

## Anions minéraux M-137

**Prélèvement :** Actif sur cassette avec filtres imprégnés

**Analyse :** chromatographie ionique sans suppression détection conductimétrique

**Données de validation** \_\_\_\_\_ Validation partielle

**Numéro de la méthode** \_\_\_\_\_ M-137

**Ancien numéro de fiche** \_\_\_\_\_ 009

### Substances

#### Informations générales

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

| Nom             |
|-----------------|
| Anions minéraux |

| Substance       | données de validation |
|-----------------|-----------------------|
| Anions minéraux | Validation_126        |

#### Famille de substances

- ANIONS MINÉRAUX

#### 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**.

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-évacuée 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** <sup>1</sup>

<sup>1</sup> <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 SANS MEMBRANE DE SUPPRESSION

**Injecteur** \_\_\_\_\_ PASSEUR AUTOMATIQUE

**Détecteur** \_\_\_\_\_ CONDUCTIMETRIE

## Domaine d'application

| Substance       |
|-----------------|
| Anions minéraux |

## Liste des réactifs

- ACETONITRILE
- ACIDE BORIQUE
- ACIDE GLUCONIQUE
- ACIDE PHTALIQUE
- EAU
- GLYCEROL
- HYDROXYDE DE LITHIUM
- METHANOL
- SOLUTION ETALON 1g/L

**Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire** <sup>2</sup>

<sup>2</sup> <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20953>

## Méthode de prélèvement

**Généralité sur le prélèvement des aérosols** <sup>3</sup>

<sup>3</sup> <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

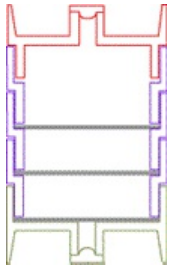
- Type de dispositif** \_\_\_\_\_ ■ CASSETTE 37 mm 4 pièces
- Support ou substrat de collecte** \_\_\_\_\_ ■ 2 FILTRES EN FIBRE DE QUARTZ IMPREGNES  
 ■ MEMBRANE PTFE (Téflon)

#### Préparation du substrat :

Imprégner les filtres en fibres de quartz à l'aide d'une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 5 g / 100 mL dans l'eau, en déposant 500  $\mu\text{L}$  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'interférents peut être vérifiée en analysant quelques filtres après imprégnation.

Les deux filtres imprégnés de 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 5 % peuvent éventuellement être remplacés par un seul filtre imprégné de 500  $\mu\text{L}$  de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 10 %. Dans ce cas, la solution de désorption est plus basique et il est plus difficile de mettre en évidence un éventuel daquage.

#### Utilisation de la cassette fermée pour le prélèvement d'aérosols<sup>4</sup>

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

## Méthode d'analyse

### Principe général de l'analyse en laboratoire<sup>5</sup>

<sup>5</sup> <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** \_\_\_\_\_ 2

#### Commentaires sur les étapes :

La première étape décrit la désorption des supports de collecte.

La deuxième étape décrit la filtration des solutions de désorption sur résine.

Rappel : Le préfiltre et les filtres imprégnés sont désorbés et dosés séparément

**2 étapes de préparation :**

Etape de préparation n° 1

**Séparation des plages** \_\_\_\_\_ oui

**Solvant ou solution** \_\_\_\_\_ ■ EAU  
■ ELUANT

**Type de préparation** \_\_\_\_\_ ■ Désorption

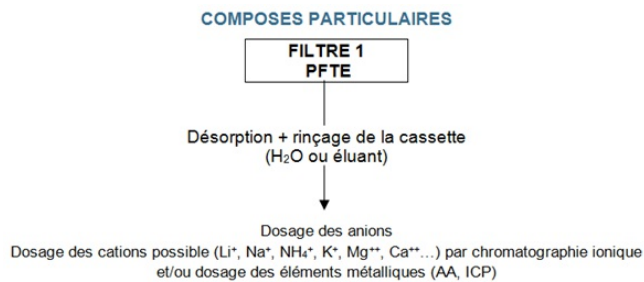
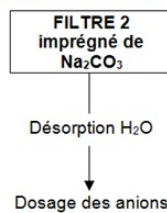
**Volume** \_\_\_\_\_ 10mL

**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 béciers 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.

Etape de préparation n° 2

**Solvant ou solution** \_\_\_\_\_ ■ EAU

**Type de préparation** \_\_\_\_\_ ■ Percolation

**Volume** \_\_\_\_\_ 5mL

**Autres conditions de préparation :****Traitement sur résine H<sup>+</sup>**

Première méthode

- Préparation de la résine H<sup>+</sup>

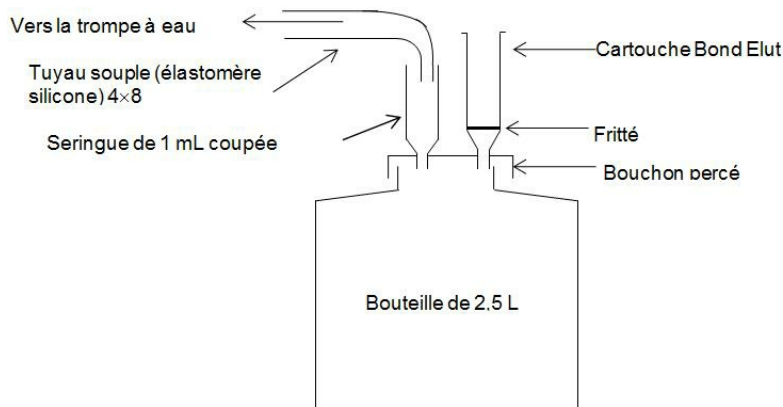
Juste avant l'analyse :

- préparer le montage n° 1 ou utiliser le dispositif d'extraction liquide/solide vendu dans le commerce,
- placer une ou de(s) cartouche(s) vide(s) munie(s) d'un fritté sur le dispositif,
- relier le dispositif à la trompe à eau,
- mettre en place la trompe à eau de façon à créer un vide modéré (5 à 7 cm Hg),

- rincer chaque cartouche avec de l'eau,
  - verser dans chaque cartouche, au moyen d'une pipette automatique, 1,5 mL d'une solution aqueuse de résine échangeuse de cations soit environ 500 mg de résine,
  - mettre en place un fritté, préalablement rincé avec de l'eau, à la partie supérieure de la cartouche ; tasser avec un agitateur en verre,
  - placer sur la cartouche un adaptateur et une cartouche vide de 15 mL,
  - rincer avec un grand volume d'eau (50 mL par exemple),
  - sécher la résine après le dernier rinçage en appliquant un vide plus poussé.
- La cartouche est prête à l'emploi.

#### montage 1

Préparation de la cartouche de résine H<sup>+</sup>



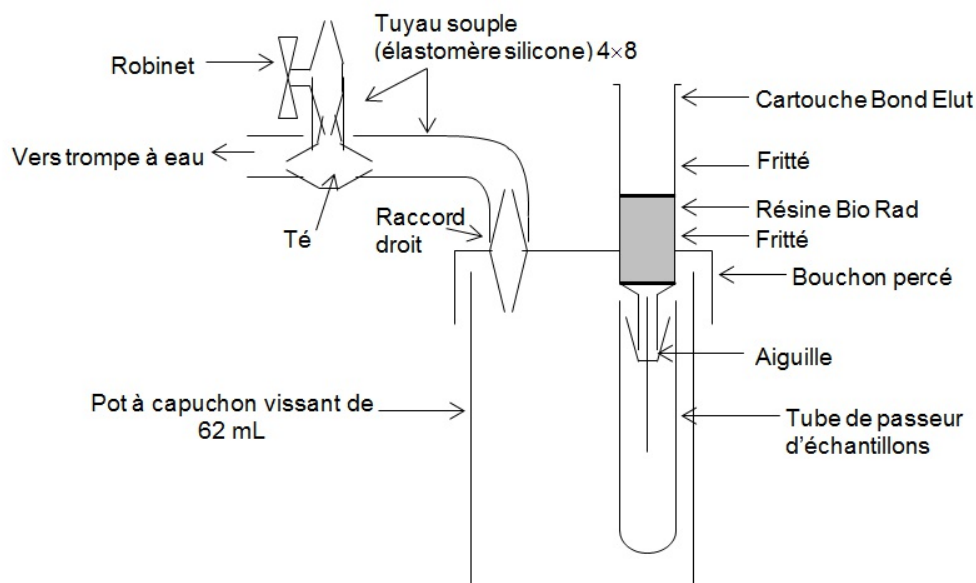
#### ■ Traitement de l'échantillon

Juste avant l'analyse :

- préparer le montage n° 2 ou un dispositif équivalent,
- prélever 5 mL de désorbat,
- le faire passer sur la résine goutte à goutte en réglant le débit de la trompe à eau,
- recueillir la solution à analyser dans un tube du passeur d'échantillon.

#### montage 2

Traitement des échantillons



#### Deuxième méthode

- Lavage préalable de la résine :
  - faire passer 2 L d'eau sur environ 10 g de résine placés sur un système de filtration sur fritté avec filtre de cellulose,

- sécher sous vide.
  - Préparation de la suspension aqueuse de résine :
    - la suspension est préparée avec un mélange 50/50 en masse d'eau et de résine fraîchement lavée,
    - la suspension est maintenue en agitation par un barreau aimanté et prélevée à l'aide d'une micropipette à embout jetable.
  - Traitement des désorbats des filtres imprégnés :
    - prélever 2,5 mL de désorbat (décanté 1 à 2 heures afin d'éviter l'entraînement de particules solides),
    - ajouter 1 mL de suspension de résine H+ dans l'eau.
- Ce traitement correspond à un ajout de 0,5 mL d'eau (dont on tiendra compte soit en appliquant dans les calculs un facteur de dilution, soit en faisant subir le même traitement aux solutions d'étalonnage).

## 1 condition analytique :

### Condition analytique n° 1

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

|                                   |  |
|-----------------------------------|--|
| <b>Technique analytique</b> _____ | ■ CHROMATOGRAPHIE IONIQUE SANS MEMBRANE DE SUPPRESSION |
| <b>Injecteur</b> _____            | ■ PASSEUR AUTOMATIQUE                                  |
| <b>Colonne</b> _____              | ■ ECHANGEUSE D'IONS                                    |
| <b>Détecteur</b> _____            | ■ CONDUCTIMETRIE                                       |

### Commentaires, conseils ou conditions particulières :

Des exemples de conditions d'analyse en fonction des colonnes sont données dans les "données de validation - compléments".

## 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 polluants<sup>6</sup>

<sup>6</sup><http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-etalonnage.pdf>

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| <b>Principe d'étalonnage</b> _____ | externe                                   |
| <b>Solvant de l'étalon</b> _____   | ■ 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/m<sup>3</sup>) dans l'air est donnée par :

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

avec :

C<sub>x</sub> (mg/L) : concentration de la substance dans l'échantillon

d : facteur de dilution

C<sub>b</sub> (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 atmosphérique<sup>7</sup>

<sup>7</sup><http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-resultat-calcul-concentration.pdf>

### Compléments :

Remarque

Les courbes d'étalonnage peuvent être tracées en fonction de la hauteur ou de la surface des pics suivant le matériel utilisé, **sauf pour les fluorures** pour lesquels la mesure de la hauteur est seule permise (risque d'erreur sur la surface lié aux pics interférents, dus à l'imprégnation des filtres).

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 <sup>-</sup>                | HF                             | 1,053                     |
| Cl <sup>-</sup>               | HCl                            | 1,028                     |
| Br <sup>-</sup>               | HBr                            | 1,013                     |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>  | HNO <sub>2</sub>               | 1,022                     |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | HNO <sub>3</sub>               | 1,016                     |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1,021                     |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 1,032                     |

## Contacts

## 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 particulaires, 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 (HNO<sub>3</sub>) 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  | Paragraphes concernés  |
|-------------|------------------------|---|--|
| 009         | Jusqu'au<br>31/05/2010 | Création et mises à jour  |  |
| 009/V01.01  | 31/05/2010             | Création de l'historique  |  |
|             |                        | Nouvelle présentation   | Partout  |
|             |                        | Précisions sur le principe du prélèvement   | Principe   |
|             |                        | Précisions sur le risque d'interférences  | 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 <sub>3</sub> ).<br>- Introduction d'un 2 <sup>ème</sup> filtre pour augmenter la capacité globale du dispositif de prélèvement et permettre de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de claquage | Matériel de prélèvement et<br>Préparation des cassettes  |
|             |                        | Bibliographie complétée et révisions éditoriales diverses   | Partout  |
|             |                        | - Suppression de la possibilité d'utiliser des préfiltres en PTFE s'il y a fusion (fluorures insolubles)<br>- Introduction d'une méthode de fusion alternative  | Annexe 1   |
|             |                        | - Précisions sur le domaine d'application de cette annexe   | Annexe 7   |
|             |                        | - Combinaison des annexes 10 et 11<br>- Introduction des données concernant la capacité des filtres imprégnés pour les acides volatils  | Annexe 10  |
| 009/V01.02  | 23/07/2010             | Porosité du filtre PTFE   | Prélèvement et<br>Matériel de prélèvement  |
|             |                        | Affichage des données de validation   | Annexe 10  |
| 009/V01.03  | 2013                   | Révision de la terminologie   | Toute la fiche   |
| M-137/V01   | Novembre<br>2015       | Mise en ligne<br>Prélèvement sur cassette fermée<br>Tous les anions minéraux<br>Analyse par chromatographie ionique sans suppression  |  |
| M-137/V01.1 | Septembre<br>2016      | Correction porosité membrane  |  |
| M-137/V01.2 | Mai 2017               | Précisions pour redéfinir les brouillards d'acides volatils et d'acides non volatils  | Principe et informations<br>Technique de préparation d'analyse N°1<br>Etalonnage et expression des résultats |