

anses

agence nationale de sécurité sanitaire
alimentation, environnement, travail



Connaître, évaluer, protéger

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

L'hydroxyde de potassium

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Janvier 2019 - Édition scientifique

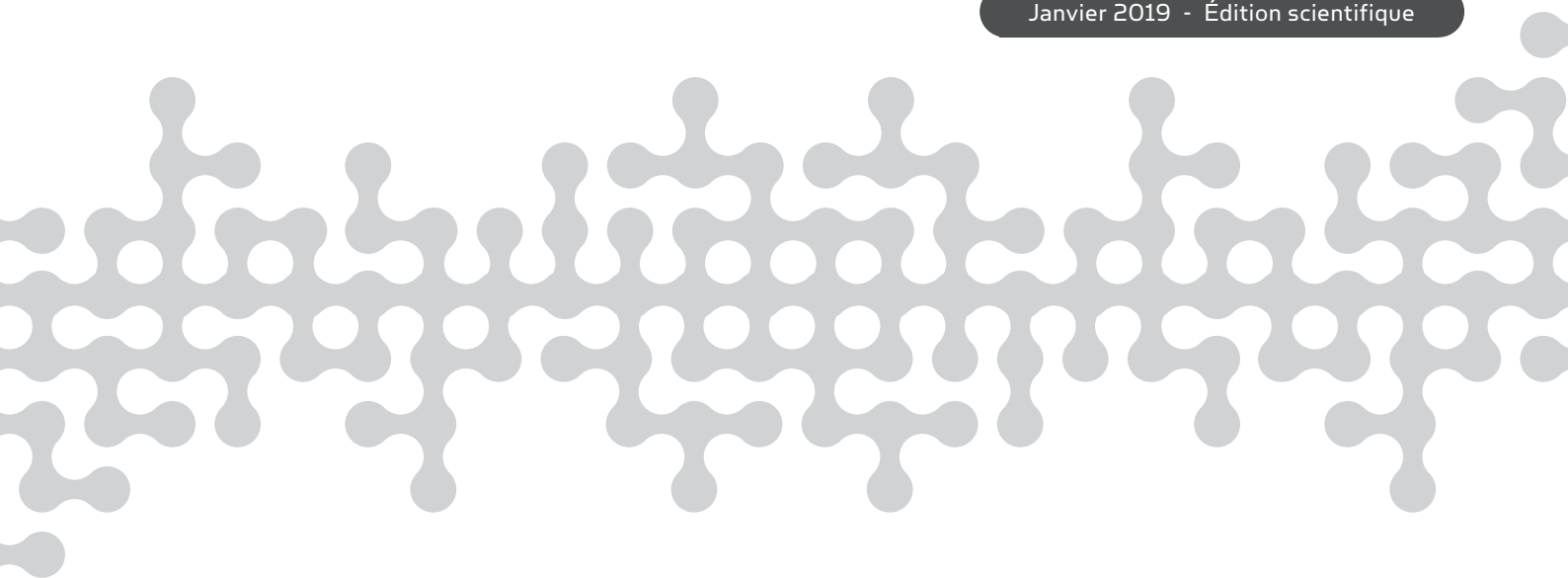


Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel

L'hydroxyde de potassium

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Janvier 2019 - Édition scientifique



Le Directeur général

Maisons-Alfort, le 7 janvier 2019

AVIS **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

relatif à la proposition de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel

Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour

la n-butylamine (CAS n°109-73-9)
la méthylamine (CAS n°74-89-5)
la triméthylamine (CAS n°75-50-3)
l'acide acétique (CAS n°64-19-7)
l'anhydride acétique (CAS n°108-24-7)
l'hydroxyde de potassium (CAS n°1310-58-3)
le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP) (CAS n°1338-23-4)
le chlorure de cyanogène (CAS n°506-77-4)
le trifluorure de bore (CAS n°7637-07-2)
le trifluorure de chlore (CAS n°7790-91-2)
le chlore (CAS n° 7782-50-5)

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

Dans un rapport de l'Anses, publié en 2010 il était recommandé d'étudier plusieurs substances disposant, en France, d'une valeur limite court terme sans valeur moyenne d'exposition (VME) pour proposer des valeurs sanitaires issues de la littérature scientifique la plus récente¹. Suite à ces recommandations, et en cohérence avec sa mission pérenne d'élaboration de valeurs de référence sanitaire en santé-travail, l'Anses s'est autosaisie et a mené les évaluations relatives à la n-butylamine, la méthylamine, la triméthylamine, l'acide acétique, l'anhydride acétique, l'hydroxyde de potassium, le peroxyde de méthyléthylcétone, le chlorure de cyanogène, le trifluorure de bore, le trifluorure de chlore et le chlore.

¹ Anses. (2010). Recommandation en vue de limiter l'importance et du nombre de pics d'exposition dans une journée (partie 2). (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, France), Fr. 36 p.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

- La n-butylamine

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 15 mg.m^{-3} (soit 5 ppm) (circulaire² de 1982).

- La méthylamine

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 12 mg.m^{-3} (soit 10 ppm) (circulaire² de 1982).

- La triméthylamine

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 25 mg.m^{-3} (soit 10 ppm) (circulaire² de 1982).

Le comité scientifique européen chargé de mener l'expertise en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (SCOEL) a recommandé en février 2017 une VLEP sur 8 heures de 2 ppm ($4,9 \text{ mg.m}^{-3}$), une valeur sur 15 minutes de 5 ppm ($12,5 \text{ mg.m}^{-3}$) sans attribution de mention « peau » ni « bruit »³.

- L'acide acétique

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 25 mg.m^{-3} (soit 10 ppm) (circulaire² de 1982). Il est à noter qu'au niveau européen, une valeur limite d'exposition professionnelle indicative de 25 mg.m^{-3} (soit 10 ppm) sur 8 heures a été fixée par la directive 2017/164/UE.

Dans un rapport de 2012⁴, le SCOEL retient l'irritation de la peau et des muqueuses comme effet critique. Il indique qu'il existe une bonne relation dose-réponse pour l'irritation sensorielle chez l'Homme (études sur volontaires) pouvant être utilisée pour recommander des VLEP.

Il estime que des effets irritants subjectifs mineurs ont été rapportés dans deux études sur volontaires exposés à 10 ppm (Ernstgard et al. 2006 et HVBG 2007, citées dans SCOEL, 2012), lesquels n'ont pas été retrouvés dans une autre étude par Van Thriel et al. (2008). L'étude de Van Thriel et al. de 2008 (citée dans SCOEL, 2012) est publiée dans une revue allemande non référencée par les bases de données scientifiques (Pubmed et Scopus par exemple).

Le SCOEL conclut qu'aucune des deux études n'a montré de modifications physiologiques liées à l'irritation à 10 ppm et propose, de ce fait, une VLEP-8h de 10 ppm (25 mg.m^{-3}) et une VLCT de 20 ppm (50 mg.m^{-3}) sur la base d'un seuil identifié pour la latéralisation à 40 ppm à partir de l'étude de Van Thriel.

- L'anhydride acétique

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 20 mg.m^{-3} (soit 5 ppm) (circulaire⁵ de 1985).

² circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail.

³ SCOEL/REC/179 Trimethylamine (February 2017), Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. European Commission. 30p

⁴ SCOEL/SUM/98 Acetic acid (June 2012), Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits. for acetic acid. European Commission. 12p

⁵ circulaire du 5 mars 1985 complétant et modifiant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail

- L'hydroxyde de potassium

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 2 mg.m⁻³ (circulaire⁶ de 1987).

- Le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 1,5 mg.m⁻³ (soit 0,2 ppm) (circulaire⁶ de 1987).

- Le chlorure de cyanogène

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 0,6 mg.m⁻³ (soit 0,3 ppm) (circulaire⁶ de 1987).

- Le trifluorure de bore

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 3 mg.m⁻³ (soit 1 ppm) (circulaire⁶ de 1987).

- Le trifluorure de chlore

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme indicative sur 15 minutes de 0,4 mg.m⁻³ (circulaire⁷ de 1983).

- Le chlore

La France dispose actuellement d'une valeur limite d'exposition court terme contraignante sur 15 minutes de 1,5 mg.m⁻³ (0,5 ppm) (décret⁸ de 2007).

Le comité scientifique européen chargé de mener l'expertise en matière de limites d'exposition professionnelle à des agents chimiques (SCOEL) a recommandé en décembre 1998 une valeur limite court terme sur 15 min de 0,5 ppm (1,5 mg.m⁻³) sans attribuer de mention « peau »⁹.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

Les expertises collectives relèvent du domaine de compétences du comité d'experts spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP) et, depuis septembre 2017, du comité d'experts spécialisés « Valeurs sanitaires de référence » (CES VSR). L'Anses a confié les travaux d'expertise aux groupes de travail « effets sanitaires », « métrologie », à des rapporteurs et à des agents de l'Anses. Les travaux ont été présentés aux CES tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques.

⁶ circulaire du 13 mai 1987 complétant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail

⁷ circulaire du 1^{er} décembre 1983 complétant l'annexe de la circulaire du 19 juillet 1982 relative aux valeurs admises pour les concentrations de certaines substances dangereuses dans l'atmosphère des lieux de travail

⁸ Décret n° 2007-1539 du 26 octobre 2007 fixant des valeurs limites d'exposition professionnelle contraignantes pour certains agents chimiques et modifiant le code du travail

⁹ SCOEL/SUM/76 (December 1998), Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits for chlorine. European Commission. 6p

Le présent avis se fonde pour les aspects scientifiques sur les rapports intitulés :

- Concernant la **n-butylamine** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la n-butylamine (CAS n°109-73-9) (mars 2016) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 03/06/2015 au 03/08/2015. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 7 mars 2016.
- Concernant la **méthylamine** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la méthylamine (CAS n°74-89-5) (mars 2016) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 12/06/2015 au 12/08/2015. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 7 mars 2016.
- Concernant la **triméthylamine** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour la triméthylamine (CAS n°75-50-3) (décembre 2015) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 21/05/2015 au 21/07/2015. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 15 décembre 2015.
- Concernant l'**acide acétique** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'acide acétique (CAS n°64-19-7) (octobre 2014) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/06/2014 au 02/09/2014. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandat 2014-2017) a adopté cette version finalisée le 14 octobre 2014.
- Concernant l'**anhydride acétique** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'anhydride acétique (CAS n° 108-24-7) (octobre 2017) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/06/2017 au 30/08/2017. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VSR a adopté cette version finalisée le 17 octobre 2017.
- Concernant l'**hydroxyde de potassium** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour l'hydroxyde de potassium (CAS n°1310-58-3) (mars 2015) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 01/10/2014 au 01/12/2014. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe du rapport d'expertise collective. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014-2017) qui a adopté cette version finalisée le 9 mars 2015.
- Concernant le **peroxyde de méthyléthylcétone** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des

effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le peroxyde de méthyléthylcétone (CAS n°1338-23-4) (mai 2016) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 21/05/2015 au 21/07/2015. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandat 2014 - 2017) a adopté cette version finalisée le 09 mai 2016.

- Concernant le **chlorure de cyanogène** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le chlorure de cyanogène (CAS n°506-77-4) (mai 2017) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 19/01/2017 au 19/03/2017. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VLEP (mandat 2014 - 2017) a adopté cette version finalisée le 15 mai 2017.
- Concernant le **trifluorure de bore** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le trifluorure de bore (CAS n°7637-07-2) (mars 2018) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 22/09/2017 au 22 /11/2017. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 8 mars 2018.
- Concernant le **trifluorure de chlore** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le trifluorure de chlore (CAS n°7790-91-2) (mars 2018) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 10/11/2017 au 10 /01/2018. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VSR qui a adopté cette version finalisée le 8 mars 2018.
- Concernant le **chlore** : « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel : évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour le chlore (CAS n°7782-50-5) (juin 2018) ». Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 30/01/2018 au 30/03/2018. Aucun commentaire n'a été reçu lors de la consultation. Le CES VSR a adopté cette version finalisée le 21 juin 2018.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES

■ Éléments de proposition pour fixer des VLEP

Pour chaque substance objet du présent avis, les tableaux n°1, 2 et 3 reprennent de façon synthétique les recommandations des CES en matière de VLEP, élaborées conformément au guide méthodologique¹⁰, à savoir :

- les VLEP recommandées sur une durée de 8 heures (VLEP-8h) ; il s'agit de la limite de la moyenne, pondérée en fonction du temps, de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de travail 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie), la VLEP-8h est censée protéger d'effets sur la santé, à moyen et long termes, les travailleurs exposés à l'agent chimique considéré régulièrement et ce, pendant la durée d'une vie de travail ;
- les VLEP recommandées sur une durée de 15 minutes (VLCT-15 min) ; il s'agit de la limite de la moyenne, pondérée en fonction du temps, de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur sur une période de référence de 15 minutes pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition ;
- les valeurs plafond ; il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme. La valeur plafond s'applique aux substances pour lesquelles le profil toxicologique montre qu'une exposition peut entraîner, de façon instantanée, un effet grave et potentiellement irréversible et qui ne peut pas être contrôlé par l'application d'une VLEP-8h ou d'une VLCT-15 min.
- l'attribution éventuelle d'une mention « peau » lorsqu'une pénétration cutanée significative a été identifiée. Cette mention indique la nécessité de prendre en compte la voie d'exposition cutanée dans l'évaluation de l'exposition et, le cas échéant, de mettre en œuvre des mesures de prévention appropriées (telles que le port de gants de protection). En effet, la pénétration cutanée des substances n'est pas prise en compte pour la détermination des niveaux de valeurs limites atmosphériques et peut donc potentiellement entraîner des effets sanitaires indépendamment du respect de ces dernières ;
- l'attribution éventuelle d'une mention « ototoxique » ou d'une mention « bruit »¹¹ signalant un risque d'atteinte auditive en cas de co-exposition au bruit et à la substance en dessous des limites d'exposition recommandées afin que les préventeurs mettent en place des mesures appropriées (collective, individuelle et médicale).

Les rapports d'expertise collective propres à chaque substance (référéncés en section 2) détaillent le profil toxicologique de la substance, les méthodes de construction des valeurs de référence proposée ainsi que l'évaluation de la pertinence des mentions « peau » et « bruit ».

¹⁰ Pour plus de détails se reporter au [document de référence pour l'élaboration de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel](#). Maisons-Alfort: Anses; 2017. 142 p.

¹¹ La mention « ototoxique » a été remplacée en 2016 par la mention « bruit » dans la mesure où c'est la dénomination mention « bruit » qui a été retenue au niveau du Scoel et qu'elle a été reprise dans la réglementation française pour le styrène.

- **Tableau n°1 : Tableau de synthèse relatif aux recommandations de VLEP-8h**

Substance	VLEP-8h recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement
Trifluorure de bore	0,2 mg.m ⁻³ (0.1ppm)	Rusch et al (1986) ¹² , nécrose de l'épithélium tubulaire rénal (étude chez le rat)	NOAEL de 6 mg.m ⁻³	FA = FA _s * FA _A * FA _H = 3 * 3 * 3 (transposition subchronique à chronique, variabilités interespèces et interindividuelle)

- **Tableau n°2 : Tableau de synthèse relatif aux recommandations de VLCT-15 min et des mentions à attribuer**

Substance	VLCT-15 min recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
n-Butylamine	6 mg.m ⁻³	Gamer et al. (2002) ¹³ , effets irritants sur la muqueuse nasale (hyperplasies de l'épithélium, métaplasies squameuses, inflammations et nécroses) (étude chez des rates gestantes)	LOAEL de 17 ppm (soit 51,8 mg.m ⁻³)	FA = FA _L * FA _H = 3 * 3 (passage LOAEL à NOAEL et variabilité interindividuelle)	Non	Non

¹² Rusch GM, Hoffman GM, McConnell RF, Rinehart WE. (1986). Inhalation toxicity studies with boron trifluoride. *Toxicol Appl Pharmacol.* 30;83(1):69-78.

¹³ Gamer AO, Hellwig J, van Ravenzwaay B. (2002). Developmental toxicity of oral n-butylamine hydrochloride and inhaled n-butylamine in rats. *Food Chem Toxicol*; 40(12): 1833-1842.

Avis de l'Anses
Saisine n° 2010-SA-0322

Substance	VLCT-15 min recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
Méthylamine	11 mg.m ⁻³	Kinney et al. (1990) ¹⁴ , nécrose de la muqueuse respiratoire (étude chez le rat)	NOAEL de 75 ppm (soit 97,1 mg.m ⁻³)	FA = FA _D * FA _H = 3 * 3 (faiblesse de la base de données et variabilité interindividuelle)	Non	Non
Triméthylamine	7 mg.m ⁻³	Kinney et al. (1990) ¹⁵ , irritation de la muqueuse nasale (étude chez le rat)	LOAEL de 75 ppm (soit 184,7 mg.m ⁻³)	FA = FA _L * FA _D * FA _H = 3 * 3 * 3 (passage LOAEL à NOAEL, faiblesse de la base de données et variabilité interindividuelle)	Non	-*
Acide acétique	20 mg.m ⁻³	Erntsgård et al (2006) ¹⁶ , irritation des muqueuses et des voies respiratoires supérieures (étude contrôlée chez l'Homme)	NOAEL de 10 ppm	NOAEL _{ajusté} de 28 ppm (soit 67,2 mg.m ⁻³) (ajusté sur 15 min selon la loi de Haber ¹⁷) FA _H = 3 (variabilité interindividuelle)	Non	-*
Anhydride acétique	20 mg.m ⁻³	Irritation des yeux et des voies respiratoires (à partir des données sur l'acide acétique faute de données pour l'anhydride)	VLCT-15 min de 20 mg.m ⁻³ recommandée pour l'acide acétique	VLCT-15min anhydride acétique = VLCT-15min acide acétique × Manhydride acétique / 2 × Macide acétique	Non	Non

¹⁴ Kinney LA, Valentine R, Chen HC, Everett RM, Kennedy GL. (1990). Inhalation toxicology of methylamine. Inhal Toxicol; 2: 29-39.

¹⁵ Kinney LA, Burgess BA, Chen HC, Kennedy GL Jr. (1990). Inhalation toxicology of trimethylamine. Inhalation toxicology; 2: 41-51.

- * la triméthylamine, l'acide acétique, l'hydroxyde de sodium n'ont pas fait l'objet d'une évaluation spécifique par le CES quant à la nécessité d'attribuer une mention "bruit"; cependant dans la mesure où les données de la littérature ne mettent pas en évidence d'effet ototoxique pour ces substances, l'attribution de la mention "bruit" ne s'avère *a priori* pas pertinente.

¹⁶ Ernstgård L, Iregren A, Sjögren B, Johanson G. Acute effects of exposure to vapours of acetic acid in humans. Toxicol Lett. 2006 165: 22-30.

¹⁷ adaptée par ten Berge (1986)

Avis de l'Anses
Saisine n° 2010-SA-0322

Substance	VLCT-15 min recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
Hydroxyde de potassium	- ¹⁸	substance irritante pour les muqueuses de la voie respiratoire	-	-	Non	-*
Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)	- ¹⁹	Substance irritante et corrosive pour la peau et les muqueuses	-	-	Non	-
Trifluorure de bore	7 mg.m ⁻³	Rusch et al. (2008) ²⁰ , irritation du tractus respiratoire supérieur (étude chez le rat)	NOAEL de 24,6 mg.m ⁻³ sur 240 min	NOAEL _{ajusté} de 62mg.m ⁻³ (ajusté sur 15 min selon la loi de Ten Berge) FA= FA _A *FA _H = 3 * 3 (variabilité interespèces et interindividuelle)	Non faute de données quantitatives	Non
Chlore	1,5 mg.m ⁻³	Shusterman et al., (1998) ²¹ , Irritation des voies aériennes supérieures, (augmentation de la résistance des voies nasales, congestion nasale) (étude contrôlée chez l'Homme)	NOAEC de 0.5 ppm (soit 1.5mg.m ⁻³)	- ²²	Non	Non

¹⁸ Pas de données pertinentes disponibles dans la littérature pour construire une VLCT-15min ; les experts indiquent que les données disponibles ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la valeur indicative de 2 mg.m⁻³ actuellement en vigueur.

¹⁹ Pas de données pertinentes disponibles dans la littérature pour construire une VLCT-15min ; les experts indiquent que les données disponibles ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la valeur indicative de 1.5 mg.m⁻³ actuellement en vigueur.

²⁰ Rusch GM, Bowden AM, Muijser H, Arts J. (2008). Respiratory irritation associated with inhalation of boron trifluoride and fluorosulfonic acid. *Inhal Toxicol.* 20(7):665-670.

²¹ Shusterman D, Murphy MA, Balmes J. Subjects with seasonal allergic rhinitis and nonrhinitic subjects react differentially to nasal provocation with chlorine gas. *Journal of Allergy and Clinical Immunology.* 1998; 101(6 Pt 1):732-740.

²² Dans la mesure où cette NOAEC provient d'une étude chez l'Homme et qu'elle est confortée par 3 autres études chez l'Homme menées sur des durées d'exposition supérieures, il n'a pas été jugé nécessaire d'appliquer de facteur d'ajustement. La valeur recommandée protège également de l'irritation oculaire.

• **Tableau n°3 : Tableau de synthèse relatif aux recommandations de valeurs plafond**

Substance	Valeur plafond recommandée	Etude-clé / Effet critique	Point de départ	Facteurs d'ajustement	Mention « peau »	Mention « bruit »
Chlorure de cyanogène	_ ²³				Non	Non
Trifluorure de chlore	0,4 mg.m ⁻³	Horn et Weir (1956) ²⁴ , rhinite ²⁵ (étude chez le chien)	LOAEL de 1,17 ppm (soit 4,49 mg.m ⁻³)	FA = FA _L * FA _H = 3 * 3 (passage LOAEL à NOAEL et variabilité interindividuelle)	Non	Non
Chlore	Valeur plafond pragmatique de 12 mg.m ⁻³ (soit 4 ppm)	-	VLCT-15 min recommandée	Facteur multiplicatif de 8 appliqué à la VLCT-15min recommandée	Non	Non

²³ En raison de la toxicité aiguë importante du chlorure de cyanogène, seule une valeur plafond, concentration atmosphérique ne devant jamais être dépassée, permettrait de protéger le travailleur d'éventuels effets graves voire irréversibles suite à de fortes expositions à court terme. Cependant, compte tenu des limites des données bibliographiques actuelles, il ne peut être proposé de valeur numérique scientifiquement fondée pour le chlorure de cyanogène.

²⁴ Horn, H.J. and R.J. Weir. 1956. Inhalation toxicology of chlorine trifluoride. II. Chronic toxicity. A.M.A. Archives Indust. Health 13:340-345.

²⁵ Les lésions induites par le ClF₃ peuvent être extrêmement graves et sont en partie attribuées aux produits générés lors de son hydrolyse (ClF, HF et Cl₂O) (NIOSH, 1978). Par conséquent, le CES a proposé de construire une valeur plafond (VP) à partir de cette étude en dépit de la grande incertitude entourant cette valeur.

■ **Éléments de proposition pour fixer une méthode de mesure**

Le CES évalue les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF EN 482 ²⁶ et de leur niveau de validation. Suite à cette évaluation, les méthodes peuvent être classées en différentes catégories :

- catégorie 1A : méthodes validées (l'ensemble des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 1B : méthodes partiellement validées (une grande majorité des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- catégorie 3 : méthodes non recommandées. Cette catégorie englobe les méthodes inadaptées pour lesquelles des critères essentiels de validation ne sont pas remplis et les méthodes non évaluables pour lesquels des critères essentiels de validation ne sont pas documentés.

Le tableau n°4 présente de façon synthétique les méthodes recommandées pour la mesure des expositions dans l'air des lieux de travail au regard des VLCT-15min recommandées.

Concernant les substances pour lesquelles une valeur plafond est recommandée, la mesure en continu de l'exposition avec résultat en temps réel est le seul type de méthode qui puisse permettre un contrôle fiable.

Des exemples de telles méthodes de mesure sont mentionnés dans le tableau n°5. Toutefois, en raison de l'absence de données de validation ou de données incomplètes ne permettant pas de statuer sur la conformité aux exigences de la norme NF EN 45544, aucune de ces méthodes ne peut être recommandée à des fins de comparaison avec les valeurs plafond.

Les méthodes basées sur un prélèvement ponctuel avec résultat instantané ou différé ne sont pas recommandées par le CES VLEP pour contrôler une valeur plafond mais peuvent permettre d'estimer rapidement la concentration ou de suivre l'exposition.

Ces deux tableaux s'appuient sur les rapports d'expertise collective spécifiques à chaque substance (répertoriés en section 2 de l'avis) qui détaillent l'évaluation des méthodes de mesure recommandées.

²⁶ NF EN 482 : Exposition sur les lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques.

- **Tableau n°4 : Tableau de synthèse des méthodes de mesure recommandées pour les VLEP-8h, VLCT-15min et le suivi des expositions court terme dans l'air des lieux de travail**

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min ²⁷		
Trifluorure de bore	-		Aucune méthode recommandée			Deux méthodes ont été recensées, évaluées et classées en catégorie 3 compte tenu l'absence de données essentielles de validation et en raison du non-respect des exigences de la norme EN 482 pour les étendues de mesure accessibles
n-Butylamine	Prélèvement sur tube contenant du gel de silice imprégné d'acide sulfurique. Désorption méthanol/eau (50/50). Neutralisation avec du KOH. Analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détection par ionisation de flamme (GC/FID)	NIOSH 2012 (1994)	-	3 (non recommandée)	2	LQ insuffisante pour mesurer le dixième de la VLCT-15min.

²⁷ Les critères de validation et de performance pour les méthodes destinées au suivi des VLCT sont définis par la norme NF EN 482 sur un intervalle de 0,5 à 2 fois la VLCT. La réglementation française impose, dans le cas de contrôle technique de la valeur limite, que la méthode de mesure permette de mesurer le dixième de la VLCT-15min (Arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles, publié au JO du 17 décembre 2009). De ce fait, lorsque la méthode ne permet pas de mesurer le dixième de la VLCT-15min, celle-ci ne peut pas être classée en catégorie 1A ni 1B à des fins de contrôle réglementaire de la VLCT-15min. Par contre, elle pourrait être classée en catégorie 1A ou 1B uniquement à des fins d'évaluation de l'exposition professionnelle.

Avis de l'Anses
Saisine n° 2010-SA-0322

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min ²⁷		
Méthylamine	Prélèvement sur tube de charbon actif traité d'acide sulfurique (précédé par un filtre en téflon) – désorption eau - Analyse par chromatographie ionique (CI) avec détecteur de conductivité.	BGIA 7853 (2005)	-	2	1B	LQ insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins avec un volume de désorption de 5 mL au lieu de 10 mL, la limite de quantification peut être adaptée.
	Prélèvement sur tube de XAD-7 imprégné de chlorure de NBD - désorption dans du tétrahydrofurane - Analyse par chromatographie liquide haute performance avec détection (HPLC) avec détection fluorescence ou lumière visible.	OSHA 40 (1982)	-		1B	-
Triméthylamine	Prélèvement sur tube XAD-7 imprégné de 10 % d'acide phosphorique - Désorption mélange méthanol / eau. Ajout d'un mélange NaOH / méthanol. Analyse par GC/FID	OSHA PV2060 (1993)	-		1B	-
	Prélèvement sur tube de charbon actif imprégné d'acide sulfurique – Désorption eau – Analyse par CI	BGIA 7853 (2005)	-	2	1B	LQ insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins avec un volume de désorption de 4 mL au lieu de 10 mL, la limite de quantification peut être adaptée

Avis de l'Anses
Saisine n° 2010-SA-0322

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min ²⁷		
Acide acétique	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Analyse par CI/ détection conductimétrique	INRS MétroPol 045 (2003) ³³	-	1B		
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre de quartz imprégné de Na ₂ CO ₃ Analyse par CI/ détection conductimétrique	INRS MétroPol 078 (2003) ³³				
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif, désorption NaOH – Analyse par CI/ détection conductimétrique	OSHA PV-2119 (2003)				
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube Florisil® - Analyse par chromatographie par exclusion ionique avec détection conductimétrique	INRS MétroPol 045 (2003) ³³	-	2	1B	LQ insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins avec une réduction du volume de désorption la limite de quantification peut être adaptée
	Prélèvement actif par pompage au travers d'un tube charbon actif. Analyse par GC/FID	NIOSH 1603 (1994)	-	2		protocole validé dans une gamme de mesure éloignée de la gamme d'intérêt
Anhydride acétique	Prélèvement par pompage au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné de 1-(2-pyridyl)pipérazine – extraction avec un mélange 2-propanol/toluène – analyse par GC/NPD	OSHA 82 (1990)	-	1B	-	

³³ la base de données MétroPol de l'INRS a été mise à jour en mai 2016 occasionnant une modification dans le référencement des protocoles MétroPol (une liste de correspondance entre les anciennes et nouvelles références des fiches MétroPol est disponible sur le site <http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).

Avis de l'Anses
Saisine n° 2010-SA-0322

Substance concernée	Méthode	Protocoles similaires	Catégorie			Commentaires
			pour contrôle technique réglementaire		pour le suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min ²⁷		
	Prélèvement par pompage au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné de veratrylamine et di-n-octyle phtalate – extraction avec un mélange 2-propanol/toluène – analyse par GC avec détecteur thermoionique azote-phosphore (NPD)	OSHA 102 (1993)	-	1B		-
Hydroxyde de potassium	Prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz - Dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique - Dosage des cations par Cl	Method DFG (E) (2001) PR NF ISO 17091 (2012) BGIA 7638 (2009)	-	2		-
Peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)	Prélèvement actif sur tube XAD-4, désorption solvant 2-propanol - Analyse par HPLC avec détection UV	OSHA 77 (1989)	-	2	1B	LO insuffisante pour atteindre le dixième de la VLCT-15min, néanmoins l'évolution technologique depuis 1989 laisse supposer que la limite de quantification peut être abaissée.
Chlore	Prélèvement actif par pompage sur cassette triple étage et membrane en argent – Désorption dans le thiosulfate de sodium et analyse par Cl	NIOSH 6011 (1994)	-	1B		-

- **Tableau n°5 : Tableau de synthèse des méthodes de mesure recensées à des fins de comparaison avec les valeurs plafond recommandées dans l'air des lieux de travail**

Substance concernée	Méthode	Appareils (listes non exhaustives)	Catégorie
Chlorure de cyanogène ²⁸	Détecteurs portables à cellule électrochimique	Quelques exemples (notamment pour la détection d'HCN) : détecteurs GSE 667 Ex [®] (KIMESSA), ALTAIR PRO [®] (MSA), X-am [®] 5000 et Pac [®] 7000 (DRAGER), ToxiPro [®] (HONEYWELL), Ibrid [™] MX6 (OLDHAM), ToxiRae II (RAE SYSTEMS), GAXT-Z-DL (BW TECHNOLOGIES)	3 (méthodes non recommandées)
	Détecteurs fixes à cellule électrochimique	Quelques exemples (notamment pour la détection d'HCN) : iTRANS.2 (OLDHAM)	
	Détecteurs portatifs à photométrie de flamme	Exemple (notamment pour la détection des azotés) : AP4C (<i>analyseur portatif de contrôle de contamination chimique</i>) (PROENGIN) ^{29 (1)}	
	Détecteurs portables à spectrométrie de mobilité d'ions	Quelques exemples (notamment pour la détection des agents cyanés) : LCD 3.2E et LCD3.3 (SMITHS DETECTION)	
	Analyseurs fixes à spectrométrie de mobilité d'ions	Exemple (notamment pour la détection des agents cyanés) : SABRE CENTURION II (SMITHS DETECTION)	
Trifluorure de chlore	Détecteur portable ou fixe - détection par cellule électrochimique	C2300-Range (RKI Japon), GD-K7D2 (RKI Japon), GD-70D (RKI Japon), MST Gas sensor 9602-7410 (Honeywell), XPS-7CF (Prism Gas Detection Pvt. Ltd.)	
Chlore ³⁰	Détecteur portable à cellule électrochimique	X-am 5000 et Pac [®] 7000 (Dräger), Gasman (Crowcon), ToxiPro [®] (Honeywell), Ibrid [™] MX6 (Oldham), ToxiRae II (Rae Systems)	
	Détecteur fixe à cellule électrochimique	Gas Point II et Signal Point (Honeywell), Plytron 7000 (Dräger [®])	
	Détecteur transportable à bande	SPM Chemcassette [®] (Honeywell)	

²⁸ La concentration à ne pas dépasser faute de données scientifiques suffisantes n'ayant pu être établie, l'évaluation des méthodes de mesure n'a pas pu être réalisée au regard d'une concentration précise mais les performances des méthodes ont été analysées selon la plage de concentration de leur domaine de validation et les données disponibles.

²⁹ (1) J-U. MULLOT, A. BOUSQUET, P. BURNAT, L'AP4C : caractéristiques d'un nouvel appareil de détection des toxiques chimiques de guerre et de certains toxiques industriels, médecine et armées, 2010, 38, 5, p459-464

³⁰ Pour le chlore, il s'agit de la recommandation d'une valeur plafond pragmatique

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

S'appuyant sur les conclusions de ses Comités d'Experts Spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » et « Valeurs sanitaires de référence », l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) recommande pour :

- **la n-butylamine**

- la fixation d'une VLCT-15min de 6 mg.m^{-3} ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée à des fins de comparaison avec la VLCT-15min faute de pouvoir recommander une méthode de mesure validée. L'Anses souligne l'existence d'une méthode de mesure indicative (catégorie 2) pour le suivi des expositions court-terme (Cf. tableau 4) ;

- **la méthylamine**

- la fixation d'une VLCT-15min de 11 mg.m^{-3} ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la méthode de mesure (classée en catégorie 1B) décrite par le protocole OSHA n°40 consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube de XAD-7 imprégné, puis une désorption avec du tétrahydrofurane puis une analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance avec un détecteur de fluorescence ou lumière visible. L'Anses souligne l'existence d'une seconde méthode, partiellement validée pour le suivi des expositions court terme mais indicative pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min (Cf. tableau 4) ;

- **la triméthylamine**

- la fixation d'une VLCT-15min de 7 mg.m^{-3} ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la méthode de mesure (classée en catégorie 1B) décrite par le protocole OSHA PV2060 consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube XAD-7 imprégné, une désorption avec un mélange méthanol/eau suivi d'un ajout d'un mélange hydroxyde de sodium/méthanol puis une analyse par chromatographie en phase gazeuse avec détecteur à ionisation de flamme. L'Anses souligne l'existence d'une seconde méthode, partiellement validée pour le suivi des expositions court terme mais indicative pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min (Cf. tableau 4) ;

- **l'acide acétique**

- la fixation d'une VLCT-15min de 20 mg.m^{-3} ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;

- trois méthodes de mesure (classées en catégorie 1B) décrites par deux protocoles Métropol de l'INRS (045 et 078³¹) et le protocole de l'OSHA PV-2119 consistant à effectuer un prélèvement actif par pompage (soit sur tube Florisil[®], filtre de quartz imprégné ou tube de charbon actif) puis une analyse par chromatographie ionique avec détection conductimétrique pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min ;

- **l'anhydride acétique**

- la fixation d'une VLCT-15min de 20 mg.m⁻³ ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- deux méthodes de mesure (classées en catégorie 1B) décrites par deux protocoles OSHA (82 et 102) consistant à effectuer un prélèvement actif par pompage au travers d'un filtre en fibres de verre imprégné, une désorption avec un mélange de 2-propanol/toluène puis une analyse par chromatographie gazeuse avec un détecteur thermoionique azote-phosphore (GC/NPD) pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min ;

- **l'hydroxyde de potassium**

- la fixation d'une VLCT-15min sans qu'aucune valeur scientifiquement fondée ne puisse être proposée et sans pouvoir confirmer ou infirmer la valeur indicative non réglementaire de 2 mg.m⁻³ actuellement en vigueur ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- en l'absence d'autres sources de potassium, la méthode indicative (catégorie 2) consistant à effectuer un prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz, une dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique puis le dosage des cations par chromatographie ionique aux fins de comparaison avec la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min non réglementaire en vigueur depuis 1987 ;

- **le peroxyde de méthyléthylcétone (ou MEKP)**

- la fixation d'une VLCT-15min sans qu'aucune valeur scientifiquement fondée ne puisse être proposée sur la base des données actuellement disponibles et sans pouvoir confirmer ou infirmer la valeur indicative non réglementaire de 1,5 mg.m⁻³ actuellement en vigueur ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la méthode décrite par le protocole OSHA-77 consistant à effectuer un prélèvement actif sur tube XAD-4, une désorption avec du 2-propanol puis une analyse par chromatographie liquide haute performance avec détection ultra-violet (HPLC/UV). Aux fins de comparaison avec la valeur de 1,5 mg.m⁻³ non réglementaire en vigueur depuis 1987, cette méthode est indicative (classement en catégorie 2) pour le contrôle réglementaire et partiellement validée (classement en catégorie 1B) pour le suivi des expositions court terme ;

³¹ la base de données MétroPol de l'INRS a été mise à jour en mai 2016 occasionnant une modification dans le référencement des protocoles MétroPol (une liste de correspondance entre les anciennes et nouvelles références des fiches MétroPol est disponible sur le site <http://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol.html>).

- **le chlorure de cyanogène**

- la fixation d'une valeur plafond au regard de la toxicité aiguë importante de cette substance sans qu'aucune valeur scientifiquement fondée ne puisse être proposée sur la base des données actuellement disponibles ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le contrôle en continu et en temps réel de la valeur plafond recommandée. L'Anses souligne toutefois l'existence de méthodes basées sur un prélèvement ponctuel avec résultat instantané ou différé pouvant permettre d'estimer rapidement la concentration ou de suivre l'exposition au chlorure de cyanogène;

- **le trifluorure de bore**

- la fixation d'une VLEP-8h de 0.2 mg.m⁻³ ;
- la fixation d'une VLCT-15min de 7 mg.m⁻³ ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le suivi et le contrôle de la VLEP-8h et de la VLCT-15 min recommandées ;

- **le trifluorure de chlore**

- la fixation d'une valeur plafond de 0,4 mg.m⁻³ ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le contrôle en continu et en temps réel de la valeur plafond recommandée ;

- **le chlore**

- la fixation d'une VLCT-15min de 1,5 mg.m⁻³ ;
- la fixation d'une valeur plafond pragmatique de 12 mg.m⁻³ ;
- de ne pas attribuer ni la mention « peau » ni la mention « bruit » ;
- la mise en œuvre de la méthode de mesure décrite dans le protocole NIOSH 6011 consistant à effectuer un prélèvement actif par pompage sur cassette triple étage et membrane en argent, suivie d'une désorption dans le thiosulfate de sodium puis une analyse par chromatographie ionique pour le contrôle réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme. Toutefois, l'absence d'interférents tels que les acides minéraux doit être vérifiée avant la mise en œuvre de cette méthode ;
- la mise au point d'une méthode de mesure pouvant être utilisée pour le contrôle en continu et en temps réel de la valeur plafond recommandée ;

Dr Roger GENET

MOTS-CLÉS

VLEP, valeurs limites, niveaux d'exposition, milieu professionnel, agents chimiques, effets sur la santé, métrologie, méthodes de mesure, lieu de travail, n-butylamine, méthylamine, triméthylamine, acide acétique, anhydride acétique, hydroxyde de potassium, peroxyde de méthyléthylcétone, chlorure de cyanogène, trifluorure de bore, trifluorure de chlore, chlore

OEL, limit values, exposure levels, occupational, chemicals, health effects, metrology, measurement methods, workplace, n-butylamine, methylamine, trimethylamine, acetic acid, acetic anhydride, potassium hydroxide, methyl ethyl ketone peroxide, 2-butanone peroxide, cyanogen chloride, boron trifluoride, chlorine trifluoride, chlorine

ANNEXE

**Éléments d'information complémentaires
pouvant être utiles aux gestionnaires des risques**

- **la n-butylamine**

La n-butylamine est produite ou importée en Europe à plus de 100 tonnes par an et est utilisée comme intermédiaire pour la production de plastifiants, de produits agrochimiques, de produits pharmaceutiques, d'agents émulsifiants, de colorants, d'agents de bronzage, également utilisé comme accélérateur de vulcanisation du caoutchouc et comme agent de durcissement pour les polymères.

- **la méthylamine**

La méthylamine est une substance très réactive, produite ou importée en Europe entre 100 à 1 000 tonnes par an. Elle est utilisée comme molécule de départ dans la synthèse de très nombreuses substances organiques contenant de l'azote. Celles-ci peuvent avoir des applications aussi diverses que l'utilisation en agrochimie, comme biocide, produits phytopharmaceutiques, additifs pour l'alimentation, traitement de surface pour les métaux, peintures, pétrochimie, caoutchouc, traitement des eaux...

- **la triméthylamine**

La triméthylamine est produite ou importée en Europe entre 100 et 1000 tonnes par an et est utilisée pour la production de la choline et des sels quaternaires d'ammonium, ainsi que comme catalyseur dans la pétrochimie.

- **l'acide acétique**

L'acide acétique est produit ou importé en Europe entre 1 million et 10 millions de tonnes par an.

L'acide acétique est un réactif très utilisé dans l'industrie, notamment comme additif alimentaire, agent de déchaulage dans le tannage du cuir, solvant et acidifiant pour l'extraction du pétrole, catalyseur et additif dans la fabrication de colorants textiles, fabrication de solvants organiques (acétates minéraux ou organiques). Il est aussi employé comme produit de base dans la fabrication de plastiques, de peintures et d'adhésifs tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), l'acétate de cellulose et l'acétate de vinyle. L'acide acétique est aussi à la base de la production de l'anhydride acétique lui-même utilisé dans la teinture, les pigments, la pharmacie, la conserve et l'alimentation, les arômes du tabac.

- **l'anhydride acétique**

L'anhydride acétique est produit ou importé en Europe entre 100 000 et 1 million de tonnes par an.

L'anhydride acétique est principalement utilisé comme agent d'acétylation pour la fabrication d'esters acétiques (en particulier les acétates de cellulose), de produits pharmaceutiques (aspirine, etc....) et de produits agrochimiques, agent de déshydratation.

- **l'hydroxyde de potassium**

L'hydroxyde de potassium est une substance produite ou importée en Europe entre 100 000 et 1 million de tonnes par an.

L'hydroxyde de potassium a de nombreuses applications : pour la fabrication de composés du potassium (carbonate de potassium...), de savons, de détergents liquides, d'engrais, en chimie analytique et synthèse organique, en galvanoplastie, photogravure, lithographie, comme absorbant de monoxyde de carbone, mordant pour le bois, électrolyte pour batteries alcalines, dans la formulation d'agents de nettoyage et de décapants peintures et vernis, dans l'industrie alimentaire (additif), l'industrie pharmaceutique, la médecine vétérinaire...

- **le peroxyde de méthyléthylcétone (MEKP)**

Le peroxyde de méthyléthylcétone est une substance utilisée comme intermédiaire pour des usages industriels.

La substance fait l'objet d'une évaluation dans le cadre de la réglementation biocides en tant que substance active pour des usages TP1 et TP2 (produits d'hygiène chez l'Homme, désinfectants et algicides). Les usages pour les produits TP3 (hygiène vétérinaire) et TP6 (conservateur de stockage) n'ont pas été soutenus (Décision 2014/227/EU). Il est également utilisé comme durcisseur pour les résines et comme agent de polymérisation et de réticulation pour des colles.

- **le chlorure de cyanogène**

Le chlorure de cyanogène est une substance utilisée comme intermédiaire pour des usages industriels.

Le chlorure de cyanogène est utilisé en synthèse chimique (intermédiaire de synthèse en chimie organique). Il est également employé pour le nettoyage des métaux, la production d'herbicides (triazine), dans la fabrication de caoutchouc et de teintures synthétiques, pour le raffinage des minerais et comme nettoyant pour optique.

Le chlorure de cyanogène peut également être rencontré, dans certaines situations accidentelles :

- les agents cyanés sont des toxiques intracellulaires généraux, utilisés comme armes chimiques dans des situations de conflits au 20^e siècle ou des contextes terroristes plus récemment,
- les fumées d'incendie notamment de matières plastiques.

- **le trifluorure de bore**

Le trifluorure de bore est une substance produite ou importée en Europe entre 1 000 à 10 000 tonnes par an.

La principale utilisation du trifluorure de bore met en jeu son caractère d'acide de Lewis, comme dans certaines synthèses industrielles utilisant la réaction de Friedel et Craft. Le trifluorure de bore est utilisé comme dopant pour l'implantation d'ions dans les semi-conducteurs. Il permet aussi d'initier des réactions de polymérisation de composés insaturés. Il est également utilisé dans les détecteurs de neutrons lents, pour la protection du magnésium et de ses alliages contre l'oxydation notamment pour le soudage.

- **le trifluorure de chlore**

Le trifluorure de chlore est utilisé comme agent de fluoration dans la synthèse de produits chimiques organiques et inorganiques, dans la séparation d'isotopes d'uranium, comme agent de coupe pour le fonçage de puits de forage de pétrole, comme oxydant dans le carburant pour fusées et comme dispositif d'allumage et carburant dans les fusées et les moteurs à propergol liquide, dans le traitement du combustible nucléaire et comme inhibiteur de la pyrolyse des polymères fluorocarbonés.

- **le chlore**

Le chlore est produit ou importé en Europe entre 1 million et 10 millions de tonnes par an.

Le chlore est utilisé comme matière première pour la synthèse de nombreux composés organiques et minéraux, agent de désinfection et de stérilisation (traitement des eaux) et agent de blanchiment en papeterie. Il est également susceptible de se dégager lors d'opérations industrielles telles que l'oxydation du chlorure d'hydrogène ou la pyrolyse de composés chlorés.

Il est utilisé pour la fabrication de produits pharmaceutiques et produits phytosanitaires, pour la fabrication de polymères (polychlorure de vinyle (PVC) et autres polymères exempts de chlore) ainsi que pour la synthèse de produits inorganiques.

En 2016, la production française de chlore s'élevait à 892 526 tonnes dans 10 usines appartenant à 8 sociétés distinctes.

Expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel

**Evaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux
d'exposition sur le lieu de travail pour
l'hydroxyde de potassium**

**Mission permanente VLEP
Saisine n°2010-SA-0322**

RAPPORT d'expertise collective

**Comité d'experts spécialisé « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à
des agents chimiques en milieu professionnel »**

Mars 2015

Mots clés

VLEP, valeurs limites, niveaux d'exposition, milieu professionnel, agents chimiques, effets sur la santé, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, valeur référence, hydroxyde de potassium

OEL, limit values, exposure levels, occupational, chemical agents, health effects, metrology, measurement methods, workplace, reference value, potassium hydroxide

Présentation des intervenants

Préambule : Les experts externes, membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, *intuitu personae*, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis pour la partie « effets sanitaires» par le GT « effets sanitaires » dont la composition est la suivante :

GRUPE DE TRAVAIL « EFFETS SANITAIRES » (2010-2013)

Président

M. Stéphane BINET – Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement (Institut National de Recherche et de Sécurité INRS) – Compétences : toxicologie

Membres

M. Marc BARIL – Conseiller scientifique (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et sécurité du travail (IRSST)) – Compétences : Toxicologie, chimie

Mme Irina CANU – Epidémiologiste à l'INVS - Compétences : Epidémiologie

Mme Carole DUPLAINE – IPRP à Sud Loire santé au travail – Compétences : toxicologie

M. Christian LAURENT – Consultant indépendant – Compétences : toxicologie génétique, biosurveillance

M. Paolo LAURIOLA – Médecin-épidémiologiste ARPA Emilia-Romagna – Compétences : épidémiologie, médecine, toxicologie

Mme Caroline MAISONNEUVE – Toxicologue – DGA Compétences : toxicologie, évaluation des risques, élaboration de valeurs de références ; démissionné le 12/02/2013

Mme Mireille MATRAT – Médecin du travail Université Paris XII – Compétences : médecine du travail, toxicologie, épidémiologie

M. Fabrizio PARISELLI – Toxicologue CNRS - Compétences : toxicologie

M. Jean-Paul PAYAN – Chercheur INRS - Compétences : toxicologie, pharmacocinétique

GROUPE DE TRAVAIL « MÉTROLOGIE » (2010-2013)

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis pour la partie « évaluation des méthodes de mesures dans l'air des lieux de travail » par le GT métrologie dont la composition est la suivante :

Président

M. Raymond VINCENT : Chargé de mission à la Direction Déléguée aux Applications (Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS)) – Compétences : hygiène industrielle, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

Membres

Mme Ingrid ALLIO – Responsable du département air et du laboratoire de microbiologie au sein du laboratoire d'analyses de surveillance et d'expertise de la marine (LASEM) à Brest– Compétences : Analyse, Chimie, Métrologie atmosphérique air des lieux de travail

M. Olivier BARBE – Responsable adjoint du laboratoire de chimie (CARSAT Normandie) – Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Eddie FAURE – Responsable technique dans le domaine de la qualité de l'air au Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP) – Compétences : Analyse, Chimie, Métrologie atmosphérique air des lieux de travail

M. Roger GROSJEAN – Chef du laboratoire de toxicologie industrielle du Ministère du travail Belge – Compétences : Hygiène industrielle, Chimie, Expologie, Métrologie atmosphérique air des lieux de travail

M. Pierre Louis LAMBERT – Responsable du laboratoire de chimie (CARSAT Aquitaine) : Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

M. Benoît OURY – Responsable d'études (laboratoire de chimie analytique organique, INRS) – Compétences : chimiste, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie organique

M. Davy ROUSSET : Responsable du laboratoire d'analyse inorganique et de caractérisation des aérosols (INRS) – Compétences : métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie inorganique

M. Michel SLOIM – Ingénieur chimiste (Laboratoire Central de la Préfecture de Police (LCPP)) – Compétences : analyse chimique, métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail

ADOPTION DU RAPPORT POUR CONSULTATION PAR LE COMITE D'EXPERTS SPÉCIALISE (2010 -2013)

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés pour la partie « effets sanitaires » et « évaluation des méthodes de mesure » par le CES suivant :

Président

M. François PAQUET – Coordinateur de recherches (IRSN) – Compétences : radiotoxicologie, dosimétrie interne, toxicocinétique, évaluation des risques

Membres

M. Billy AMZAL – Vice-président du groupe LASER – Compétences : évaluation des risques sanitaires, modélisation

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, chimie

Mme Michèle Berode – Chimiste PhD (IST) – Compétences : IBE, métrologie des polluants ; a démissionné le 25/02/2013.

M. Stéphane BINET – Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement adjoint au chef du département Polluants et santé (INRS) - Compétences : toxicologie

M. Patrick BRETON – Expert Adjoint au chef de la division « Risques » / Ingénieur de recherche Ministère de la Défense – Compétence : Toxicologie

Mme Fatiha ELGHISSASI – Professionnelle scientifique (IARC) - compétences : biochimie, évaluation de la cancérogénèse

M. Michel FALCY – Adjoint au chef de département « Etudes et assistance médicale et responsable du pôle toxicologie » (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie

M. Luc FONTANA – médecin PU/PH (CHU Saint-Etienne) – Compétences : médecine et santé au travail, toxicologie

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (InVS) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels

M. Jean-Pierre LEPOITTEVIN - Professeur des universités et directeur du Laboratoire de Dermatochimie (Université de Strasbourg) – Compétences : dermatochimie, allergies, immunologie

M. Renaud PERSOONS – Assistant hospitalo-universitaire (CHU Grenoble) – Compétences : toxicologie, IBE

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE

M. David VERNEZ – Chef de groupe et co-directeur (ad interim) (IST) – Compétences : Hygiène industrielle

M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE, Hygiène industrielle, métrologie des polluants

M. Raymond VINCENT – Chargé de mission - Direction Déléguée aux Applications (INRS). Compétences : chimiste, métrologie des polluants

M. Adolf VYSKOCIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : toxicologie, IBE, hygiène industrielle

ADOPTION DU RAPPORT PAR LE COMITE D'EXPERTS SPÉCIALISÉ « EXPERTISE EN VUE DE LA FIXATION DE VALEURS LIMITES À DES AGENTS CHIMIQUES EN MILIEU PROFESSIONNEL » (2014 – 2017)**Président**

M. Claude VIAU – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, IBE, hygiène industrielle, métrologie des polluants

Membres

M. Marc BARIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : Toxicologie, chimie ; également membre du CES « caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence »

M. Stéphane BINET – Chef du laboratoire de cancérogenèse et toxicité du développement ; adjoint au chef du département Polluants et santé (INRS) - Compétences : toxicologie

Mme Irina CANU – Epidémiologiste (InVS) - Compétences : Epidémiologie, toxicologie

Mme Anne CHEVALIER – Retraitée – Compétences : Epidémiologie ; également membre du CES « caractérisation des dangers des substances et valeurs toxicologiques de référence »

Mme Carole DUPLAINE – Toxicologue (Sud Loire santé au travail) habilitée intervenant en prévention des risques professionnels (IPRP) - Compétences : toxicologie

Mme Perrine HOET – Professeur à l'université catholique de Louvain – Compétences : médecine, toxicologie industrielle

Mme Yuriko IWATSUBO – Médecin épidémiologiste (InVS) – Compétences : épidémiologie des risques professionnels, médecine

Mme Anne MAITRE – Professeur des universités – praticien hospitalier (PU-PH) (CHU Grenoble) ; Responsable de l'équipe « Environnement et prédiction de la santé des populations » (faculté de médecine de Grenoble) – Compétences : médecine, toxicologie, IBE, métrologie des polluants, hygiène industrielle

M. Fabrizio PARISELLI – Toxicologue (CNRS) - Compétences : toxicologie ; également membre du CES « Substances chimiques visées par les règlements REACH et CLP »

Mme Florence PILLIERE – Conseiller médical en toxicologie (INRS) – Compétences : médecine du travail, toxicologie, IBE

M. Frank RIVIERE – Médecin du travail (Service de santé des armées) – Compétences : médecine du travail, toxicologie

M. Davy ROUSSET : Responsable du laboratoire d'analyse inorganique et de caractérisation des aérosols (INRS) – Compétences : métrologie des polluants dans l'air des lieux de travail, chimie inorganique

M. David VERNEZ – Co-directeur de l'Institut universitaire romand de santé au travail (IURST) (ad interim) – Compétences : Hygiène industrielle

M. Raymond VINCENT – Chargé de mission - Direction Déléguée aux Applications (INRS). Compétences : chimiste, métrologie des polluants

M. Adolf VYSKOCIL – Professeur associé à l'université de Montréal – Compétences : toxicologie, IBE, hygiène industrielle

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Dominique Brunet

Mme Marie-Laure Cointot¹

Mme Nathalie Duclovel-Pame²

Mme Mounia El Yamani³

Mme Amandine Paillat

Mme Fatoumata Sissoko

Contribution scientifique

Mme Mounia El Yamani³

Mme Nathalie Duclovel-Pame²

Mme Amandine Paillat

Mme Fatoumata Sissoko

Secrétariat administratif

Mme Séverine Boix

Mme Sophia Saddoki

¹ Départ de l'Anses en janvier 2015

² Départ de l'Anses en septembre 2014

³ Départ de l'Anses en février 2013

Sommaire

Présentation des intervenants	3
Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions	10
Rapport d'expertise collective	20
Sigles et abréviations	21
Préambule	22
Partie A – Rapport d'évaluation des effets sur la santé.....	24
1. Informations générales.....	25
1.1. Identification	25
1.2. Propriétés physico-chimiques	25
1.3. Classification et tableaux des maladies professionnelles	26
2. VLEP existantes.....	27
2.1. Europe.....	27
2.1.1 France	27
2.1.2 Royaume-Uni	27
2.1.3 Suède.....	27
2.2. Etats-Unis.....	28
2.2.1 ACGIH.....	28
2.2.2 NIOSH.....	28
3. Résumé de la synthèse du SCOEL	29
4. Cinétique et métabolisme	30
5. Toxicité générale de l'hydroxyde de potassium.....	31
5.1. Toxicité chez l'Homme	31
5.1.1 Toxicité aiguë et subaiguë.....	31
5.1.2 Toxicité chronique	31
5.2. Toxicité chez l'animal	32
5.2.1 Toxicité aiguë	32
5.2.2 Toxicité à dose répétées	33
6. Toxicité générale de l'hydroxyde de sodium	34

6.1.	Toxicité chez l'homme.....	34
6.1.1	Toxicité aiguë et subaiguë.....	34
6.2.	Toxicité chez l'animal	35
6.2.1	Toxicité aiguë et subaiguë.....	35
7.	Construction des VLEP	36
7.1.	Construction de la valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h.....	36
7.2.	Construction de la valeur limite court terme sur 15 minutes	36
7.3.	Mention peau	36
8.	Conclusions.....	37
9.	Bibliographie	38
Partie B – Rapport d'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail		40
1.	Utilisations professionnelles.....	41
2.	Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail	42
2.1.	Recensement et classement des méthodes de mesure	42
2.2.	Discussion des méthodes de mesure	44
2.2.1	Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1 a et 1b.....	44
2.2.2	Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2.....	44
2.2.3	Explicitation de la classification des méthodes en catégorie 3.....	46
3.	Conclusions et recommandations.....	49
4.	Bibliographie	51
ANNEXES.....		53
Annexe 1 : Annexes de la partie B : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail.....		54
Annexe 2 : Consultation publique.....		73
Annexe 3 : Suivi des actualisations du rapport		74

Expertise collective : synthèse de l'argumentaire et conclusions

Relatives à « l'expertise en vue de la fixation de valeurs limites d'exposition à des agents chimiques en milieu professionnel »

Portant sur l'évaluation des effets sur la santé et des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail pour

l'hydroxyde de potassium n° CAS [1310-58-3]

Ce document synthétise les travaux du comité d'experts spécialisé « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES VLEP), du groupe de travail « effets sanitaires » et du groupe de travail « métrologie ».

Présentation de la question posée

L'Afsset, devenue Anses au 1^{er} juillet 2010, a été saisie le 12 juin 2007 par la direction générale du travail afin de mener les travaux d'expertise nécessaires à l'élaboration de recommandations quant à la conduite à tenir en cas d'existence de profils d'exposition particuliers tels que ceux sous forme de pics.

Un premier rapport publié en juin 2009⁴ a permis d'émettre des recommandations sur la conduite à tenir en cas d'existence de VLEP-8h sans valeur limite court terme (VLCT).

Un second rapport publié en octobre 2010⁵ traitait le second volet de la question, c'est-à-dire le cas des substances possédant une valeur limite court terme (VLCT-15min) mais pas de VLEP-8h. Il recommandait entre autre d'étudier les 36 substances françaises disposant en droit du travail d'une valeur limite court terme sans VLEP-8h pour proposer des valeurs sanitaires issues de la littérature scientifique la plus récente. C'est dans ce cadre que s'inscrit le présent rapport relatif à l'hydroxyde de potassium.

Actuellement, la France dispose pour l'hydroxyde de potassium d'une valeur limite d'exposition indicative sur 15 minutes de 2 mg.m⁻³. Elle a été fixée par une circulaire du Ministère du Travail du 13 mai 1987 (non parue au JO).

Contexte scientifique

Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases clairement distinctes :

- une phase d'expertise scientifique indépendante (seule phase confiée à l'Anses) ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative par le ministère chargé du travail ;
- une phase de concertation sociale lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT). L'objectif de cette phase est

⁴ http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/VLEP_Picsdexpo_Avis_0906.pdf

⁵ http://www.anses.fr/ET/DocumentsET/10_10_VLEP_Pics_exposition_Avis.pdf

de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, en fonction des problèmes de faisabilité technico-économique.

L'organisation de la phase d'expertise scientifique nécessaire à la fixation des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) a été confiée à l'Afsset dans le cadre du plan santé au travail 2005-2009 (PST), puis à l'Anses suite à la fusion de l'Afsset et de l'Afssa en 2010.

Les VLEP telles que recommandées par le CES « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel », sont des niveaux de concentration en polluants dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées, aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongée n'est admise à ce niveau d'exposition pour la grande majorité des travailleurs. Ces niveaux de concentration sont déterminés en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population qui ne comprend ni enfants ni personnes âgées.

Ces niveaux de concentrations sont déterminés par les experts du CES VLEP à partir des informations disponibles dans des études épidémiologiques, cliniques ou de toxicologie animale. L'identification de ces concentrations sécuritaires pour la santé humaine nécessite généralement d'appliquer des facteurs d'ajustement aux valeurs identifiées directement par les études. Ces facteurs permettent de prendre en compte un certain nombre d'éléments d'incertitude inhérents à la démarche d'extrapolation conduite dans le cadre d'une évaluation des effets sanitaires des substances chimiques sur l'Homme.

Trois types de valeurs peuvent être recommandées par le CES :

- Valeur limite d'exposition 8 heures : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie), la VLEP-8h est censée protégée d'effets sur la santé à moyen et long termes, les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail à l'agent chimique considéré ;
- Valeur limite d'exposition à court terme (VLCT) : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur sur une période de référence de 15 minutes pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition ;

Valeur plafond : il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur, qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme. Ces trois types de valeurs sont exprimés :

- soit en mg.m^{-3} , c'est-à-dire en milligrammes d'agent chimique par mètre cube d'air et en ppm (parties par million), c'est-à-dire en centimètres cube d'agent chimique par mètre cube d'air, pour les gaz et les vapeurs ;
- soit en mg.m^{-3} , uniquement pour les aérosols liquides et solides ;
- soit en f.cm^{-3} , c'est-à-dire en fibres par cm^3 pour les matériaux fibreux.

La valeur de la VLEP-8h peut être dépassée sur de courtes périodes pendant la journée de travail à condition toutefois :

- que la moyenne pondérée des valeurs sur l'ensemble de la journée de travail ne soit pas dépassée ;
- de ne pas dépasser la valeur de la VLCT si elle existe.

En plus des VLEP, le CES évalue la nécessité d'attribuer ou non une mention « peau », lorsqu'une pénétration cutanée significative a été identifiée (Anses, 2014). Cette mention indique la nécessité

de prendre en compte la voie d'exposition cutanée dans l'évaluation de l'exposition et, le cas échéant, de mettre en œuvre des mesures de prévention appropriées (telles que le port de gants de protection). La pénétration cutanée des substances n'est pas prise en compte pour la détermination des niveaux de valeurs limites atmosphériques et peut donc potentiellement entraîner des effets sanitaires indépendamment du respect de ces dernières.

Le CES évalue également la nécessité d'attribuer ou non une mention « ototoxique » signalant un risque d'atteinte auditive en cas de co-exposition au bruit et à la substance en dessous des limites d'exposition recommandées afin que les préventeurs mettent en place des mesures appropriées (collective, individuelle et médicale) (Anses, 2014).

Le CES évalue également les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure des expositions aux fins de comparaison à une VLEP ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF-EN 482 et de leur niveau de validation.

Organisation de l'expertise

L'Anses a confié au comité d'experts spécialisés (CES) « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (CES « VLEP ») l'instruction de cette saisine. Ce dernier a mandaté :

- le groupe de travail « effets sanitaires » pour la réalisation des travaux d'expertise relatifs aux effets sanitaires ;
- le groupe de travail « métrologie » pour l'évaluation des méthodes de mesures atmosphériques dans les lieux du travail.

Six agents de l'Anses ont contribué à ces travaux et se sont chargés de la coordination scientifique des différents groupes d'experts.

Les travaux de ces groupes ont été soumis régulièrement au CES VLEP tant sur les aspects méthodologiques que scientifiques. Le rapport final tient compte de l'ensemble des observations.

Ces travaux d'expertise sont ainsi issus de collectifs d'experts aux compétences complémentaires. Ils ont été réalisés dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise ».

Prévention des risques de conflits d'intérêts

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont rendues publiques *via* le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

Description de la méthode

Pour l'évaluation des effets sur la santé :

Un rapport de synthèse a été élaboré par le GT « effets sanitaires » et soumis au CES VLEP qui l'a commenté et complété.

Les informations du rapport de synthèse relatif aux effets sanitaires de l'hydroxyde de potassium proviennent de bases de données Medline et Toxline interrogées jusqu'à la date de avril 2012, ainsi que des documents de synthèse rédigés par l'ACGIH (dernière révision en 2001).

Pour l'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail.

Un rapport de synthèse a été élaboré par le GT « métrologie » et soumis au CES VLEP qui l'a commenté.

Le rapport de synthèse présente les différents protocoles de mesure de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 : « Atmosphère des lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des modes opératoires de mesurage des agents chimiques » et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie.

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie.

Le classement de ces méthodes est réalisé selon la manière suivante :

- Catégorie 1A : la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la norme NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- Catégorie 1B : la méthode est partiellement validée (les critères essentiels de performance de la norme NF EN 482 sont satisfaits) ;
- Catégorie 2 : la méthode est indicative (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités) ;
- Catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée (des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés)

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

Le rapport ainsi que la synthèse et les conclusions de l'expertise collective ont été adoptées par le CES « Expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel » (mandature 2010-2013) le 8 juillet 2013.

Ce rapport et les conclusions ont fait l'objet d'une consultation publique du 01/10/2014 au 01/12/2014. La liste des personnes ou organismes ayant contribué à la consultation publique sont listés en annexe. Les commentaires reçus ont été examinés et discutés par le CES VLEP (mandat 2014 - 2017) qui a adopté cette version le 9 mars 2015.

Résultat de l'expertise collective concernant les effets sanitaires de l'hydroxyde de potassium

Cinétique et métabolisme

L'hydroxyde de potassium est corrosif sur le site de contact et n'induit a priori pas de toxicité systémique. En contact avec les tissus, l'hydroxyde de potassium est rapidement transformé en ses ions constitutifs et excrété dans les urines en tant qu'ion K^+ et neutralisé pour les ions HO^- . Les effets caustiques locaux de l'hydroxyde de potassium sont dus aux ions HO^- plutôt qu'aux ions K^+ (OECD, 2001).

Toxicité générale

Toxicité chez l'Homme

Aucune étude relative à une exposition aiguë par inhalation n'a été identifiée dans la littérature.

En contact avec les yeux, les muqueuses et la peau, l'hydroxyde de potassium produit des brûlures sévères (Patnaik 2007; Kuckelkorn *et al.*, 1993, Dick et Ahlers 1998).

Une étude réalisée chez des travailleurs de l'extraction et du broyage dans des mines de potasse n'a pas mis en évidence de lien avec des maladies (Waxweiler 1973).

Pahwa et McDuffie (2009) ont étudié les facteurs pouvant contribuer à une augmentation du risque de développement d'un cancer sur 1434 travailleurs dans les mines de potasse. Après analyse des données, l'étude ne permettait d'émettre aucune conclusion.

Une étude dose-réponse entre l'exposition à la potasse, aux poussières de diesel, aux oxydes d'azote, en lien avec une atteinte de la fonction respiratoire a été menée dans deux mines de potasse (Lotz *et al.*, 2008). Quatre cent dix mineurs de la mine A et 463 mineurs de la mine B ont été examinés. Soixante-quinze pour cent de la cohorte de la mine A et 64 % de la mine B ont été examinés 5 ans après. Les expositions ont été mesurées sur les opérateurs de différentes fonctions caractéristiques. Les résultats de l'étude indiquent que l'exposition aux multiples composés peut causer des troubles de la fonction pulmonaire chez les mineurs de potasse exposés sur de longues périodes. Il est à noter qu'aucune évaluation précise des expositions à la potasse n'est disponible dans cette étude.

Toxicité chez l'animal

Aucune donnée de toxicité de l'hydroxyde de potassium par inhalation chez l'animal n'a été retrouvée dans la littérature scientifique.

Aucune donnée de toxicité subchronique ou chronique par inhalation relative à l'hydroxyde de potassium chez l'animal n'a été retrouvée dans la littérature scientifique.

En raison de l'absence de données chez l'Homme, comme chez l'animal, relative à la toxicité du KOH et permettant de construire une VLEP, les études portant sur les composés analogues à cette substance ont été considérées.

Ainsi, l'hydroxyde de sodium, composé le plus proche d'un point de vue structural et de réactivité chimique, se dissocie totalement dans l'eau et les fluides biologiques en ions Na^+ et OH^- . De manière analogue, l'hydroxyde de potassium se dissocie en ions K^+ et OH^- . Dans la mesure où ce sont les ions hydroxydes qui sont responsables des effets caustiques locaux, les données concernant NaOH sont présentées ci-dessous.

Toxicité générale de l'hydroxyde de sodium

Fritschi *et al.* (2001) ont réalisé en 1996 une enquête transversale auprès de 2404 hommes exerçant dans 3 raffineries d'alumine et un port d'embarquement d'alumine. L'objectif de l'étude était d'examiner l'association entre symptômes respiratoires, atteinte de la fonction pulmonaire et les expositions cumulées à l'alumine et aux poussières de bauxite, et/ou celles plus récentes aux brouillards caustiques. Les travailleurs ont été interrogés sur leur activité professionnelle (tâches et sous-tâches effectuées), les symptômes respiratoires en relation avec leur activité professionnelle (sibilants, oppression thoracique, rhinite) et ont bénéficié d'une épreuve fonctionnelle respiratoire.

En ce qui concerne les brouillards caustiques, des mesures statiques au poste de travail sur 15 minutes dans la zone de respiration du travailleur ont été pratiquées. A noter que les tâches réalisées par les travailleurs nécessitaient des mouvements et des sorties en dehors des zones de prélèvements. Les tâches impliquant une exposition à des pics de brouillards caustiques ont été classées de manière semi-quantitative en 3 groupes d'exposition : faible (0.05 mg.m^{-3}), moyen (entre 0.05 et 1 mg.m^{-3}) et élevé ($>1 \text{ mg.m}^{-3}$).

Chaque sujet a été classé selon la valeur la plus élevée du pic d'exposition lors de la réalisation d'une des tâches dans son emploi actuel. Les auteurs précisent que la durée et la fréquence des pics d'exposition n'ont pas été examinées dans cette étude. Seuls les emplois actuels ont été considérés dans la mesure où les hygiénistes ne pouvaient pas estimer de manière fine l'exposition des travailleurs aux brouillards caustiques lors de leurs emplois précédents.

Dans cette étude, plus de 40% des sujets sont exposés aux brouillards caustiques (les travailleurs des raffineries 2 et 3 sont plus exposés que ceux de la raffinerie 1). Huit cent vingt deux sujets ne sont pas exposés (34%), 160 (6.7%) sont exposés aux 3 nuisances et 636 (26%) ne sont exposés qu'à une seule nuisance parmi les 3. Les auteurs ne fournissent cependant aucune donnée sur ce dernier groupe de travailleurs.

Les sujets du groupe 3 (exposition au brouillard caustique $>1 \text{ mg.m}^{-3}$) sont les seuls à déclarer à l'interrogatoire des symptômes respiratoires tels que sibilants, rhinite. L'exploration de la fonction pulmonaire ne montre pas de différence significative entre les 3 groupes pour le volume expiratoire forcé en 1 seconde (FEV1). En revanche, concernant le second paramètre, le volume expiratoire forcé (FVC), il est significativement plus élevé dans les groupes 2 et 3 sans que cette augmentation puisse être reliée à un quelconque effet.

Cette étude malgré ces nombreuses limites (étude transversale, multi-expositions, mesure de l'exposition peu précise, effet critique pertinent recueilli par questionnaire) montre que les opérateurs en production dans le groupe le plus exposé ($> 1 \text{ mg.m}^{-3}$) aux brouillards caustiques ont déclaré significativement plus de symptômes respiratoires tels que sibilants et rhinite, mais ne montrent aucune modification de leur fonction pulmonaire.

Construction des VLEP

Valeur limite court terme sur 15 minutes

Bien que le profil toxicologique de cette substance soit imparfait et lacunaire, il permet d'identifier comme effet critique l'irritation des muqueuses de la voie respiratoire. Cet effet court terme et l'absence d'atteinte systémique justifient la mise en place uniquement d'une VLCT-15min pour le KOH.

Aucune donnée pertinente n'est disponible dans la littérature pour construire une VLCT-15 min pour le KOH, même en considérant des composés analogues comme le NaOH. Il est à noter l'existence d'une VLE indicative française de 2 mg.m^{-3} (circulaire du 13 mai 1987) pour laquelle aucun document support n'a été retrouvé. Les données disponibles examinées incluant celle de Fritschi *et al.* (2001) ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la validité de cette valeur de 2 mg.m^{-3} .

Valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h

Le profil toxicologique et la revue de la littérature effectuée n'ont mis en évidence aucun effet long terme.

Le CES VLEP ne recommande aucune VLEP-8h pour l'hydroxyde de potassium.

Mention peau

La substance n'induisant pas d'effet systémique et ne disposant pas de donnée quantitative permettant de calculer une absorption cutanée, la mention peau ne peut pas être attribuée pour l'hydroxyde de potassium.

Conclusion

VLEP-8h : non recommandée

VLCT-15min : recommandation impossible sur la base d'éléments scientifiques

Mention « peau » : non attribuée

Résultat de l'expertise collective concernant les méthodes de mesure atmosphériques dans les lieux de travail

Evaluation des méthodes de mesure de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail

En regard de la VLE de 2 mg.m⁻³ indicative non réglementaire établie par circulaire du 13 mai 1987, quatre méthodes de mesure ont été recensées et ont été évaluées (cf. tableau1).

Pour l'ensemble de ces méthodes, le prélèvement est effectué à l'aide d'un système de prélèvement de la fraction inhalable muni d'un filtre.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail

N°	Méthodes	Protocoles similaires
1	Dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique	Protocole 1 : Mesure des aérosols basiques - MétroPol (Fiche 028 – 2002) Protocole 2 : Alkaline dusts - Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994)
2	Dosage de l'élément potassium par spectrométrie d'absorption atomique flamme	Protocole 3 : Method OSHA-ID-121 (2002) : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres
3	Dosage de l'élément potassium par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)	Protocole 4 : Norme NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – partie 1 : Échantillonnage (juillet 2012) partie 2 : Préparation des échantillons (mars 2012) partie 3 : Analyse (décembre 2005) Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003) Protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003) Protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)
4	Dosage des cations par chromatographie ionique	Protocole 8 : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkalin earth hydroxides Protocole 9 : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique. Protocole 10 : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)

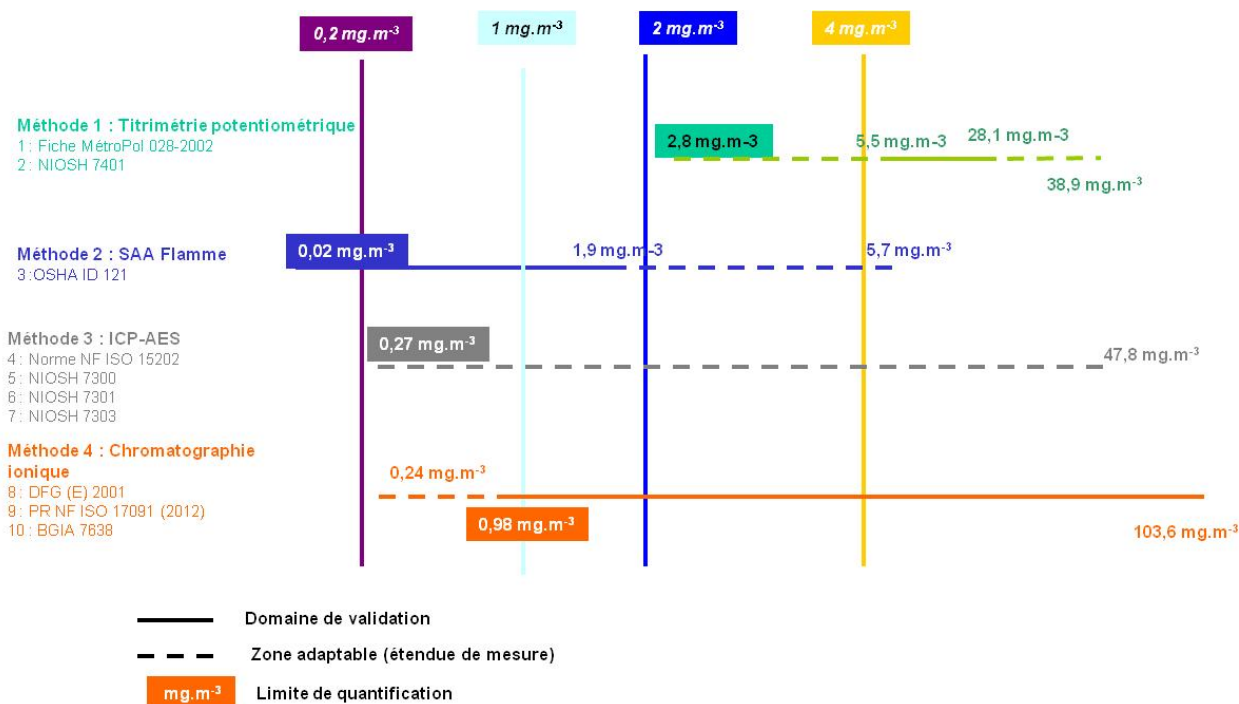


Figure 1 : Domaines de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ pour l'hydroxyde de potassium (pour des mesures sur 15 min)

Conclusions et recommandations

Deux méthodes sont classées en catégorie 2 :

- La méthode 2, décrite dans le protocole 3 (Method OSHA-ID-121 (2002) : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres), concerne les métaux et métalloïdes et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers un filtre, qui est désorbé dans l'eau désionisée, pour faire ensuite l'objet d'une analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme,
- La méthode 4, décrite dans les protocoles : protocole 8 : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkalin earth hydroxides, protocole 9 : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique et protocole 10 : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂). Cette méthode concerne les cations et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers un filtre monté sur un dispositif de prélèvement pour collecter les particules de LiOH, NaOH, KOH et Ca(OH)₂. Ce filtre est ensuite soumis à une extraction avec de l'eau ou un éluant acide, traité par chromatographie ionique avec suppression pour séparer les éléments Li, Na, K et Ca. A l'issue de cette séparation les précédents éléments sont mesurés à l'aide d'un détecteur conductimétrique.

Deux autres méthodes ont été recensées et classées en **catégorie 3**, en raison du caractère incomplet des données d'évaluation de la méthode de dosage de l'élément potassium :

- la méthode 1, décrite dans le protocole 1 (Mesure des aérosols basiques - MétroPol (Fiche 028 – 2002)) et le protocole 2 (Alkaline dusts - Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994),
- la méthode 3, décrite dans le protocole 4 : Norme NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif, le protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003), le protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue 1 : 2003) et le protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)

Aucune méthode recensée ne répond parfaitement aux exigences de la norme NF EN 482.

Les méthodes 2 et 4 ont été classées en catégorie 2, en raison de leur défaut de sélectivité. Néanmoins, les données de validation disponibles pour la méthode 4 sont plus complètes que les données de validation recensées pour la méthode 2 (essentiellement analytiques).

En l'absence d'autres sources de potassium, cette méthode permettrait d'évaluer la concentration de l'hydroxyde de potassium dans une atmosphère de travail aux fins de comparaison avec la valeur 2 mg.m⁻³ sur 15 min non réglementaire en vigueur depuis 1987.

Le groupe recommande donc pour le suivi et le contrôle de la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15min la méthode indicative suivante :

Méthode	protocoles	Catégorie
Prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz - Dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique - Dosage des cations par chromatographie ionique	Protocole 8 : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkalin earth hydroxides	2
	Protocole 9 : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique.	
	Protocole 10 : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)	

Conclusions de l'expertise collective

Sur la base des données actuellement disponibles, le CES :

- ne recommande pas de fixer une VLEP-8h pour l'hydroxyde de potassium dans la mesure où aucun effet à long terme n'a pu être identifié ;
- ne recommande pas de VLCT-15min pour l'hydroxyde de potassium compte tenu de la faiblesse des données bibliographiques actuellement disponibles pour construire une valeur même en considérant celles relatives à un composé analogue (hydroxyde de sodium). En conséquence, le CES recommande la mise en place d'études expérimentales permettant de construire une VLCT-15min ;
- ne recommande pas de mention « peau ».

Enfin le CES tient à rappeler que :

- le KOH est une substance irritante et corrosive. Ainsi, si la recommandation d'une VLCT-15min semble justifiée, aucune donnée pertinente n'est disponible dans la littérature pour

construire cette valeur, même en considérant des composés analogues comme le NaOH. Compte tenu des graves effets associés à l'exposition de cette substance, le CES VLEP recommande la mise en place de moyens de protection visant à réduire le plus possible l'exposition. Il est à noter l'existence d'une VLE indicative française de 2 mg.m^{-3} (circulaire du 13 mai 1987) pour laquelle aucun document support n'a été retrouvé. Les données disponibles examinées ne permettent pas de confirmer ou d'infirmer la validité de cette valeur de 2 mg.m^{-3} . Par ailleurs, le CES recommande également la mise en place d'études complémentaires qui pourraient appuyer des recommandations scientifiquement fondées ;

- parmi les 4 méthodes de mesure de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail recensées et évaluées aucune n'est parfaitement validée au regard de la VLE de 2 mg.m^{-3} indicative non réglementaire ;
- néanmoins, en l'absence d'autres sources de potassium une méthode de mesure indicative permettant d'évaluer la concentration de l'hydroxyde de potassium dans une atmosphère aux fins de comparaison avec la valeur de 2 mg.m^{-3} peut être classée en catégorie 2. Cette méthode consiste à effectuer un prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz qui est ensuite dissous dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique et qui procède ensuite au dosage des cations par chromatographie ionique.

Rapport d'expertise collective

Sigles et abréviations

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists

BMD : Benchmark dose

CES : Comité d'Experts Spécialisés

CLP : désigne le règlement (CE) n° 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT)

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CSLEP : Comité Scientifique en matière de Limites d'Exposition Professionnelle à des agents chimiques ou SCOEL en anglais

DL₅₀ : Dose Létale 50

GC/FID : Chromatographie en Phase Gazeuse avec Détection par Ionisation de Flamme

HPLC : High Pressure Liquid Chromatography

HSE : Health and Safety Executive

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité (France)

IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

ISO : International Standard Organisation

KOH : hydroxyde de potassium

OAEL : Lowest Observed Adverse Effect Level; dose minimale entraînant un effet néfaste observé

LOD : Limit Of Detection (limite de détection)

LOQ : Limit Of Quantification (limite de quantification)

MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances (méthodes définies par le HSE)

NIOSH : National Institut for Occupational Safety and Health (USA)

NMAM : NIOSH Manual of Analytical Methods

NOAEL : No Observed Adverse Effect Level; dose maximale sans effet néfaste observé

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

Pa : Pascal (unité)

PC : poids corporel

PM : Poids Moléculaire

ppm : parties par millions

PST : Plan Santé au Travail

REL : Recommended Exposure Limits (valeurs définies par le NIOSH)

SCOEL : Scientific Committee for Occupational Exposure Limits (ou CSLEP en français)

STEL : Short Term Exposure Limit (limite d'exposition court terme)

TWA : Time Weighted Average (moyenne pondérée dans le temps)

UE: Union Européenne

UV : detection UltraViolet

VLCT : Valeur Limite Court Terme

VLEP : Valeur Limite d'Exposition Professionnelle

VME : Valeur Moyenne d'Exposition

Préambule

Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases clairement distinctes :

- une phase d'expertise scientifique indépendante (seule phase confiée à l'agence) ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative par le ministère chargé du travail ;
- une phase de concertation sociale lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT). L'objectif de cette phase étant de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, fonction de problèmes de faisabilité technico-économique.

L'organisation de la phase d'expertise scientifique nécessaire à la fixation des valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) a été confiée à l'Afsset dans le cadre du plan santé au travail 2005-2009 (PST), puis à l'Anses suite à la fusion de l'Afsset et de l'Afssa en 2010..

Les VLEP telles que recommandées par le CES « expertise en vue de la fixation de valeurs limites à des agents chimiques en milieu professionnel », sont des niveaux de concentration en polluants dans l'atmosphère des lieux de travail à ne pas dépasser sur une période de référence déterminée et en deçà desquels le risque d'altération de la santé est négligeable. Même si des modifications physiologiques réversibles sont parfois tolérées, aucune atteinte organique ou fonctionnelle de caractère irréversible ou prolongée n'est admise à ce niveau d'exposition pour la grande majorité des travailleurs. Ces niveaux de concentration sont déterminés en considérant que la population exposée (les travailleurs) est une population qui ne comprend ni enfants ni personnes âgées.

Ces niveaux de concentrations sont déterminés par les experts du CES à partir des informations disponibles dans des études épidémiologiques, cliniques ou de toxicologie animale. L'identification de ces concentrations sécuritaires pour la santé humaine nécessitent généralement d'appliquer des facteurs de correction aux valeurs identifiées directement par les études. Ces facteurs permettent de prendre en compte un certain nombre d'éléments d'incertitude inhérents à la démarche d'extrapolation conduite dans le cadre d'une évaluation des effets sanitaires des substances chimiques sur l'Homme.

Trois types de valeurs sont recommandées par le CES :

- Valeur limite d'exposition 8 heures : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur au cours d'un poste de travail 8 heures. Dans l'état actuel des connaissances scientifiques (en toxicologie, médecine, épidémiologie, etc.), la VLEP-8h est censée protégée d'effets sur la santé à moyen et long termes, les travailleurs exposés régulièrement et pendant la durée d'une vie de travail à l'agent chimique considéré.
- Valeur limite d'exposition à court terme (VLCT) : il s'agit de la limite de la moyenne pondérée en fonction du temps de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur sur une période de référence de 15 minutes pendant le pic d'exposition quelle que soit sa durée. Elle vise à protéger les travailleurs des effets néfastes sur la santé (effets toxiques immédiats ou à court terme, tels que des phénomènes d'irritation), dus à des pics d'exposition.
- Valeur plafond : il s'agit de la limite de la concentration atmosphérique d'un agent chimique dans la zone de respiration d'un travailleur, qui ne doit être dépassée à aucun moment de la période de travail. Cette valeur est appliquée aux substances reconnues comme irritant fort ou corrosif ou pouvant causer un effet grave potentiellement irréversible, à très court terme

Ces trois types de valeurs sont exprimés :

- soit en mg/m^3 , c'est-à-dire en milligrammes d'agent chimique par mètre cube d'air et en ppm (parties par million), c'est-à-dire en centimètres cube d'agent chimique par mètre cube d'air, pour les gaz et les vapeurs ;
- soit en mg/m^3 uniquement, pour les aérosols liquides et solides ;
- soit en f/cm^3 , c'est-à-dire en fibres par cm^3 pour les matériaux fibreux.

La valeur de la VLEP-8h peut être dépassée sur de courtes périodes pendant la journée de travail à condition toutefois :

- que la moyenne pondérée des valeurs sur l'ensemble de la journée de travail ne soit pas dépassée ;
- de ne pas dépasser la valeur de la VLCT si elle existe.

En plus des VLEP, le CES évalue la nécessité d'attribuer ou non une mention « peau », lorsqu'une pénétration cutanée significative a été identifiée (Anses, 2014). Cette mention indique la nécessité de prendre en compte la voie d'exposition cutanée dans l'évaluation de l'exposition et, le cas échéant, de mettre en œuvre des mesures de prévention appropriées (telles que le port de gants de protection). La pénétration cutanée des substances n'est pas prise en compte pour la détermination des niveaux de valeurs limites atmosphériques et peut donc potentiellement entraîner des effets sanitaires indépendamment du respect de ces dernières.

Le CES évalue également la nécessité d'attribuer ou non une mention « ototoxicité » signalant un risque d'atteinte auditive en cas de co-exposition au bruit et à la substance en dessous des limites d'exposition recommandées afin que les préventeurs mettent en place des mesures appropriées (collective, individuelle et médicale) (Anses, 2014).

Le CES évalue également les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail. La qualité de ces méthodes et leur applicabilité à la mesure pour une comparaison à une VLEP (VLEP-8h ou VLCT) ont été évaluées notamment sur leur conformité aux exigences de performance de la NF-EN 482⁶ et de leur niveau de validation. Suite à cette évaluation, les méthodes peuvent être classées en différentes catégories :

- 1A : méthode permettant la mesure d'une VLEP contraignante ; la méthode est reconnue et validée (l'ensemble des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- 1B : méthode permettant la mesure d'une VLEP contraignante sous conditions de préciser quelques points de la méthode (une grande majorité des critères de performance de la NF-EN 482 sont satisfaits) ;
- Catégorie 2 : méthode permettant la mesure d'une VLEP indicative ; il manque des données pour que la méthode puisse être validée ;
- Catégorie 3 : la méthode n'est pas recommandée et ne doit pas être utilisée à des fins de comparaison aux VLEP.

⁶ NF EN 482 – 2012 : Exposition sur les lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques

Partie A – Rapport d'évaluation des effets sur la santé



1. Informations générales

L'hydroxyde de potassium pur anhydre se présente sous la forme d'un corps solide dur, blanc laiteux, translucide et très hygroscopique. Il est très soluble dans l'eau, la dissolution s'accompagnant d'un fort dégagement de chaleur.

Les solutions aqueuses d'hydroxyde de potassium sont des liquides incolores ou légèrement jaunâtres, d'aspect plus ou moins visqueux suivant la concentration.

Dans le commerce, l'hydroxyde de potassium est retrouvé soit sous forme solide (pastilles, plaquettes, cylindres, etc.), soit sous forme de solutions aqueuses à diverses concentrations.

Les solutions de concentration supérieures à 2% d'hydroxyde de potassium sont corrosives ; celles dont les concentrations sont comprises entre 0,5% et 2% sont irritantes.

L'hydroxyde de potassium est utilisé pour la préparation de différents composés du potassium, la fabrication de savons, détergents, la fabrication de fibres synthétiques, en tant qu'agent de blanchiment, en galvanoplastie, photogravure, lithographie, pour la fabrication d'encre d'imprimerie.

1.1. Identification

Nom	hydroxyde de potassium
Numéro CAS	1310-58-3
Numéro EINECS	215-181-3
Synonyme	potasse caustique
Formule	KOH

1.2. Propriétés physico-chimiques

Forme physique	Solide blanc inodore très hygroscopique
Densité (relative à 20°C)	2.04
Masse molaire (g/mol)	56.11 g.mol ⁻¹
Point de fusion	360°C (anhydre) 380- 406°C (données variables selon les sources)
Point d'ébullition	1320- 1327°C
Solubilité dans l'eau	1100 g/L à 20°C très soluble dans l'eau, dégagement de chaleur
Pression de vapeur (Pa) :	0.13 kPa à 719°C
pH d'une solution aqueuse 0.1M (0.5611 g/L)	13,5-14

Source : INRS, 2012

1 ppm = 2.33 mg.m⁻³ à 20°C et 101,3 kPa

1.3. Classification et tableaux des maladies professionnelles

<p>Classement de l'hydroxyde de potassium (annexe VI du règlement CE 1272/2008 - CLP)</p>	<p>Toxicité aiguë (par voie orale), catégorie 4 ; H302 : Nocif en cas d'ingestion.</p> <p>Corrosion /irritation cutanée, catégories 1A, 1B, 1C ; H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves.</p> <p>Concentrations spécifiques :</p> <table border="0"> <tr> <td>C</td> <td>≥</td> <td>5 %</td> <td>Skin</td> <td>Corr.</td> <td>1A;</td> <td>H314</td> </tr> <tr> <td>2 %</td> <td>≤</td> <td>C < 5 %</td> <td>Skin</td> <td>Corr.</td> <td>1B;</td> <td>H314</td> </tr> <tr> <td>0,5 %</td> <td>≤</td> <td>C < 2 %</td> <td>Skin</td> <td>Irrit.</td> <td>2;</td> <td>H315</td> </tr> <tr> <td>0,5 %</td> <td>≤</td> <td>C < 2 %</td> <td>Eye</td> <td>Irrit.</td> <td>2;</td> <td>H319</td> </tr> </table>	C	≥	5 %	Skin	Corr.	1A;	H314	2 %	≤	C < 5 %	Skin	Corr.	1B;	H314	0,5 %	≤	C < 2 %	Skin	Irrit.	2;	H315	0,5 %	≤	C < 2 %	Eye	Irrit.	2;	H319
C	≥	5 %	Skin	Corr.	1A;	H314																							
2 %	≤	C < 5 %	Skin	Corr.	1B;	H314																							
0,5 %	≤	C < 2 %	Skin	Irrit.	2;	H315																							
0,5 %	≤	C < 2 %	Eye	Irrit.	2;	H319																							
<p>Classification CIRC</p>	<p>Non étudié</p>																												
<p>Tableau des maladies professionnelles</p>	<p>Non concerné</p>																												

2. VLEP existantes

2.1. Europe

Pas de valeurs européennes applicables pour l'hydroxyde de potassium.

2.1.1 France

Paramètre	Hydroxyde de potassium	
Source/Date	Circulaire du ministère de Travail du 13 mai 1987 (non parue au J.O.)	
Contraignant/indicatif		
VME – 8h	mg.m ⁻³	-
	ppm	-
VLE – 15 mn	mg.m ⁻³	2 mg.m ⁻³
	ppm	-
Mention peau	-	

2.1.2 Royaume-Uni

Paramètre	Hydroxyde de potassium	
Source/Date	http://www.hse.gov.uk/pubns/priced/eh40.pdf consulté le 06/06/2013	
TWA – 8h (HSE, 2000)	mg.m ⁻³	-
	ppm	-
STEL (HSE, 2000)	mg.m ⁻³	2 mg.m ⁻³
	ppm	-
Mention peau	NR	

2.1.3 Suède

Paramètre	Hydroxyde de potassium (poussières inhalables)	
Source/Date	http://www.av.se/dokument/inenglish/legislations/eng1118.pdf consulté le 06/06/2013	
LLV* (Level limit value 2005)	mg.m ⁻³	1 mg.m ⁻³
	ppm	-
CLV (ceiling limit value** ; 2005)	mg.m ⁻³	2 mg.m ⁻³
	ppm	-
Mention peau	NR	

* s'agit d'une valeur limite d'exposition professionnelle pour une exposition sur une journée de travail, normalement de 8 heures

** : il s'agit d'une valeur limite d'exposition professionnelle pour une exposition sur une période de référence de 15 minutes.

2.2. Etats-Unis

2.2.1 ACGIH

Paramètre	Hydroxyde de potassium	
Source/Date	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH).: 2006 TLVs and BEIs;	
TLV – TWA (2000)	mg/m ³	-
	ppm	-
TLV – STEL	mg/m ³	-
	ppm	-
TLV – C (1974)	mg/m ³	2 mg.m ⁻³ (American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Potassium hydroxide: TLV Chemical Substances 7th Edition Documentation; 2001 2 pages)
	ppm	-
Mention peau	-	

2.2.2 NIOSH

REL C : 2 mg.m⁻³ (cf <http://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0523.html> consulté le 06/06/2013)

3. Résumé de la synthèse du SCOEL

Aucun document sur cette substance n'a été produit par le SCOEL.



4. Cinétique et métabolisme

L'hydroxyde de potassium est corrosif sur le site de contact et n'induit *a priori* pas de toxicité systémique. En contact avec les tissus, l'hydroxyde de potassium est rapidement transformé en ses ions constitutifs et excrété dans les urines en tant qu'ion K^+ et neutralisé pour les ions HO^- . Les effets caustiques locaux de l'hydroxyde de potassium sont dus aux ions HO^- plutôt qu'aux ions K^+ (OECD, 2001).

5. Toxicité générale de l'hydroxyde de potassium

5.1. Toxicité chez l'Homme

5.1.1 Toxicité aiguë et subaiguë

5.1.1.1 Exposition par inhalation

Aucune étude relative à ce type d'exposition n'a été identifiée dans la littérature.

5.1.1.2 Exposition par ingestion

De nombreuses études par ingestion volontaire ou accidentelle relatives à l'hydroxyde de potassium sont référencées et ont montré en fonction des concentrations et des quantités ingérées, des brûlures au niveau de l'œsophage et de l'estomac, une nécrose, une perforation œsophagienne ou gastrique, des obstructions gastriques, des ulcérations profondes, des érosions hémorragiques, etc.

L'étude d'Edmonson en 1987, portant sur 43 enfants, fait référence à l'ingestion de produits caustiques dont l'hydroxyde de potassium (en solution de 8 à 25 %) et des effets sanitaires observés. Ceux-ci sont similaires à ceux décrits plus haut.

Zarguar *et al.*, (1992) ont montré les effets sur l'œsophage et l'estomac, suite à une ingestion estimée entre 50 et 200 mL d'une solution entre 25 et 37 %, d'hydroxyde de sodium chez 28 patients et d'hydroxyde de potassium chez 3 patients.

Ciftci et Senocak (1999) ont étudié l'obstruction gastrique chez 9 patients ayant ingérés des produits caustiques, dont 3 patients avec ingestion d'hydroxyde de potassium.

Rauber (1990) et Thompson *et al.*, (1990) font référence à l'ingestion de piles bouton, majoritairement par des enfants qui pouvaient contenir jusqu'à 12% de solution aqueuse d'hydroxyde de potassium à 45%.

Dans les études citées plus haut en plus du fait qu'elles correspondent à une exposition à l'hydroxyde de potassium (KOH) ou à l'hydroxyde de sodium (NaOH) par voie orale, aucune relation dose-réponse n'a pu être identifiée.

Plusieurs cas de cancer au niveau des cicatrices des lésions caustiques œsophagiennes ou gastriques, ont été constatés plusieurs années après ingestion de produits caustiques (Hopkins et Postlethwait, 1981).

5.1.1.3 Exposition par contact cutané

En contact avec les yeux, les muqueuses et la peau, l'hydroxyde de potassium produit des brûlures sévères (Patnaik 2007 ; Kuckelkorn *et al.*, 1993, Dick et Ahlers 1998). Au niveau oculaire, selon la concentration et la durée du contact, ces brûlures peuvent conduire à une atteinte visuelle (opacification permanente de la cornée, brûlures pouvant conduire à une cécité, etc.).

5.1.2 Toxicité chronique

Une étude réalisée chez des travailleurs de l'extraction et du broyage dans des mines de potasse n'a pas mis en évidence de lien avec des maladies (Waxweiler *et al.*, 1973).

Pahwa et McDuffie en 2009 ont étudié les facteurs pouvant contribuer à une augmentation du risque de développement d'un cancer sur 1434 travailleurs dans les mines de potasse. Après analyse des données, l'étude ne permettait d'émettre aucune conclusion.

Une étude dose-réponse entre l'exposition à la potasse, aux poussières de diesel, aux oxydes d'azote, en lien avec une atteinte de la fonction respiratoire a été menée dans deux mines de potasse (Lotz *et al.*, 2008). Quatre cent dix mineurs de la mine A et 463 mineurs de la mine B ont été examinés. Soixante-quinze pour cent de la cohorte de la mine A et 64 % de la mine B ont été examinés 5 ans après. Les expositions ont été mesurées sur les opérateurs de différentes fonctions caractéristiques. Les résultats de l'étude indiquent que l'exposition aux multiples composés peut causer des troubles de la fonction pulmonaire chez les mineurs de potasse exposés sur de longues périodes. Il est à noter qu'aucune évaluation précise des expositions à la potasse n'est disponible dans cette étude.

En raison de l'absence de données chez l'Homme relative à la toxicité du KOH, les études portant sur les composés analogues à cette substance ont été considérées et sont décrites plus loin dans ce rapport. Ainsi, l'hydroxyde de sodium, composé le plus proche d'un point de vue structural et de réactivité chimique, se dissocie totalement dans l'eau et les fluides biologiques en ions Na^+ et OH^- . De manière analogue, l'hydroxyde de potassium se dissocie en ions K^+ et OH^- . Dans la mesure où ce sont les ions hydroxydes qui sont responsables des effets caustiques locaux, les données concernant NaOH sont présentées ci-dessous.

5.2. Toxicité chez l'animal

5.2.1 Toxicité aiguë

Exposition par inhalation

Aucune donnée de toxicité de KOH par inhalation chez l'animal n'a été retrouvée dans la littérature scientifique.

Exposition par ingestion

Les données de toxicité aiguë par voie orale de KOH rapportent une DL_{50} à 365 mg.kg^{-1} par intubation gastrique chez des rats males (Johnson *et al.*, 1975). Des hémorragies de l'intestin et de l'estomac ainsi que des adhérences entre les organes abdominaux (estomac, pancréas, rate, foie et intestin grêle) sont observées suite à l'absorption de doses létales ou sub-létales. La mort survient 72h après l'exposition.

Bruce *et al.*, (1987) ont déterminé une DL_{50} à 273 mg.kg^{-1} par la méthode conventionnelle et de 388 mg.kg^{-1} par la méthode « up and down », par gavage chez des rats males.

Une troisième étude de toxicité aiguë par voie orale de KOH décrit une DL_{50} à 1230 mg.kg^{-1} par gavage chez des rats mâles, mais non à jeun (Smyth *et al.*, 1969).

Exposition par contact cutané

Une solution de KOH à 5%, testée sur la peau du lapin après application pendant 24h de 0,1 ml sur peau intacte et sur peau altérée avec un pansement semi-occlusif, est moyennement irritante sur peau intacte et extrêmement irritante sur peau altérée (Johnson *et al.*, 1975).

Un test de Draize a été réalisé sur l'œil de lapin. La solution de KOH à 5% est extrêmement irritante et corrosive pour l'œil, celle de KOH à 1% est irritante, celle de KOH à 0,5% est légèrement irritante et la solution de KOH à 0,1% est non irritante (Johnson *et al.*, 1975).

5.2.2 Toxicité à dose répétées

Aucune donnée de toxicité subchronique ou chronique par inhalation relative au KOH chez l'animal n'a été retrouvée dans la littérature scientifique.

En raison de l'absence de données expérimentales chez l'animal sur la toxicité de KOH permettant de construire une VLEP, les études portant sur l'hydroxyde de sodium, composé analogue sont présentées ci-dessous.

6. Toxicité générale de l'hydroxyde de sodium

6.1. Toxicité chez l'homme

6.1.1 Toxicité aiguë et subaiguë

Fritschi *et al.*,(2001) ont réalisé en 1996 une enquête transversale auprès de 2404 hommes exerçant dans 3 raffineries d'alumine et un port d'embarquement d'alumine. L'objectif de l'étude était d'examiner l'association entre symptômes respiratoires, atteinte de la fonction pulmonaire et les expositions cumulées à l'alumine et aux poussières de bauxite, et/ou celles plus récentes aux brouillards caustiques. Les travailleurs ont été interrogés sur leur activité professionnelle (tâches et sous-tâches effectuées), les symptômes respiratoires en relation avec leur activité professionnelle (sibilants, oppression thoracique, rhinite) et ont bénéficié d'une épreuve fonctionnelle respiratoire.

Des mesures atmosphériques étant disponibles pour l'alumine et la bauxite, une matrice emploi-exposition a été créée en prenant la moyenne géométrique des mesures d'exposition obtenues pour chacune des tâches pour chacune des années où existait cette tâche. En l'absence de mesures d'atmosphère pour une tâche donnée, celles qui existaient pour une tâche similaire ont été attribuées à la tâche. Les mesures d'exposition ont été extrapolées pour les périodes antérieures à partir de celles qui étaient disponibles. Quand les mesures d'exposition étaient indisponibles et qu'il n'était pas possible de rattacher la tâche à une similaire, la mesure d'exposition a été estimée à la moitié de la limite de détection, après avis des hygiénistes. Grâce à cette matrice, en sommant pour chaque année d'activité, les niveaux d'exposition aux tâches effectuées selon le temps passé à les réaliser, un niveau d'exposition cumulé à la bauxite et aux poussières d'alumine a été calculé.

En ce qui concerne les brouillards caustiques, des mesures statiques au poste de travail sur 15 minutes dans la zone de respiration du travailleur ont été pratiquées. A noter que les tâches réalisées par les travailleurs nécessitaient des mouvements et des sorties en dehors des zones de prélèvements. Les tâches impliquant une exposition à des pics de brouillards caustiques ont été classées de manière semi-quantitative en 3 groupes d'exposition :

- 1/ Faible (<0,05 mg.m⁻³),
- 2/ Moyen (entre 0,05 et 1 mg.m⁻³)
- 3/ Élevé (>1 mg.m⁻³).

Chaque sujet a été classé selon la valeur la plus élevée du pic d'exposition lors de la réalisation d'une des tâches dans son emploi actuel. Les auteurs précisent que la durée et la fréquence des pics d'exposition n'ont pas été examinées dans cette étude. Seuls les emplois actuels ont été considérés dans la mesure où les hygiénistes ne pouvaient pas estimer de manière fine l'exposition des travailleurs aux brouillards caustiques lors de leurs emplois précédents.

Dans cette étude, plus de 40% des sujets sont exposés aux brouillards caustiques (les travailleurs des raffineries 2 et 3 sont plus exposés que ceux de la raffinerie 1).

Huit cent vingt deux sujets ne sont pas exposés (34%), 160 (6,7%) sont exposés aux 3 nuisances et 636 (26%) ne sont exposés qu'à une seule nuisance parmi les 3. Les auteurs ne fournissent cependant aucune donnée sur ce dernier groupe de travailleurs.

Les sujets du groupe 3 (exposition au brouillard caustique >1 mg.m⁻³) sont les seuls à déclarer à l'interrogatoire des symptômes respiratoires tels que sibilants, rhinite. L'exploration de la fonction pulmonaire ne montre pas de différence significative entre les 3 groupes pour le volume expiratoire forcé en 1 seconde (FEV1). En revanche, concernant le second paramètre, le volume expiratoire

forcé (FVC), il est significativement plus élevé dans les groupes 2 et 3 sans que cette augmentation puisse être reliée à un quelconque effet.

Cette étude malgré ces nombreuses limites (étude transversale, multiexposition, mesure de l'exposition peu précise, effet critique pertinent recueilli par questionnaire) montre que les opérateurs en production dans le groupe le plus exposé ($> 1 \text{ mg.m}^{-3}$) aux brouillards caustiques ont déclaré significativement plus de symptômes respiratoires tels que sibilants et rhinite, mais ne montrent aucune modification de leur fonction pulmonaire.

6.2. Toxicité chez l'animal

6.2.1 Toxicité aiguë et subaiguë

Par voie orale, la nécrose de l'œsophage a été documentée chez des chats après une 1 seconde de contact avec 1 ml de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 30,5% (Leape *et al.*, 1971).

Des chiens ayant reçu par voie orale des doses de 10 à 15 cm³ de 10% de solution d'hydroxyde de sodium ont développé une gastrite hémorragique mortelle (Bosher *et al.*, 1951).

7. Construction des VLEP

7.1. Construction de la valeur limite d'exposition professionnelle sur 8h

Le profil toxicologique et la revue de la littérature effectuée n'ont mis en évidence aucun effet long terme.

L'hydroxyde de potassium qui possède une faible pression de vapeur est rapidement neutralisé dans l'air par le dioxyde de carbone. Les aérosols de KOH ne sont pas stables et sont rapidement transformés en bicarbonate et carbonate de potassium. Aussi des expositions aux vapeurs de KOH ne sont pas attendues (OECD, 2001).

L'hydroxyde de potassium est corrosif sur le site de contact et n'induit *a priori* pas de toxicité systémique. En contact avec les yeux, les muqueuses et la peau, l'hydroxyde de potassium produit des brûlures sévères. Au niveau oculaire, selon la concentration et la durée du contact, ces brûlures peuvent conduire à une atteinte visuelle (opacification permanente de la cornée, brûlures pouvant conduire à une cécité, etc.).

7.2. Construction de la valeur limite court terme sur 15 minutes

Bien que le profil toxicologique de cette substance soit imparfait et lacunaire, il permet d'identifier comme effet critique l'irritation des muqueuses de la voie respiratoire. Cet effet court terme et l'absence d'atteinte systémique justifient la mise en place uniquement d'une VLCT-15 min pour le KOH.

Aucune donnée pertinente n'est disponible dans la littérature pour construire une VLCT-15 min pour le KOH, même en considérant des composés analogues comme le NaOH. Des données récentes comme l'étude de Fritschi *et al.*, (2001) n'apportent pas d'élément pour confirmer ou infirmer la valeur limite court terme sur 15 minutes de 2 mg/m³ non réglementaire actuellement en vigueur depuis 1987.

7.3. Mention peau

La substance n'induisant pas d'effet systémique et ne disposant pas de donnée quantitative permettant de calculer une absorption cutanée, la mention peau ne peut pas être attribuée pour l'hydroxyde de potassium.

8. Conclusions

VLEP-8h : non recommandée

VLCT-15min : recommandation impossible sur la base d'éléments scientifiques.

Il est à noter l'existence d'une valeur limite d'exposition de 2 mg.m^{-3} non réglementaire en vigueur depuis 1987 pour laquelle aucun document support n'a été retrouvé.

Mention « peau » : non attribuée

9. Bibliographie

- American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH). Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 7th Edition; 2001.
- Anses. (2014). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel – Document de référence. (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, France). 122 p.
- Ashcraft KW, Padula RT. The effect of dilute corrosives on the esophagus. *Pediatrics*. 1974 Feb;53(2):226-32.
- Bosher Lw Jr, Burford Th, Ackerman L. The pathology of experimentally produced lye burns and strictures of the esophagus. *J Thorac Surg*. 1951 May;21(5):483-9.
- Bruce RD. A confirmatory study of the up-and-down method for acute oral toxicity testing, *Fundam Appl Toxicol*. 1987 Jan;8(1):97-100.
- Ciftci AO, Senocak ME, Büyükpamukçu N, Hiçsönmez A. Gastric outlet obstruction due to corrosive ingestion: incidence and outcome. *Pediatr Surg Int*. 1999;15(2):88-91.
- Dahmann D, Monz C, Sönksen H. Exposure assessment in german potash mining. *Int Arch Occup Environ Health*. 2007 Oct;81(1):95-107. Epub 2007 Jun 14.
- Dick RB, Ahlers H., Chemicals in the workplace: incorporating human neurobehavioral testing into the regulatory process. *Am J Ind Med*. 1998 May;33(5):439-53
- Edmonson MB. Caustic alkali ingestions by farm children *Pediatrics*. 1987 79(3):413-6
- Fritschi L, Klerk N, Sim M, Benke G, Musk AW, Respiratory Morbidity and Exposure to Bauxite, Alumina and Caustic Mist in Alumina Refineries, *J Occup Health*; 43: 231-237, 2001
- Hopkins RA, Postlethwait RW Caustic burns and carcinoma of the esophagus. *Ann Surg*. 1981 Aug;194(2):146-8.
- INRS. (2012). Hydroxyde de potassium et solutions aqueuses – FT 35. 'Fiches Toxicologiques'. (Institut National de Recherche et de Sécurité: Paris, France) accessible à <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2035> (consultée le 06/06/2013).
- Johnson GT, Lewis TR, Wagner WD. Acute toxicity of cesium and rubidium compounds. *Toxicol Appl Pharmacol*. 1975 May;32(2):239-45.
- Kuckelkorn R, Makropoulos W, Kottek A, Reim M. Retrospective study of severe alkali burns of the eyes. *Klin Monbl Augenheilkd*. 1993 Dec ;203(6) :397-402
- Leape LL, Ashcraft KW, Scarpelli DG, Holder TM. Hazard to health--liquid lye. *N Engl J Med*. 1971 Mar 18;284(11):578-81.
- Lotz G, Pnitzko S, Gierke E, Tittelbach U, Kersten N, Schneider WD. Dose-response relationships between occupational exposure to potash, diesel exhaust and nitrogen oxides and lung function: cross-sectional and longitudinal study in two salt mines. *Int Arch Occup Environ Health*. 2008 Aug;81(8):1003-19. Epub 2008 Jan 23.
- Musk W, de Klerk N, Beach J, Fritschi L, Sim M, Benke G, Abramson M, McNeil J. Respiratory symptoms and lung function in alumina refinery employees. *Occup Environ Med* 2000; 57 : 279-283.
- Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD) Screening Information Data Sheets (SIDS) (2001). SIDS Initial Assessment report for SIAM 13. Potassium Hydroxide.

Disponible sur le site internet <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/POTASSIUMHYD.pdf>
Consulté le 23/06/2011.

Pahwa P, McDuffie HH. Cancer among potash workers in Saskatchewan. *J Occup Environ Med.* 2009 Jul;51(7):858.

Patnaik P. A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 3rd Edition. New-York, Wiley (2007).

Rauber A. Button batteries: letting the skeleton out of our closet *Vet Hum Toxicol.* 1990 Oct;32(5):460-4.

Smyth, HF, Carpenter C P, Weil C S, Pozzani U, Striegel J A, Nycum J S. Range-finding toxicity data : list VII *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1969 30, 470-476.

Thompson N, Lowe-Ponsford F, Mant TG, Volans GN. Button battery ingestion: a review. *Adverse Drug React Acute Poisoning Rev.* 1990 Autumn;9(3):157-80.

Waxweiler RJ, Wagoner JK, Archer VE. Mortality of potash workers. *J Occup Med.* 1973 Jun;15(6):486-9.

Zargar SA, Kochhar R, Nagi B, Mehta S, Mehta SK. Ingestion of strong corrosive alkalis: spectrum of injury to upper gastrointestinal tract and natural history. *Am J Gastroenterol.* 1992 Mar;87(3):337-41

Partie B – Rapport d'évaluation des méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail

1. Utilisations professionnelles

L'hydroxyde de potassium est principalement utilisé dans les secteurs suivants :

- fabrication de savons, de détergents liquides et d'engrais,
- en chimie : analyse, synthèse organique,
- en galvanoplastie, photogravure et lithographie,
- comme produits industriels : électrolytes pour batteries alcalines, décapants pour peintures et vernis,
- en industrie alimentaire (additifs), pharmaceutique, médecine vétérinaire...

(Source : Fiche toxicologique FT 35 INRS - 2012)

2. Présentation et discussion des méthodes de mesure de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail

2.1. Recensement et classement des méthodes de mesure

Les méthodes de mesure de la concentration d'une substance dans l'air des lieux de travail sont évaluées de manière à recommander une ou plusieurs méthodes de référence permettant d'effectuer des mesures de concentration de la substance à des fins de comparaison avec les valeurs limites d'exposition professionnelle établies par le CES VLEP.

L'objectif n'est pas de classer l'ensemble des méthodes selon un système de notation chiffrée mais plutôt de présenter de manière structurée et systématique les critères permettant d'arriver à un choix final fondé sur un jugement scientifique.

- Catégorie 1A : méthodes reconnues et validées
- Catégorie 1B : méthodes partiellement validées
- Catégorie 2 : méthodes indicatives (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités).
- Catégorie 3 : méthode non adaptée, des critères essentiels de validation sont absents ou inappropriés

Quatre méthodes ont été recensées.

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des méthodes de mesurage de l'hydroxyde de potassium dans l'air des lieux de travail

N°	Méthodes	Protocoles	Catégorie
1	Dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique	Protocole 1 : Mesure des aérosols basiques - MétroPol (Fiche 028 – 2002) Protocole 2 : Alkaline dusts - Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994)	3
2	Dosage de l'élément potassium par spectrométrie d'absorption atomique flamme	Protocole 3 : Method OSHA-ID-121 (2002) : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres	2
3	Dosage de l'élément potassium par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)	Protocole 4 : Norme NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – <ul style="list-style-type: none"> • partie 1 : Échantillonnage (juillet 2012) • partie 2 : Préparation des échantillons (mars 2012) • partie 3 : Analyse (décembre 2005) Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003) Protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003) Protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)	3
4	Dosage des cations par chromatographie ionique	Protocole 8 : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides Protocole 9 : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique. Protocole 10 : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)	2

Pour l'ensemble de ces méthodes, le prélèvement est effectué à l'aide d'un système de prélèvement de la fraction inhalable muni d'un filtre.

Le graphique ci-dessous présente le domaine pour lesquelles les différentes méthodes ont été testées ainsi que leur limite de quantification.

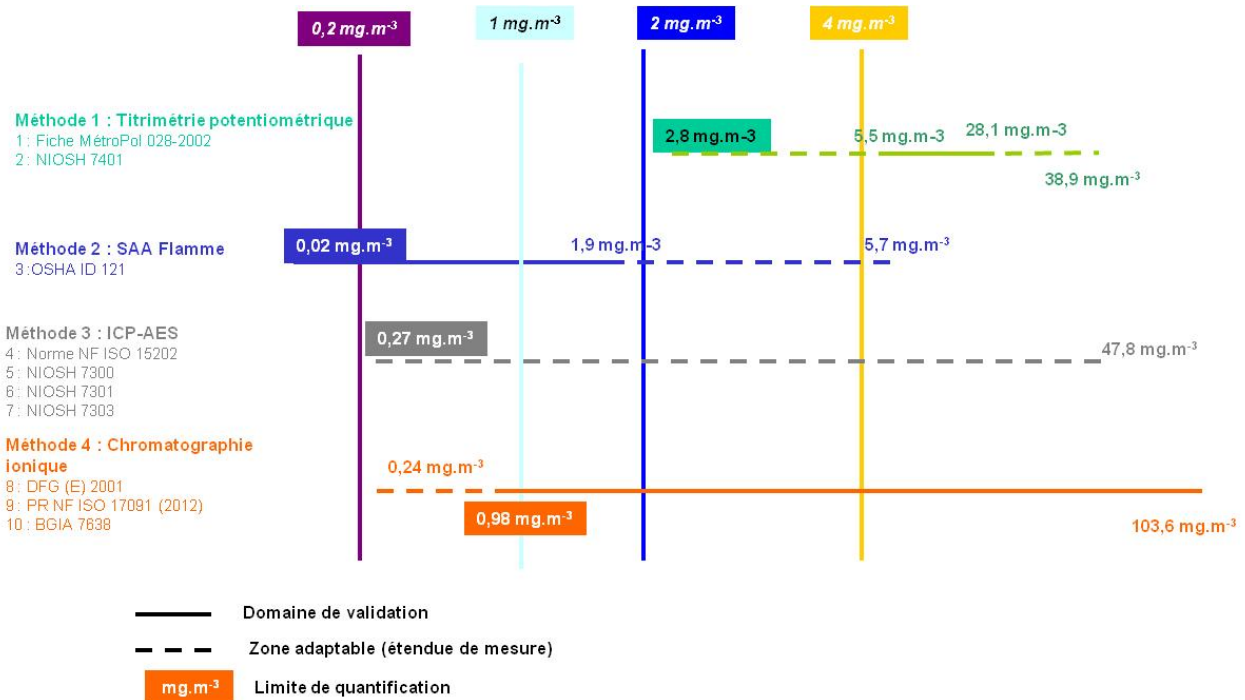


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification des différentes méthodes comparés au domaine 0,1 à 2 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ pour l’hydroxyde de potassium (pour des mesures sur 15 min)

2.2. Discussion des méthodes de mesure

2.2.1 Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 1 a et 1b

Aucune méthode n’est classée en catégorie 1a ou 1b.

2.2.2 Evaluation détaillée des méthodes classées en catégorie 2

2.2.2.1 Méthode 2 : dosage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l’air par spectrométrie d’absorption atomique flamme

La méthode 2 est décrite dans : le **protocole 3** (Method OSHA-ID-121 (2002) : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres).

Cette méthode concerne les métaux et métalloïdes et consiste à effectuer un prélèvement de l’air à analyser au travers d’une cassette fermée de diamètre 37mm équipée d’un filtre, qui est ensuite désorbé dans l’eau désionisée, pour faire l’objet d’une analyse par spectrométrie d’absorption atomique flamme.

Les paramètres relatifs à la validation sont rappelés ci-dessous :

- Domaine de validation :

- en équivalent KOH : 0,02 – 1,9 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevés et un volume de désorption de 20 mL
- Incertitudes : uniquement des informations sur le CV = 6,3 %
- Limite de détection :
 - en équivalent KOH : 0,002 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevés et un volume de désorption de 20 mL
- Limite de quantification :
 - en équivalent KOH : 0,02 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevés et un volume de désorption de 20 mL
- Taux de récupération : 93,3 % pour 125 à 200 µg de potassium déposé sur le filtre, soit 6 à 9,6 mg.m⁻³ de KOH pour 30 L d'air prélevé
- Étude de la conservation : aucune information relative aux données de conservation des échantillons n'est disponible dans le protocole.

Capacité de la méthode pour le suivi de la valeur 2 mg.m⁻³ sur 15 min de :

La méthode est validée entre 0,01 et 0,95 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min. Cependant la méthode est adaptable en modifiant le volume de désorption : une désorption avec 60 mL - au lieu des 20 mL prévus dans le protocole - permettrait d'étendre de domaine de travail jusqu'à 5,7 mg.m⁻³) soit 0,015 et 2,85 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min.

Il est à noter que les données de validation concernent uniquement des paramètres analytiques, le protocole ne présente aucune donnée de validation comprenant la phase de prélèvement.

Par ailleurs, cette méthode manque de sélectivité. En effet, elle ne permet pas de différencier KOH des autres sels de potassium.

Cette méthode est donc classée en **catégorie 2**.

2.2.2.2 Méthode 4 : dosage des cations par chromatographie ionique

La méthode 4 est décrite dans les protocoles suivants :

- **protocole 8** : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkanin earth hydroxides,
- **protocole 9** : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique,
- **protocole 10** : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂).

Cette méthode concerne les cations et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers un filtre monté sur un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable pour collecter les particules de LiOH, NaOH, KOH et Ca(OH)₂. Ce filtre est ensuite soumis à une extraction avec de l'eau ou un éluant acide afin de dissoudre les hydroxydes particulaires. L'éluant est traité ensuite par chromatographie ionique avec suppression pour séparer les éléments Li, Na, K et Ca. A l'issue de cette séparation les précédents éléments sont mesurés à l'aide d'un détecteur conductimétrique.

Les données de validation du protocole 9 sont issues des protocoles 8 et 10. La différence entre les données est liée au dispositif de prélèvement de la fraction inhalable utilisé : en France il s'agit de la cassette 37 mm fermée, avec un débit de 2 L.min⁻¹, alors qu'en Allemagne (protocole 8 et 10), il s'agit du GSP avec un débit de prélèvement de 3,5 L.min⁻¹.

Ne sont reprises ci-dessous que les données de validation établies à partir d'un volume d'air de 30L correspondant à un prélèvement de 15 min avec une cassette fermée à 2 L.min⁻¹.

- Domaine de validation : 0,98 à 103,6 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevés
- Etendue de mesure : 0,48 à 103,6 mg.m⁻³ pour 30 L d'air prélevés

Cependant il serait possible d'adapter l'étendue de mesure en reprenant le filtre par un volume d'éluant plus faible (par exemple passer de 10 mL à 5 mL), ce qui permet d'obtenir une étendue de mesure de 0,24 à 51,8 mg.m⁻³ : pour 30 L d'air prélevés avec une pompe réglée à 2 L.min⁻¹).

- Taux de récupération : 100%
- Conservation des échantillons : au moins 4 semaines
- Interférence : Les éléments Na, K et Ca sont omniprésents dans l'environnement et s'ils sont présents en grande quantité dans l'air prélevé, d'autres sels solubles de Na, K et Ca peuvent affecter de façon significative les mesurages de NaOH, KOH et Ca(OH)₂
- Incertitudes : < 22 %
- Limite de quantification :
 - ✓ 0,48 mg.m⁻³ (pour 30 L d'air prélevés),
 - ✓ 0,24 mg.m⁻³ (pour 30 L d'air prélevés), avec une reprise du filtre par 5 mL d'éluant au lieu des 10 mL prévus dans la méthode.
- Limite de détection :
 - ✓ 0,14 mg.m⁻³ (pour 30 L d'air prélevés),
 - ✓ 0,07 mg.m⁻³ (pour 30 L d'air prélevés), avec une reprise du filtre par 5 mL d'éluant au lieu des 10 mL prévus dans la méthode.

Les éléments Na, K et Ca sont omniprésents dans l'environnement et s'ils sont présents en grande quantité dans l'air prélevé, d'autres sels solubles de Na, K et Ca peuvent affecter de façon significative les mesurages de NaOH, KOH et Ca(OH)₂. Cette méthodologie donne des résultats plus défavorables par rapport à la méthode par dosage titrimétrique (Méthode n°1), en effet des résultats de type faux-positifs sont possibles alors que des résultats de type faux-négatifs ne sont pas possibles, contrairement à la méthode par dosage titrimétrique.

Capacité de la méthode pour le suivi de la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min :

La méthode est validée entre 0,5 et 2 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min avec une limite de quantification proche de 0,1 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min, qui pourrait être adaptée en modifiant le volume de la solution d'extraction du filtre (la LQ serait alors inférieure à 0,1 fois la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min). Cependant cette méthode manque de sélectivité en effet elle ne permet pas de différencier KOH des autres sels de potassium : raison pour laquelle cette méthode est classée en **catégorie 2**.

2.2.3 Explication de la classification des méthodes en catégorie 3

2.2.3.1 Méthode 1 : dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique

La méthode 1 est décrite dans les protocoles suivants :

- **protocole 1** : Fiche MetroPol 028-2002,
- **protocole 2** : Méthode NIOSH 7401 : NMAM issue 2 - 1994.

Cette méthode concerne les substances basiques (KOH, NaOH, LiOH) à l'état d'aérosols et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers d'une cassette fermée de diamètre 37 mm équipée d'un filtre en PTFE (porosité 1µm), disposé sur un tampon de cellulose ; celui-ci est ensuite désorbé (isopropanol ou acide chlorhydrique selon les protocoles), s'en suit une analyse par titrage potentiométrique. Les différents protocoles cités ne permettent pas de différencier KOH des autres hydroxydes (NaOH, LiOH).

Les paramètres relatifs à la validation sont rappelés ci-dessous :

- Domaine de validation : 0,76 à 3,9 mg.m⁻³ (pour 360 L d'air prélevés) en équivalent NaOH
 - soit en équivalent KOH : 5,5 mg.m⁻³ à 28,1 mg.m⁻³ (pour 70 L d'air prélevés)
- Etendue de mesure : 0,4 mg.m⁻³ à 5,4 mg.m⁻³ (pour 360 L d'air prélevés) en équivalent NaOH
 - en équivalent KOH : 2,8 mg.m⁻³ à 38,9 mg.m⁻³ (pour 70 L d'air prélevés)
- Taux de récupération : > 95% dans le cadre de l'étude de conservation des échantillons
- Conservation des échantillons : 7 jours à température ambiante (25°C)
- Interférence : toutes autres substances acides ou alcalines, carbonates, cyanure, le CO₂ de l'air est susceptible de réagir avec les substances alcalines adsorbées sur le filtre et conduire à la formation de carbonates.
- Incertitudes : précision ± 16,2% ; Biais : 5,6 %
- Limite de détection : 0,03 mg par échantillon (équivalent NaOH) soit :
 - en équivalent KOH : 0,6 mg.m⁻³ (pour 70 L d'air prélevés)
- Limite de quantification : 0,14 mg par échantillon (équivalent NaOH) soit :
 - en équivalent KOH : 2,8 mg.m⁻³ (pour 70 L d'air prélevés)

Capacité de la méthode pour le suivi de la valeur de 0,2 mg.m⁻³ sur 15 min:

La méthode est classée en **catégorie 3** en raison du domaine de travail non adapté à la mesure de la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min, du manque de sélectivité (cette méthode ne permet pas de différencier KOH des autres hydroxydes) et des interférences mentionnées.

2.2.3.2 Méthode 3 : dosage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif ICP-AES

La méthode 3 est décrite dans les protocoles suivants :

- **protocole 4** : Norme NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif – partie 1 : Échantillonnage de juillet 2012 - partie 2 : Préparation des échantillons de mars 2012 et partie 3 : Analyse de décembre 2005).
- **protocole 5** : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003)
- **protocole 6** : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003)
- **protocole 7** : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)

Cette méthode concerne les métaux et métalloïdes et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers un filtre, désorbé en solution acide à chaud, pour faire ensuite l'objet d'une analyse par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif ICP-AES.

Les paramètres relatifs à la validation sont rappelés ci-dessous :

- Domaine de validation : Non précisé
- Etendue de mesure : 0,01 mg.m⁻³ à 2 mg.m⁻³ (pour 500 L d'air prélevés) en équivalent K
 - en équivalent KOH : 0,27 mg.m⁻³ à 47,8 mg.m⁻³ (pour 30 L d'air prélevés)
- Taux de récupération : > 95% dans le cadre de l'étude de conservation des échantillons
- Conservation des échantillons : Non précisé
- Incertitudes : Non précisé

- Limite de détection : $69,3 \text{ ng.mL}^{-1}$ soit $1,73 \text{ }\mu\text{g}$ par échantillon (équivalent K) soit :
 - en équivalent KOH : $0,08 \text{ mg.m}^{-3}$ (pour 30 L d'air prélevés)
- Limite de quantification : soit $5,7 \text{ }\mu\text{g}$ par échantillon équivalent K (LQ estimée à partir de $3,3 * \text{LD}$) soit :
 - en équivalent KOH : $0,27 \text{ mg.m}^{-3}$ (pour 30 L d'air prélevés)

Capacité de la méthode pour le suivi de la valeur de 2 mg.m^{-3} sur 15 min:

L'étendue de mesure est comprise entre 0,14 et 24 fois la valeur de 2 mg.m^{-3} sur 15 min; cependant le manque de données relatives à la validation et de sélectivité (cette méthode ne permet pas de différencier KOH des autres sels de potassium) font que cette méthode est classée en **catégorie 3**.

3. Conclusions et recommandations

Deux méthodes sont classées en catégorie 2 :

- la **méthode 2**, décrite dans le protocole 3 (Method OSHA-ID-121 (2002) : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres), concerne les métaux et métalloïdes et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers un filtre, qui est désorbé dans l'eau désionisée, pour faire ensuite l'objet d'une analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme,
- la **méthode 4**, décrite dans les protocoles : protocole 8 : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides, protocole 9 : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique et protocole 10 : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂). Cette méthode concerne les cations et consiste à effectuer un prélèvement de l'air à analyser au travers un filtre monté sur un dispositif de prélèvement pour collecter les particules de LiOH, NaOH, KOH et Ca(OH)₂. Ce filtre est ensuite soumis à une extraction avec de l'eau ou un éluant acide, traité par chromatographie ionique avec suppression pour séparer les éléments Li, Na, K et Ca. A l'issue de cette séparation les précédents éléments sont mesurés à l'aide d'un détecteur conductimétrique.

Deux autres méthodes ont été recensées et classées en **catégorie 3**, en raison du caractère incomplet des données d'évaluation de la méthode de dosage de l'élément potassium:

- la **méthode 1**, décrite dans le protocole 1 (Mesure des aérosols basiques - MétroPol (Fiche 028 – 2002)) et le protocole 2 (Alkaline dusts - Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994),
- la **méthode 3**, décrite dans le protocole 4 : Norme NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif, le protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003), le protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003) et le protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)

Aucune méthode recensée ne répond parfaitement aux exigences de la norme NF EN 482.

Les méthodes 2 et 4 ont été classées en catégorie 2, en raison de leur défaut de sélectivité. Néanmoins, les données de validation disponibles pour la méthode 4 sont plus complètes que les données de validation recensées pour la méthode 2 (essentiellement analytiques).

En l'absence d'autres sources de potassium, cette méthode permettrait d'évaluer la concentration de l'hydroxyde de potassium dans une atmosphère aux fins de comparaison avec la valeur de 2 mg.m⁻³ sur 15 min non réglementaire en vigueur depuis 1987.

Le groupe recommande donc pour le suivi et le contrôle de la valeur 2 mg.m⁻³ sur 15min la méthode indicative suivante :

Méthode		Protocole	Catégorie
N°	descriptif		
4	Prélèvement de la fraction inhalable à l'aide d'une cassette 37mm et d'un filtre en fibre de quartz - Dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique - Dosage des cations par chromatographie ionique	Protocole 8 : Method DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkaïn earth hydroxides	2
		Protocole 9 : PR NF ISO 17091- Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique.	
		Protocole 10 : BGIA 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)	

4. Bibliographie

Recensement des méthodes jusqu'en décembre 2012.

AFNOR FD CEN/TR 15230 (2005) Atmosphère des lieux de travail – Guide pour l'échantillonnage des fractions d'aérosols inhalables, thoraciques et alvéolaires

AFNOR NF EN 482 (2012) Exposition sur les lieux de travail – Exigences générales concernant les performances des procédures de mesure des agents chimiques,

AFNOR NF EN 689 (1995) Atmosphère des lieux de travail – conseil pour l'évaluation de l'exposition aux agents chimiques aux fins de comparaison avec des valeurs limites et stratégie de mesurage

AFNOR PR NF ISO 17091 (2012) : Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique

AFNOR NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif :

partie 1 : Échantillonnage (juillet 2012)

partie 2 : Préparation des échantillons (mars 2012)

partie 3 : Analyse (décembre 2005).

AFNOR NF EN 1232 (1997) Air des lieux de travail – Pompes pour l'échantillonnage individuel des agents chimiques – Exigences et méthodes d'essai

AFNOR NF EN 1540 (2012) Atmosphère des lieux de travail – Terminologie

AFNOR NF EN 13890 (2009) Atmosphère des lieux de travail – Procédure de mesurage des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air – exigences et méthodes d'essai

AFNOR NF ISO 7708 (1996) : Qualité de l'air – Définition des fractions de taille des particules pour l'échantillonnage lié au problème de santé

BGIA 7638 – Kennzahl 7638 - hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂) IFA Arbeitsmappe Messung von Gefahrstoffen 42 Lfg V/09 — Hrsg : Deutsche Gesetzliche Unfallversicherung (DGUV), Berlin - Erich Schmidt Verlag, Berlin

DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides : Breuer, D. and Heinrich, B. (2012). Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides (lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide) [Air Monitoring Methods, 2003]. In The MAK-Collection for Occupational Health and Safety (eds and). doi:10.1002/3527600418.am131065e0008

INRS Fiche MétroPol - Mesure des aérosols basiques - Fiche 028 – 2002

NIOSH 7401 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition – Alkaline dusts Method 7401, issue 2 dated 15 August 1999

NIOSH 7300 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition – Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Method 7300, issue 3 dated 15 March 2003.

NIOSH 7301 - NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), Fourth Edition – Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Method 7301, issue 1 dated 15 March 2003

OSHA-ID 121- OSHA Sampling and analytical methods – Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres - Method ID 121 revised February 2002 1980

Date de validation du rapport d'expertise collective par le comité d'experts spécialisé : le 09/03/2015.

Signature :

Maisons-Alfort, le / /,

Au nom des experts du CES « VLEP»,

**Pr Claude VIAU
Président du CES**

ANNEXES

Annexe 1 : Annexes de la partie B : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

Annexe 1.1 : Méthode 1 : Prélèvement actif par pompage sur filtre PTFE–dissolution en phase liquide (isopropanol ou acide chlorhydrique) – analyse par titrimétrie potentiométrique

METHODE n°1		Dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique	
DESCRIPTION			
Paramètres		Protocole 1 : Mesure des aérosols basiques MétroPol (Fiche 028 – 2002)	Protocole 2 : Alkaline dusts Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Aérosol	Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif	Actif
	Système de prélèvement	Cassette porte filtre de 37 mm de Ø contenant un filtre en PTFE de 1 µm de porosité et un tampon de cellulose	
	Débit	1 L /min (fraction inhalable : cassette fermée) 2 L.min ⁻¹ (fraction maximale collectée : cassette ouverte)	De 1 à 4 L.min ⁻¹
	Volume	15 à 30 L	70 L à 1000 L
	Durée	15 min	17,5 min (pour un débit à 4 L.min ⁻¹) ou 35 min (pour un débit à 2 L.min ⁻¹)
Analyse	Préparation échantillon	Dissolution dans une solution d'isopropanol et chlorure de potassium	Dissolution dans une solution d'acide chlorhydrique (0,01N)
	Technique d'analyse	Titrage potentiométrique : les résultats sont exprimés en équivalents NaOH ou KOH ou en équivalent OH ⁻	Titrage potentiométrique : la méthode mesure l'ensemble des substances alcalines en présence : les résultats sont exprimés en équivalents NaOH
	Paramètres analytiques	/	/

METHODE n°1	Dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique	
DONNEES DE VALIDATION		
Paramètres	Protocole 1 : Mesure des aérosols basiques MétroPol (Fiche 028 – 2002)	Protocole 2 : Alkaline dusts Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994)
Domaine de validation / étendue de mesure	NR	<u>Domaine de validation (en équivalent NaOH) : 0,76 à 3,9 mg.m⁻³</u> (pour 360 L d'air prélevé) <u>Etendue de mesure (en équivalent NaOH) : 0,4 mg.m⁻³ à 5,4</u> mg.m ⁻³ (pour 360 L d'air prélevés)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	NR
Taux de récupération	<ul style="list-style-type: none"> >95% dans le cadre de l'étude de conservation des échantillons (Annexe n°1 de la Fiche 028), par prélèvement sur cassette ouverte à 0,5 L.min⁻¹ 	Moyenne : 105 % à partir d'atmosphère dopée en NaOH
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	NA
Capacité / Volume de claquage	NA	NA
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	<u>Domaine de travail (en équivalent NaOH) : 0,4 à 5,4 mg.m⁻³</u> (pour 360 L d'air prélevé)
Essais de conservation et de stockage avant analyse	<ul style="list-style-type: none"> Aucune perte significative après 60 jours de conservation à température ambiante (Annexe n°1 de la Fiche 028), Etude réalisée par dépôts de NaOH (de 20 µg à 800 µg) directement sur le filtre. 	7 jours à température ambiante (25°C)
Conditions environnementales	NR	NR

METHODE n°1	Dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique	
DONNEES DE VALIDATION		
Paramètres	Protocole 1 : Mesure des aérosols basiques MétroPol (Fiche 028 – 2002)	Protocole 2 : Alkaline dusts Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994)
Sélectivité	Ce protocole ne permet pas de différencier KOH des autres hydroxydes ; cependant il est possible de réaliser une analyse complémentaire par électrophorèse capillaire pour différencier Na ⁺ de K ⁺ . Survenue d'interférence en présence de carbonate et de cyanure dans l'atmosphère et de toute autre substance acide ou alcaline.	Ce protocole ne permet pas de différencier KOH des autres hydroxydes. Survenue d'interférence en présence de toutes autres substances acides ou alcalines ; le CO2 de l'air peut réagir avec avec les substances alcalines adsorbées sur le filtre et entrainer la formation de carbonates.
Spéciation	Non	Non

METHODE n°1		Dosage des hydroxydes par titrimétrie potentiométrique	
CARACTERISTIQUES			
Paramètres		Protocole 1 : Mesure des aérosols basiques MétroPol (Fiche 028 – 2002)	Protocole 2 : Alkaline dusts Méthode NIOSH 7401 (NMAM issue 2 - 1994)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	Fidélité 16,2 % Biais : 5,6 %
	Limite de détection	NR	0,03 mg par échantillon (équivalent NaOH) soit : • 0,08 mg.m ⁻³ (pour 360 L d'air prélevés)
	Limite de quantification	NR	0,14 mg par échantillon (équivalent NaOH) soit : • 0,39 mg.m ⁻³ (pour 360 L d'air prélevés)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR
	Limite de détection	NR	0,03 mg par échantillon (équivalent NaOH) soit : • 0,4 mg.m ⁻³ (pour 70 L d'air prélevés)
	Limite de quantification	NR	0,14 mg par échantillon (équivalent NaOH) soit : • 2 mg.m ⁻³ (pour 70 L d'air prélevés)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		/	

Annexe 1.2 : Méthode 2 : Prélèvement par pompage sur filtre – désorption dans l'eau désionisée– analyse de l'élément potassium par spectrométrie d'absorption atomique flamme

METHODE n°2		Dosage des métaux et metalloïdes par spectrométrie d'absorption atomique
DESCRIPTION		
Paramètres		Protocol 3 : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres – méthode OSHA ID-121 (2002)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Aérosol
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Filtre (ester de cellulose MCE ou polyvinyl chloride PVC) : porosité 0,8 µm et un tampon de cellulose
	Débit	2 L.min ⁻¹
	Volume	30 L
	Durée	15 min
Analyse	Préparation échantillon	Mise en solution dans l'eau désionisée.
	Technique d'analyse	Analyse par spectrométrie d'absorption atomique (flamme)
	Paramètres analytiques	$\lambda = 766,5 \text{ nm}$ / fente = 1,4 nm / flamme = Air/acétylène

METHODE n°2	Dosage des métaux et metalloïdes par spectrométrie d'absorption atomique
DONNEES DE VALIDATION	
Paramètres	Protocol 3 : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres – méthode OSHA ID-121 (2002)
Domaine de validation / étendue de mesure	0,02 - 2 µg/mL en équivalent K soit 0,029 – 2,9 µg/mL en équivalent KOH soit 0,02 – 1,9 mg.m ⁻³ pour 30 L d'air prélevés et un volume de désorption de 20 mL
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR
Taux de récupération	93,3% (dopage des filtres de 125 à 200 µg en équivalent K, soit 6 à 9,6 mg.m ⁻³ de KOH pour 30 L d'air prélevé)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA
Capacité / Volume de claquage	NA
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	0,02 µg/mL à 2 µg/mL en équivalent K soit 0,02 – 1,9 mg.m ⁻³ pour 30 L d'air prélevés et un volume de désorption de 20 mL
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Absence de donnée sur la conservation des échantillons (ne semble pas être une exigence pour les métaux)
Conditions environnementales	NR
Sélectivité	Ce protocole ne permet pas de différencier KOH des autres sels de potassium.
Spéciation	Non

METHODE n°2		Dosage des métaux et metalloïdes par spectrométrie d'absorption atomique
CARACTERISTIQUES		
Paramètres		Protocol 3 : Metal and metalloid particulates in workplace atmospheres – méthode OSHA ID-121 (2002)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR
	Limite de détection	NR
	Limite de quantification	NR
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	CV : 6,3 %
	Limite de détection	< 0,002 µg/mL (en équivalent K pour 20 mL) soit < 0,002 mg.m ⁻³ (en équivalent KOH pour 30 L d'air prélevés)
	Limite de quantification	0,02 µg/mL (en équivalent K pour 20 mL) soit 0,02mg.m ⁻³ (en équivalent KOH pour 30 L d'air prélevés)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES		
Informations complémentaires		/

Annexe 1.3 : Méthode 3 : Prélèvement par pompage sur filtre – désorption en solution acide– analyse de l'élément potassium par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)

METHODE n°3		Dosage des métaux et metalloïdes par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)			
DESCRIPTION					
Paramètres		Protocole 4 : NF ISO 15202 : Détermination des métaux et metalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif	Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003)	protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003	protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Aérosol			
Prélèvement	Actif / passif	Actif			
	Système de prélèvement	Dispositif de prélèvement de la fraction inhalable contenant un filtre (fibre de verre, fibre de quartz, ester de cellulose mixte MCE ou polychlorure de vinyle PVC ou de polytétrafluoroéthylène PTFE) ⁷	Dispositif de prélèvement contenant contenant un filtre en ester de cellulose de 0,8 µm de porosité ou polychlorure de vinyle PVC de 5 µm de porosité	Dispositif de prélèvement contenant contenant un filtre en ester de cellulose de 0,8 µm de porosité	
	Débit	1 L.min ⁻¹ à 5 L.min ⁻¹ ⁸ (+/- 5%)	1 L.min ⁻¹ à 4 L.min ⁻¹		
	Volume	30 L (pour un prélèvement de 15 min)	15 à 60 L pour un prélèvement de 15 min	Aucune information pour le K (En attente de validation)	
	Durée	15 à 480 min	5 à 480 min	Aucune information pour le K (En attente de validation)	
Analyse	Préparation échantillon	Attaque acide à chaud (voir les différents protocoles en annexe de la norme NF ISO 15202-2)	Attaque acide (acide nitrique et perchlorhydrique) à chaud	Attaque acide (acide nitrique et chlorhydrique) à chaud	

⁷ Le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable utilisé en France est la cassette fermée Ø 37mm

⁸ Le débit recommandé avec la cassette fermée est de 2 L.min⁻¹ pour la fraction inhalable

METHODE n°3		Dosage des métaux et metalloïdes par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)			
DESCRIPTION					
Paramètres		Protocole 4 : NF ISO 15202 : Détermination des métaux et metalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif	Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003)	protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003	protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)
	Technique d'analyse	Dosage des métaux et metalloïdes par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)			
	Paramètres analytiques	Voir notice technique du fabricant			

METHODE n°3		Dosage des métaux et métalloïdes par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)		
DONNEES DE VALIDATION				
Paramètres	Protocole 4 : NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif	Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003)	protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003)	protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)
Domaine de validation / étendue de mesure	Ce protocole est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans l'EN 482 pour les métaux étudiés (As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Te, V, Y, Zn), le potassium n'a pas été étudié.	<u>Etendue de mesure</u> : 0,005 à 2 mg.m ⁻³ (pour 500 L d'air prélevés)		Aucune information pour le K (En attente de validation)
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
Taux de récupération	NR	Pour les filtres en ester de cellulose : 97,6 % pour 10 x la limite de détection instrumentale 90,8 % 3 x la limite de détection instrumentale Pour les filtres en PVC : 99,2 % pour 10 x la limite de détection instrumentale 96,4 % 3 x la limite de détection instrumentale	Pour les filtres en ester de cellulose : 95,8 % pour 10 x la limite de détection instrumentale 94,7 % 3 x la limite de détection instrumentale Pour les filtres en PVC : 91,6 % pour 10 x la limite de détection instrumentale 61,4 % 3 x la limite de détection instrumentale	Aucune information pour le K (En attente de validation)
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA	NA	NA	Aucune information pour le K (En attente de validation)

METHODE n°3	Dosage des métaux et métalloïdes par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)			
DONNEES DE VALIDATION				
Paramètres	Protocole 4 : NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif	Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003)	protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003)	protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOS 7303 (NMAM issue 1 : 2003)
Capacité / Volume de claquage	NA	NA	NA	Aucune information pour le K (En attente de validation)
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Absence de donnée sur la conservation des échantillons	Absence de donnée sur la conservation des échantillons ; cependant le protocole précise que les échantillons sont stables		
Conditions environnementales	L'annexe D propose une formule de correction des concentrations de métaux et métalloïdes dans l'air par rapport aux conditions de référence.	NR	NR	NR
Sélectivité	Ce protocole ne permet pas de différencier KOH des autres sels de potassium.			
Spéciation	Non			

METHODE n°3		Dosage des métaux et métalloïdes par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES)			
CARACTERISTIQUES					
Paramètres		Protocole 4 : NF ISO 15202 : Détermination des métaux et métalloïdes dans les particules en suspension dans l'air par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif	Protocole 5 : Elements by ICP (Nitric/Perchloric Acid Ashing) – Méthode NIOSH 7300, (NMAM issue 3 : 2003)	protocole 6 : Elements by ICP (Aqua Regia Ashing) – Méthode NIOSH 7301, (NMAM issue1 : 2003)	protocole 7 : Elements by ICP (Hot Block/HCl/Hno3 Digestion) – Méthode NIOSH 7303 (NMAM issue 1 : 2003)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
	Limite de détection	NR	Limite instrumentale : 1,73 µg par filtre soit 69,3 ng/mL (avec un volume de reprise de 25 mL)		Aucune information pour le K (En attente de validation)
	Limite de quantification	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
	Limite de détection	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
	Limite de quantification	NR	NR	NR	Aucune information pour le K (En attente de validation)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES					
Informations complémentaires		Ce protocole est conforme aux exigences générales de performance spécifiées dans l'EN 482 pour les métaux étudiés (As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Se, Sb, Sn, Te, V, Y, Zn), le potassium n'a pas été étudié.	/	/	/

Annexe 1.4 : Méthode 4 : Prélèvement actif par pompage sur filtre – désorption (eau ou solution d'acide sulfurique) – analyse par chromatographie ionique avec suppression

METHODE n°4		Dosage de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique		
DESCRIPTION				
Paramètres		Protocole 9 : PR NF ISO 17091 : Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique	Protocole 8 : DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides	Protocole 10 : BGIA 7638 : hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)
Gaz/vapeur – Aérosol - Mixte		Aérosol		
Prélèvement	Actif / passif	Actif		
	Système de prélèvement	Dispositif de prélèvement de la fraction inhalable (en polytétrafluoroéthylène PTFE, polychlorure de vinyle PVC, polyéthylène, polypropylène ou polycarbonate) contenant un filtre en fibre de quartz (ou autre si validé) de 0,3 µm de diamètre de diffusion ⁹ . Le niveau de variabilité des blancs est considérable : ainsi chaque lot de filtres doit faire l'objet de vérification (détermination de la limite de quantification) avant toute utilisation.	Dispositif de prélèvement GSP ¹⁰ (en polytétrafluoroéthylène PTFE, polychlorure de vinyle PVC, polyéthylène, polypropylène ou polycarbonate) contenant un filtre en fibre de quartz de 0,3 µm de diamètre de diffusion. Le niveau de variabilité des blancs est considérable : ainsi chaque lot de filtres doit faire l'objet de vérification (détermination de la limite de quantification) avant toute utilisation.	Dispositif de prélèvement GSP contenant un filtre en fibre de quartz.
	Débit	2 L.min ⁻¹	3,5 L.min ⁻¹	
	Volume	30 L	420 L ou 52,5 L (pour VLCT)	
	Durée	15 min	2 heures ou 15 min (pour VLCT)	

⁹ Le dispositif de prélèvement de la fraction inhalable utilisé en France est la cassette fermée Ø 37mm

¹⁰ Le GSP est un dispositif de prélèvement de la fraction inhalable utilisé notamment en Allemagne.

METHODE n°4		Dosage de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique	
DESCRIPTION			
Paramètres		Protocole 9 : PR NF ISO 17091 : Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique	Protocole 8 : DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkaline earth hydroxides
		Protocole 10 : BGIA 7638 : hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH)₂)	
Analyse	Préparation échantillon	Dissolution dans une solution d'eau ou d'acide sulfurique (10mL)	Dissolution dans une solution d'acide sulfurique (aux ultra-sons) (10 mL)
	Technique d'analyse	Des aliquotes de solution sont traités par chromatographie ionique avec suppression pour séparer les éléments Li, Na, K et Ca extraits avec les autres cations. A l'issue de cette séparation, les éléments Li, Na, K et Ca sont mesurés à l'aide d'un détecteur conductimétrique.	
	Paramètres analytiques	/	

METHODE n°4	Dosage de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique		
DONNEES DE VALIDATION			
Paramètres	Protocole 9 : PR NF ISO 17091 : Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique	Protocole 8 : DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkalin earth hydroxides	Protocole 10 : BGIA 7638 : hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)
Domaine de validation / étendue de mesure	Domaine de validation (pour 420 L prélevés) : 0,034 mg.m ⁻³ à 2,38 mg.m ⁻³ Soit 0,01435 mg à 1 mg par échantillon : ce qui fait pour 30 L d'air prélevés une étendue de mesure : 0,48 mg.m ⁻³ à 33,3 mg.m ⁻³ Domaine de validation (pour 420 L d'air prélevés) : 0,07 mg.m ⁻³ à 7,4 mg.m ⁻³ Avec une limite de quantification de 0,03 mg.m ⁻³		
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption	NR		
Taux de récupération	100 % +/- 2% (étude sur filtre dopés)	100 % +/- 5%	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	NA		
Capacité / Volume de claquage	Aucun claquage ne se produit (les filtres de quartz) pour des charges de filtre allant jusqu'à 1 mg	NR	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	0,6 mg.L ⁻¹ à 6 mg.L ⁻¹ (pour K)	0,6 mg.L ⁻¹ à 6 mg.L ⁻¹ (pour K)	
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Taux de récupération > 95% après une durée de stockage de 4 semaines	Pas de variation significative de la teneur après une conservation de 7 jours à température ambiante puis 27 jours à 4°C (étude faite par dopage de deux séries de filtres - à basse 0,07 mg.m ⁻³ et haute teneur 1mg.m ⁻³ -)	
Conditions environnementales	L'annexe A propose une formule de correction des concentrations par rapport aux conditions de référence (température et pression).	Le protocole propose une formule de correction des concentrations par rapport aux conditions de référence (température et pression). Une étude de l'impact d'un fort taux d'humidité a été réalisée : aucune influence n'a été mise en évidence.	Une étude de l'impact d'un fort taux d'humidité a été réalisée : aucune influence n'a été mise en évidence.
Sélectivité	Les éléments Na, K et Ca sont omniprésents dans l'environnement et s'ils sont présents en grande quantité dans l'air prélevé, d'autres sels solubles de Na, K et Ca peuvent affecter de façon significative les mesurages de NaOH, KOH et Ca(OH) ₂ .		

Spéciation	Non
-------------------	-----

METHODE n°4		Dosage de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique		
CARACTERISTIQUES				
Paramètres		Protocole 9 : PR NF ISO 17091 : Détermination de l'hydroxyde de lithium, hydroxyde de sodium, hydroxyde de potassium et dihydroxyde de calcium – méthode par chromatographie ionique	Protocole 8 : DFG (E) (2001) : Alkali metal hydroxides and alkalin earth hydroxides	Protocole 10 : BGIA 7638 : hydroxides (LiOH, NaOH, KOH, Ca(OH) ₂)
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Variabilité analytique évaluée à partir de filtres dopés : CV est compris entre 0,8% et 1,9%. Incertitude élargie de la méthode de prélèvement et d'analyse (facteur d'élargissement de 2) < 22 %	Variabilité analytique évaluée à partir de filtres dopés : CV est compris entre 0,8 % et 1,94%. Le protocole précise que la méthode respecte les dispositions de la norme EN 482.	Variabilité analytique évaluée à partir de filtres dopés : CV est compris entre 0,8 % et 1,94%. Incertitude élargie (facteur d'élargissement de 2) est de 20,6 % (moyenne).
	Limite de détection	0,01 mg.m ⁻³ (pour 420 L et volume de désorption de 10 mL) équivalent KOH (estimation en considérant que la LD est 3,3 fois inférieure à la LQ)	0,009 mg.m ⁻³ équivalent KOH (pour 420 L et volume de désorption de 10 mL) (estimation en considérant que la LD est 3,3 fois inférieure à la LQ)	
	Limite de quantification	1 mg.L ⁻¹ (K), soit 0,034 mg.m ⁻³ équivalent KOH (pour 420 L d'air prélevé et volume de désorption de 10mL)	1 mg.L ⁻¹ (K), soit 0,03 mg.m ⁻³ équivalent KOH pour 420 L d'air prélevé et volume de désorption de 10 mL	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Variabilité analytique évaluée à partir de filtres dopés : CV est compris entre 0,8% et 1,9%. Incertitude élargie (facteur d'élargissement de 2) < 22 %	Variabilité analytique évaluée à partir de filtres dopés : CV est compris entre 0,8 % et 1,94%. Le protocole précise que la méthode respecte les dispositions de la norme EN 482.	Variabilité analytique évaluée à partir de filtres dopés : CV est compris entre 0,8 % et 1,94%. Incertitude élargie (facteur d'élargissement de 2) est de 20,6 % (moyenne).

	Limite de détection	0,14 mg.m ⁻³ équivalent KOH (pour 30 L) (estimation en considérant que la LD est 3,3 fois inférieure à la LQ)	0,08 mg.m ⁻³ équivalent KOH (pour 52,5 L d'air prélevé et 10mL de désorption) (estimation en considérant que la LD est 3,3 fois inférieure à la LQ)
	Limite de quantification	1 mg.L ⁻¹ (K), soit 0,48 mg.m ⁻³ équivalent KOH (pour 30 L d'air et dosorption avec 10mL)	1 mg.L ⁻¹ (K), soit 0,27 mg.m ⁻³ équivalent KOH (pour 52,5 L d'air prélevé et 10mL de désorption)
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES			
Informations complémentaires		/	

METHODE 1		
DONNEES DE VALIDATION		
Paramètres		
Domaine de validation		
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption		
Taux de récupération		
Capacité / Volume de claquage		
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)		
Essais de conservation et de stockage avant analyse		
Conditions environnementales		
Sélectivité		
Spéciation		
CARACTERISTIQUES		
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	
	Limite de détection	
	Limite de quantification	
INFORMATIONS COMPLEMENTAIRES		
Informations complémentaires		

Annexe 2 : Consultation publique

Ce rapport a fait l'objet d'une consultation publique sur le site internet de l'Anses du 01/10/2014 au 01/12/2014.

Les personnes ou organismes suivants ont fait parvenir leurs commentaires lors de la phase de consultation :

- NIOSH (National institute for occupational safety and health ; USA)



Agence nationale de sécurité sanitaire
de l'alimentation, de l'environnement et du travail
14 rue Pierre et Marie Curie
F94701 Maisons-Alfort cedex
www.anses.fr
[@Anses_fr](https://twitter.com/Anses_fr)