

Anions minéraux M-53

Prélèvement : Actif sur cassette avec filtres imprégnés

Analyse : chromatographie ionique avec suppression détection conductimétrique

Données de validation _____ Validation partielle

Numéro de la méthode _____ M-53

Ancien numéro de fiche _____ 009

Substances

Informations générales

Nom	Lien CMR	Fiche Toxicologique
Anions minéraux	CMR-INRS	FT Acide chlorhydrique FT Acide nitrique FT Acide phosphorique FT Acide sulfurique FT Acide fluorhydrique

Nom
Anions minéraux

Substance	données de validation
Anions minéraux	Validation_335

Famille de substances

- ANIONS MINERAUX

Principe et informations

Elle s'applique aux acides minéraux (acides bromhydrique, chlorhydrique, fluorhydrique, nitreux, nitrique, phosphorique, sulfurique), à leurs sels présents dans l'atmosphère des lieux de travail sous forme de gaz, de particules ou de mélange des 2 phases (aérosols mixtes). Pour les composés particuliers fluorés insolubles se référer à la méthode **Acide fluorhydrique et composés particuliers fluorés insolubles (M-113 ¹)**

¹ https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_113

Les composés minéraux sous forme particulaire sont retenus sur un préfiltre (par exemple membrane en PTFE ou membrane PVC dans le cas des fluorures insolubles - voir **Acide fluorhydrique et composés particuliers fluorés insolubles**).

Les brouillards d'acides non volatils (acides sulfurique et phosphorique) sont également collectés sur le pré-filtre (et sur les parois).

Dans le cas des brouillards d'acides volatils (acides bromhydrique, chlorhydrique, fluorhydrique, nitreux, nitrique) la phase particulaire est collectée initialement sur le préfiltre (et sur les parois) puis ré-évaporée par le passage de l'air avant d'être piégée finalement sur un (ou plusieurs) filtre(s) imprégné(s). La phase gazeuse de ces brouillards est directement collectée sur le(s) filtre(s) imprégné(s).

Principe de prélèvement et d'analyse

Etat physique _____ Aérosols (mélange de gaz ou vapeurs / particules)

Type de prélèvements _____ Actif

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement ²

²<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-principe/metropol-prelevement-principe.pdf>

Nom du dispositif _____ cassette avec filtres imprégnés

Technique analytique _____ CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVEC MEMBRANE DE SUPPRESSION

Injecteur _____ PASSEUR AUTOMATIQUE

Détecteur _____ CONDUCTIMETRIE

Domaine d'application

Substance
Anions minéraux

Liste des réactifs

- ACIDE SULFURIQUE
- BICARBONATE DE SODIUM
- CARBONATE DE SODIUM ANHYDRE
- EAU
- SOLUTION ETALON 1g/L

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ³

³<http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20953>

Méthode de prélèvement

Généralité sur le prélèvement des aérosols⁴

⁴ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-generalite-aerosol/metropol-prelevement-generalite-aerosol.pdf>

Nombre d'éléments (dispositifs) composant le dispositif en série _____ 1

Dispositif de prélèvement

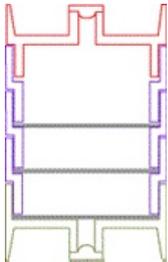
- Type de dispositif _____
- CASSETTE 37 mm 4 pièces
- Support ou substrat de collecte _____
- 2 FILTRES EN FIBRE DE QUARTZ IMPREGNES
 - MEMBRANE PTFE (Téflon)

Préparation du substrat :

Imprégner les filtres en fibres de quartz à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 à 5 g / 100 mL dans l'eau, en déposant 500 µL de solution. Sécher à l'étuve à 50°C

Commentaires, conseils, consignes :

Déposer au fond de la cassette 1 filtre en fibre de quartz imprégné, puis au premier étage un second filtre imprégné puis au second étage la membrane PTFE $\leq 1 \mu\text{m}$



Conditions de prélèvement

Débit (L/min) _____ 2

15 minutes (VLEP-CT possible dans ces conditions) _____ oui

Temps de prélèvement maximum _____ 8

Pompe de prélèvement

- Pompe à débit de 1 à 3 L/min

Compléments

L'absence d'interférences peut être vérifiée en analysant quelques filtres après imprégnation.

Les deux filtres imprégnés de 500 µL de Na_2CO_3 à 5 % peuvent éventuellement être remplacés par un seul filtre imprégné de 500 µL de Na_2CO_3 à 10 %. Dans ce cas, la solution de désorption est plus basique et il est plus difficile de mettre en évidence un éventuel claquage.

Utilisation de la cassette fermée pour le prélèvement d'aérosols⁵

⁵ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-cassette/metropol-prelevement-cassette.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire⁶

⁶ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-principe/metropol-analyse-principe.pdf>

Préparation de l'analyse

Conditions de conservation testée et validée pour les prélèvements :

Les espèces prélevées et celles formées sur le filtre imprégné sont stables indéfiniment.

Remarque : En cas de prélèvement de brouillards il est prudent d'attendre quelques jours pour que la totalité des gaz dissous soit transférée vers les filtres imprégnés. Cette précaution peut s'avérer utile également si des gaz sont adsorbés sur des particules avec lesquelles ils ne réagissent pas.

Séparation des plages _____ oui

Nombre d'étapes de préparation _____ 3

Commentaires sur les étapes :

La première étape concerne la désorption du filtre imprégné.

La seconde étape concerne la désorption du préfiltre.

La troisième étape consiste à récupérer la substance sur les parois de la cassette.

1 étape de préparation :

Etape de préparation n° 1

Séparation des plages _____ oui

Solvant ou solution _____

- EAU
- ELUANT

Type de préparation _____

- Désorption

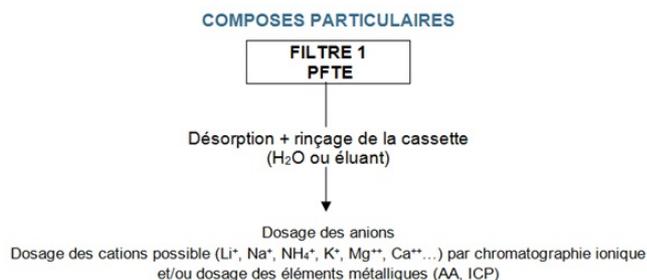
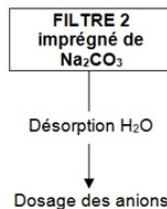
Volume _____ 10mL

Ultrasons _____ 5min

Autres conditions de préparation :

- Ouvrir la cassette en veillant à ne pas perdre de particules éventuellement déposées sur parois qui précèdent le préfiltre et à ne pas polluer les filtres imprégnés
- Déposer séparément chaque filtre utilisé pour le prélèvement, les blancs de laboratoire et de terrain sur le fond de bécchers ou de flacons (voir schéma dans la partie Commentaires ci dessous).
- Introduire 5 à 20 mL de solution adaptée (eau ou éluant) sur chaque filtre.
- Lors de l'analyse de la fraction particulaire effectuer un rinçage de la partie supérieure de la cassette avec un volume connu du solvant de désorption (en général 5 à 10 mL) pour récupérer les particules éventuellement présentes sur les parois.
- Soumettre les flacons aux ultrasons pendant 5 à 10 minutes (ou agitation mécanique pendant 30 minutes).

Remarque : Traiter les blancs de laboratoire et les blancs de terrain de la même façon.

Commentaires :**COMPOSES GAZEUX**

Remarque : La méthode ne permet pas de distinguer les acides sulfurique et phosphorique de leurs sels.

Commentaires, conseils ou conditions particulières

Filtrer les échantillons avant injection

1 condition analytique :

Condition analytique n° 1

Les conditions analytiques utilisées lors du développement de la méthode sont fournies avec les données de validation.

Technique analytique _____	▪ CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVEC MEMBRANE DE SUPPRESSION
Injecteur _____	▪ PASSEUR AUTOMATIQUE
Colonne _____	▪ ECHANGEUSE D'IONS ▪ SUPRESSEUR
Détecteur _____	▪ CONDUCTIMETRIE

Etalonnage et expression des résultats

La méthode d'étalonnage indiquée est celle utilisée lors du développement. Elle n'a cependant pas de caractère obligatoire

Méthodes d'étalonnage pour la quantification des polluants⁷

⁷<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-etalonnage.pdf>

Principe d'étalonnage _____	externe
Solvant de l'étalon _____	▪ Même solvant que celui des échantillons

Commentaires :

Réaliser des étalons à partir de substances de référence, commerciales ou synthétisées en laboratoire. Le solvant utilisé pour réaliser les solutions sera celui choisi pour le traitement des échantillons.

Préparer une gamme d'étalonnage, dans la même matrice que les échantillons (ne pas oublier le filtre imprégné)

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

La concentration réelle C (en mg/m³) dans l'air est donnée par :

$$C = (C_x \times d - C_b) \times \frac{V}{V}$$

avec :

C_x (mg/L) : concentration de la substance dans l'échantillon

d : facteur de dilution

C_b (mg/L) : concentration moyenne de la substance dans les blancs de laboratoire

v (mL) : volume de jaugeage

V (L) : volume d'air prélevé

Calcul de la concentration atmosphérique⁸

⁸<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-resultat-calcul-concentration.pdf>

Compléments :

Des exemples de conditions d'analyse sont données dans les données de validation.

Les quantités obtenues sont données en anions.

Note : La concentration dans l'air de l'acide correspondant à l'anion analysé est obtenue en multipliant la concentration en anion par un facteur (f) approprié.

Rappel :

- Les composés particulaires (sels et brouillards d'acide non volatils) sont dosés sur le préfiltre.
- Les brouillards des acides volatils (phase gazeuse et particulaire) sont dosés sur les filtres imprégnés.

Anion	Acide	Facteur de conversion (f)
F ⁻	HF	1,053
Cl ⁻	HCl	1,028
Br ⁻	HBr	1,013
NO ₂ ⁻	HNO ₂	1,022
NO ₃ ⁻	HNO ₃	1,016
SO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄	1,021
PO ₄ ³⁻	H ₃ PO ₄	1,032

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

- NF ISO 21438 (indice de classement AFNOR NF X 43-211). Air des lieux de travail. Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique. Partie 1 : Acides non volatils (acide sulfurique et acide phosphorique), 2008 ; Partie 2 : acides volatils, sauf acide fluorhydrique (acide chlorhydrique, acide bromhydrique et acide nitrique), 2010 ; Partie 3 : Acide fluorhydrique et fluorures particuliers, novembre 2010.
- V. LAMANT - B. OURY - Méthodes de prélèvement et d'analyse des aérosols d'acides, de bases et des sels. NS 75, Paris, INRS, Janvier 1990.
- M. HÉRY, V. LAMANT, B. OURY, A. PELTIER - Méthodes de prélèvements d'aérosols d'acides, de bases et de sels. Cahiers de notes documentaires, 1987, 129, ND 1650, pp. 553-563.
- A. PELTIER, V. LAMANT - Prélèvement et dosage du fluor et de ses composés minéraux. NS 47, Paris, INRS, Avril 1984.
- M. HÉRY, F. DIÉBOLD, G. HUBERT, B. OURY - Fabrication de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés et composés. Exposition aux composés fluorés et acides minéraux. Cahiers de notes documentaires, 1990, 141, ND 1803, pp. 809-816.
- M. HÉRY, G. HECHT, J.M. GERBER, M. DOROTTE, J. REFUFFAUD, A. BOULET, J.C. LIMASSET - Fabrication du dioxyde de titane par le procédé sulfurique. Évaluation des expositions chimiques. Cahiers de notes documentaires, 1991, 145, ND 1855, pp. 693-698.
- B.O. HALLBERG, J. RUDLING, A. HULTMAN, M. HULTENGREN - A filter method for the active and passive monitoring of sulfur dioxide in workplace air. Scand. J. Work Environ. Health, 10, 1984, pp. 305-309.
- A. PELTIER - Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie. Cahiers de notes documentaires, 2000, 178, ND 2122, pp. 37-41.
- BREUER D., HOWE A. - Performance of methods for measurement of exposure to inorganic acids in workplace air. Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8, 120-126.
- DEMANGE M., OURY V., ROUSSET D. - Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 2 : Sampling capacity and breakthrough tests for sodium carbonate-impregnated filters. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011, 8, 11, 642-651.
- HOWE A., MUSGROVE D., BREUER D., GUSBETH K., Moritz A., DEMANGE M., OURY V., ROUSSET D., DOROTTE M. - Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 1 : sampling hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) from a test gas atmosphere. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011, 8, 8, 492-502.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
009	Jusqu'au 31/05/2010	Création et mises à jour
009/V01.01	31/05/2010	Création de l'historique
		Nouvelle présentation
		Précisions sur le principe du prélèvement
		Précisions sur le risque d'interférences
		- Annulation de la possibilité d'utiliser des membranes PVC-acrylonitrile (DM800) comme préfiltre sauf en cas de prélèvement de fluorures insolubles (risque de sous-estimation des très faibles quantités d' HNO_3). - Introduction d'un 2 ^{ème} filtre pour augmenter la capacité globale du dispositif de prélèvement et permettre de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de claquage
		Bibliographie complétée et révisions éditoriales diverses
		- Suppression de la possibilité d'utiliser des préfiltres en PTFE s'il y a fusion (fluorures insolubles) - Introduction d'une méthode de fusion alternative
		- Précisions sur le domaine d'application de cette annexe
		- Combinaison des annexes 10 et 11 - Introduction des données concernant la capacité des filtres imprégnés pour les acides volatils
009/V01.02	23/07/2010	Porosité du filtre PTFE
		Affichage des données de validation
009/V01.03	2013	Révision de la terminologie
M-53/V01	Novembre 2015	Mise en ligne Prélèvement sur cassette fermée Tous les anions minéraux Analyse par chromatographie ionique avec suppression
M-53/V01.1	Septembre 2016	Correction porosité membrane
M-53/V01.2	Mai 2017	Précisions pour redéfinir les brouillards d'acides volatils et d'acides non volatils. Principe et informations, analyse