$.
- ◆ 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 dans le cas de prélèvements par aspiration,
- ◆ toutes les données de validation obtenues dans les essais précédemment décrits, notamment les niveaux de charge, les matériaux et matériels utilisés, ainsi que toutes les conditions nécessaires à la bonne compréhension et au suivi du mode opératoire mis en œuvre.

Pourront être également fournis :

- ◆ des informations sur les supports de collecte déconseillés,
- ◆ des informations sur les conditions opératoires déconseillées,
- ◆ 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 X46-032 (2008). Diagnostic plomb -Méthodologie de mesure du plomb dans les poussières au sol.
- [2] Etude INRS EL2014-017. Elaboration de la méthodologie de l'évaluation des contaminations de surface : aspects métrologiques et transfert par contact (W. Esteve).
- [3] ASTM D 7144-05a. Standard Practice for Collection of Surface Dust by Micro-vacuum Sampling for Subsequent Metals Determination (2016).
- [4] NF EN ISO 13137:2013. Atmosphères des lieux de travail – Pompes de prélèvement individuel des agents chimiques – Exigences et méthodes d'essai.
- [5] Travailler avec les produits chimiques. Pensez prévention des risques ! Edition INRS, ED 6150 (2017). (www.inrs.fr)
- [6] Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie. Prévention des risques. Hygiène et Sécurité du Travail. N°178 (2000).
- [7] Acide nitrique. Base de données Fiches Toxicologiques INRS. Fiche n°9 (2011). (www.inrs.fr)
- [8] Acide fluorhydrique en solution aqueuse. Risques à l'utilisation en milieu professionnel et mesures de prévention. Aide-mémoire technique, Edition INRS, ED 6223 (2016). (www.inrs.fr)
- [9] Guide pratique de ventilation. Principes généraux de ventilation, Paris, Edition INRS, ED 695 (2015). (www.inrs.fr)
- [10] Guide pratique de ventilation. Emploi de matériaux pulvérulents, Paris, Edition INRS, ED 767 (2004). (www.inrs.fr)
- [11] Guide pratique Nanomatériaux. Ventilation et filtration de l'air des lieux de travail, Paris, Edition INRS, ED 6181 (2014). (www.inrs.fr)
- [12] NIOSH : Lead in Surface Wipe Samples. Method 9100. In: NIOSH Manual of Analytical Method (1996). (www.cdc.gov/niosh/nmam)
- [13] Brookhaven National Laboratory. IH75190: Surface Wipe Sampling Procedure. Upton, NY: Brookhaven National Laboratory, Safety & Health Services Division, Industrial Hygiene Group (2014).
- [14] ASTM D6480-05. Standard Test Method for Wipe Sampling of Surfaces, Indirect Preparation, and Analysis for Asbestos Structure Number Concentrations by Transmission Electron Microscopy (2010).
- [15] ASTM E 1728. Standard Practice for Collection of Settled Dust Samples Using Wipe Sampling Methods for Subsequent Lead Determination (2016).

AUTEURS

W. Esteve

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

HISTORIQUE

Version	Date	Modifications
1	Mai 2019	Création de la fiche

ANNEXE 1

EVALUATION DE LA RUGOSITE DU MATERIAU

La détermination de la rugosité de la surface réelle est effectuée sur le lieu des prélèvements en amont de la mise au point de la méthode de prélèvement. Les surfaces sur lesquelles sont effectuées les mesures doivent être préalablement nettoyées avec une lingette humide et débarrassées de tous corps externes susceptibles de fausser les résultats.

Rugosimétrie

Dans l'idéal, l'opérateur dispose d'un rugosimètre portable (répondant à la norme NF EN ISO 3274) pour déterminer la rugosité de la surface réelle du prélèvement. Plusieurs grandeurs et plusieurs normes peuvent caractériser la rugosité d'une surface, selon l'application et le but recherché. Le paramètre le plus couramment utilisé est l'écart moyen de rugosité R_a , défini comme la moyenne arithmétique de toutes les ordonnées du profil sur une longueur de base fixée.

Le présent document préconise de réaliser plusieurs mesures à différents endroits de la surface afin de s'affranchir d'un biais dû à un micro-relief ponctuel non représentatif de la surface moyenne. Trois à cinq points de mesures distincts sont recommandés. De la même manière, plusieurs mesures de la rugosité sont préférables pour un même point afin d'éviter tout biais dû à une erreur ponctuelle de mesure, telle qu'une vibration accidentelle.

Si la surface est visiblement striée, deux séries de mesures peuvent être effectuées parallèlement puis perpendiculairement à ce macro-relief.

Si la surface présente visiblement une rugosité aléatoire et variée, il convient de multiplier les points de mesure, typiquement une dizaine, pour obtenir une caractérisation représentative.

Si la surface présente un macro-relief anormal et non représentatif du reste de la surface de prélèvement, dû à un impact par exemple, l'opérateur évitera de faire une mesure de rugosité dans la proximité immédiate de la zone en question.

Note : Le paramétrage du rugosimètre, notamment concernant la longueur de base et celle du cut-off, devra être effectué selon les préconisations du fabricant et/ou des normes ISO 4287 et ISO 4288.

Rugotest

Si l'opérateur ne dispose pas d'un rugosimètre, il peut utiliser un Rugotest (aussi appelé plaquette d'échantillons viso-tactile). Cette détermination revêt un caractère plus subjectif car elle consiste à classer une surface par comparaison visuelle et tactile avec des lames de différentes rugosités, normalisées par le passé selon les normes ISO 2632, ISO 468, puis ISO 8503. Les Rugotests les plus rencontrés sont les Rugotests de type S / G / 3.

Alternatives

En l'absence de ces outils normés, l'opérateur devra définir et classer la surface dans une classification subjective plus personnelle et/ou propre au laboratoire. Même si l'utilisation a minima d'un Rugotest normé est fortement recommandée, l'opérateur ou le laboratoire peut confectionner et se référer à un nuancier de rugosités balayant une large palette de surfaces couramment rencontrées dans les secteurs industriels et professionnels.

Le laboratoire veillera à ce que tous les opérateurs de terrain et de laboratoire se réfèrent au même nuancier.

Note : Pour les deux dernières options, si l'opérateur estime que la rugosité réelle de la surface considérée se positionne entre deux classes de rugosité, il est recommandé d'effectuer la mise au point du prélèvement sur une surface présentant la rugosité la plus importante des deux ($R_a \text{ MP} \geq R_a$), afin de maximiser les taux de récupération lors du prélèvement sur le terrain.

EVALUATION DU CARACTERE ABSORBANT DU MATERIAU

Dans le cas d'un prélèvement par essuyage, un liquide (eau ou solvant organique) est très souvent utilisé sur la lingette pour faciliter le prélèvement et augmenter le taux de récupération. Une partie des composés mis en contact de ce liquide peut en théorie se solubiliser à l'interface surface-lingette. Si le matériau est poreux et/ou perméable, une partie du liquide chargé en composés peut alors migrer à l'intérieur du matériau plutôt que vers la lingette, ce qui aura pour conséquences de diminuer le taux de récupération. Pour une interprétation rigoureuse des résultats de prélèvement obtenus, cette caractéristique de la surface doit impérativement être prise en compte lors de la mise au point du protocole de prélèvement.

Un test simple d'absorption dynamique est proposé ici pour évaluer sur le terrain cette caractéristique. A l'aide d'une pipette ou d'un compte-gouttes, l'opérateur dépose une goutte d'eau (Milli-Q par exemple) sur la surface professionnelle réelle, préalablement nettoyée.

La durée t_{abs} nécessaire à l'absorption totale de la goutte, autrement dit jusqu'à ce que l'angle de contact goutte-surface devienne nul, est ensuite chronométrée.

Si la goutte n'est pas absorbée par le matériau et que l'angle de contact reste constant après une durée jugée suffisante (typiquement 1 minute), alors le matériau est considéré comme non absorbant.

En revanche, si le matériau présente un caractère absorbant, le prélèvement par aspiration sera préféré si la nature physique du polluant l'autorise. Autrement, en cas de prélèvement par essuyage sur un matériau présentant un caractère absorbant non négligeable conduisant à des taux de récupération $< 90 \%$, un facteur correctif pourra être appliqué au résultat obtenu.

L'absorption dynamique de la surface utilisée en laboratoire pour la mise au point du protocole de prélèvement doit être déterminée dans les mêmes conditions, en particulier avec la même pipette ou compte-gouttes.

Il est recommandé d'effectuer la mise au point du prélèvement sur une surface présentant une perméabilité au moins égale à la surface réelle ciblée ($t_{\text{abs Surface MP}} \leq t_{\text{abs Surface réelle}}$), afin de maximiser les taux de récupération lors du prélèvement sur le terrain.

D'une manière générale, la mise au point doit être faite sur une surface similaire voire légèrement plus défavorable en terme de taux de récupération que la surface ciblée (rugosité et absorption supérieures : $R_a \text{ Surface MP} \geq R_a \text{ Surface réelle}$ et $t_{\text{abs Surface MP}} \leq t_{\text{abs Surface réelle}}$) afin de maximiser le taux de récupération lors des prélèvements terrain.

ANNEXE 2

MODE OPERATOIRE DE LA VALIDATION DE METHODE EN LABORATOIRE

Cas du prélèvement par essuyage

Les principales étapes méthodologiques du mode opératoire de mise au point de prélèvements par essuyage sont reportées ci-dessous :

1. Mettre des gants de laboratoire adaptés au solvant utilisé pour la préparation des solutions (ou suspensions) de dopage ;
2. Préparer les solutions (ou suspensions) de dopage aux concentrations imposées par les niveaux de charge à tester, de sorte que les quantités de composé à déposer sur la surface de référence soient contenues dans 1 mL ;
3. Déposer des quantités de 1 mL de solutions sur les surfaces de mise au point à l'aide d'une micro-pipette de précision ;
4. Laisser évaporer le solvant sous hotte ventilée ;

Note : les étapes 1- à 3- peuvent être remplacées par les étapes 2- à 6- de l'annexe 2.2 si l'utilisateur juge que le dépôt de poudre est plus pertinent pour sa mise au point de méthode ;

5. Mettre des gants de laboratoire adaptés au solvant d'imprégnation des lingettes ;
6. Déconditionner une lingette neuve de son emballage commercial ou du contenant préparé préalablement en laboratoire ;
7. Imprégner la lingette avec un volume de 1 mL du liquide d'imprégnation ;
8. Pour chaque surface de référence dopée, procéder à l'essuyage, en réalisant des « S » (essuyage en serpent) en appuyant légèrement sur la lingette du bout des doigts. La surface de contact doit être de l'ordre de 5 cm² ;
9. Replier la lingette sur elle-même ;
10. Procéder au deuxième essuyage de la surface avec le même mode opératoire, perpendiculairement au premier passage ;
11. Replier la lingette sur elle-même ;
12. Procéder au troisième essuyage de la surface avec le même mode opératoire qu'à l'étape 8 [12, 13]. Ce troisième passage peut être remplacé par l'essuyage du pourtour de la superficie de prélèvement [14, 15] ;

Note : Pour les étapes 8- à 12-, ne pas chercher à prélever le maximum de matière en intervenant ou en interférant mécaniquement sur le prélèvement (appui excessif de la lingette, multiplication du nombre de passage, etc.). Les conditions optimisées du protocole et le mode opératoire standardisé suffisent à l'efficacité du prélèvement.

13. Placer la lingette dans un contenant de stockage adapté et inerte vis-à-vis de l'intégrité du prélèvement ;
14. Stocker le prélèvement dans des conditions optimales à sa bonne conservation (voir § « CONSERVATION APRÈS PRÉLÈVEMENT ») ;
15. Reprendre à l'étape 7 pour la surface de référence suivante ;
16. Après dépôts et essuyages de toutes les surfaces modèles correspondant au premier niveau de charge testé, le cas échéant répéter les étapes 5- à 15- pour le deuxième niveau de charge ; ainsi de suite jusqu'à avoir traité tous les niveaux de charge.

Cas du prélèvement par aspiration

Les principales étapes méthodologiques du mode opératoire de mise au point de prélèvement par aspiration sont reportées ci-dessous :

1. Préparer les cassettes avec les filtres adaptés au composé particulaire prélevé. Boucher les cassettes en attente du prélèvement ;
2. Mettre des gants de laboratoire en s'étant préalablement assuré qu'ils ne contiennent pas le composé ciblé par la mise au point (ou que cela n'interfère pas de manière significative sur les résultats des prélèvements) ;
3. Préparer les poudres (ou mélange de poudres) selon l'un des modes opératoires du § « TAUX DE RECUPERATION » ;
4. Peser les masses de poudres (placées sur un support adapté) selon le mode opératoire du § « TAUX DE RECUPERATION » ;
5. Déposer la poudre sur les surfaces de mise au point selon le mode opératoire du § « TAUX DE RECUPERATION » ;
6. Peser la masse du support de poudre après dépôt pour déterminer précisément la masse déposée sur les surfaces de référence ;
Nota : Si le dépôt est effectué à l'aide d'un dispositif de génération d'aérosol, les étapes 2- à 6- sont remplacées par la récupération des plaques contaminées (ou surfaces de référence) avant de passer à l'étape 7.
7. Vérifier à l'aide d'un débitmètre adapté le débit de la pompe utilisée pour effectuer les prélèvements. Le débit ne doit pas être éloigné de plus de 5% de la valeur souhaitée ;
8. Pour chaque surface de référence dopée, prendre une cassette, retirer les bouchons, puis raccorder la cassette à la pompe à l'aide d'un tube souple de type hexacanal pour procéder au prélèvement ;
9. Positionner la canule rigide de prélèvement à l'entrée de la cassette avec un adaptateur de type tube souple. Idéalement la canule doit être accolée à l'entrée de la cassette sans espace mort ;
10. Procéder au prélèvement par allers-retours successifs de la canule à la surface de la plaque contaminée, de sorte à balayer l'intégralité de sa superficie d'un côté au côté opposé. L'opération chronométrée dure environ 1 minute ;
11. Poursuivre avec un second passage selon le même mode opératoire, perpendiculairement au premier passage ;
Nota : Pour les étapes 10- et 11-, ne pas chercher à prélever le maximum de matière en intervenant ou en interférant mécaniquement sur le prélèvement (grattage avec la canule rigide, multiplication du nombre de passage de la canule, augmentation de la durée du prélèvement, etc.). Les conditions optimisées du protocole et le mode opératoire standardisé suffisent à l'efficacité du prélèvement.
12. Récupérer la cassette et la reboucher en inversant le code couleur des bouchons ;
13. Stocker le prélèvement dans des conditions optimales à sa bonne conservation (voir § « CONSERVATION APRÈS PRÉLÈVEMENT ») ;
14. Reprendre à l'étape 7 pour la surface de référence suivante ;
15. Après dépôts et prélèvement sur toutes les plaques du premier niveau de charge testé, le cas échéant répéter les étapes 8- à 14- pour le deuxième niveau de charge ; ainsi de suite jusqu'à avoir traité tous les niveaux de charge.

ANNEXE 3

NIVEAU DE CHARGE DE REFERENCE

La quantité de polluant, ou niveau de charge, sur la surface peut avoir une incidence quant à l'efficacité d'une même méthode [2]. Pour la mise au point de la méthode de prélèvement, il convient d'optimiser les paramètres précédents autour de la quantité attendue sur le terrain. Cette dernière peut être estimée en se basant sur la littérature en lien avec l'activité considérée, sur des prélèvements semi-quantitatifs préalables effectués lors d'une visite préliminaire, sur l'historique des prélèvements précédemment réalisés.

Si le niveau de pollution réel ne peut être préalablement estimé, la présente annexe propose une estimation théorique de la quantité potentiellement présente sur une surface de travail.

En l'absence de toute information concrète et objective permettant d'évaluer une valeur cible, un modèle simplifié d'estimation des quantités potentiellement présentes sur les surfaces professionnelles est ici proposé. La notion de quantité théorique sédimentée pendant une durée de huit heures sur une superficie de 100 cm², notée q8h, est alors définie comme suit :

$$q8h \text{ (mg)} = \frac{VLEP8h \text{ (mg/m}^3\text{)} \times 28800 \text{ (s)} \times V_s \text{ (m/s)}}{100}$$

Cette quantité théorique est calculée sur la base de la valeur limite d'exposition professionnelle dans l'air (VLEP8h) de l'aérosol prélevé, ainsi que de sa vitesse de sédimentation V_s . Cette grandeur purement indicative donne uniquement un ordre de grandeur d'une quantité réaliste potentiellement présente sur une surface de travail. Cette grandeur n'a pas de signification toxicologique, mais est simplement un repère métrologique visant à mettre au point une méthode de prélèvement surfacique la plus précise et adaptée à une situation professionnelle donnée.

Des abaques permettent d'estimer cette grandeur d'après les diamètres des particules [9, 10, 11]. Ces abaques correspondent à des calculs donnés pour des particules de densité $\rho = 1 \text{ kg.m}^{-3}$. Pour des particules de densités différentes, une correction pourra alors être apportée pour estimer au plus près la vitesse de sédimentation, et par conséquent la charge de référence q8h, selon la formule suivante :

$$V_s = \frac{g \times d^2 \times (\rho_d - \rho_m)}{18 \times v}$$

Avec

V_s = vitesse de sédimentation (ou vitesse limite de chute), en m.s^{-1} ;

d = diamètre équivalent en volume de la particule, en m ;

g = accélération de la pesanteur ($g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$) ;

v = viscosité de l'air ($v = 1,8 \text{ Pa.s}$) ;

ρ_d = masse volumique (ou densité) des particules ciblées, en kg.m^{-3} ;

ρ_m = masse volumique (ou densité) de l'air ($\rho_m = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$)

Pour estimer la vitesse de sédimentation en fonction du diamètre de la particule et de sa densité, des abaques ou des calculateurs sont disponibles en ligne (sur le lien suivant : <http://www.calculatoredge.com/new/stroke.htm>, par exemple).

De manière simplifiée, pour les particules couramment rencontrées en milieu professionnel (i.e. diamètre inférieur à quelques dizaines de μm , soit une vitesse de sédimentation inférieure à quelques dizaines de $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$), une approximation de la vitesse de sédimentation ($V_{S \text{ réelle approchée}}$) peut être obtenue en corrigeant la vitesse de sédimentation donnée dans les abaques pour des particules de densité $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ($V_{S \text{ théorique abaque}}$) par la densité réelle de l'aérosol comme facteur multiplicatif correctif :

$$V_{S \text{ réelle approchée}} = V_{S \text{ théorique abaque}} \times \rho_d$$