

Métaux et métalloïdes M-439

Prélèvement : Actif sur impacteur Mini-MOUDI 135-8

Analyse : gravimétrie + spectrométrie d'émission à plasma

Données de validation _____ Validation partielle

Numéro de la méthode _____ M-439

Substances

Informations générales

Nom	
Métaux - Métalloïdes	

Substance	données de validation
Métaux - Métalloïdes	Validation_361

Famille de substances

- METALLOIDES
- METAUX

Principe et informations

Cette méthode concerne le prélèvement et l'analyse des métaux par impacteur en cascade Mini-MOUDI 135-8 permettant de collecter des particules en fonction de leur diamètre aérodynamique sur de larges gammes de taille (submicroniques à micrométriques).

D'autres systèmes d'impaction peuvent être utilisés (voir **Prélèvement des aérosols par impacteur en cascade**¹).

¹<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-aerosols-impacteurs/metropol-prelevement-aerosols-impacteurs.pdf>

Cette mesure n'entre pas en compte dans une démarche réglementaire d'évaluation des expositions. La détermination de la granulométrie des aérosols que ce soit par des techniques de mesures en temps réel ou par le biais de prélèvements par impacteurs en cascade, permet d'une part de documenter davantage les expositions en fonction des polluants et des situations professionnelles rencontrées et d'autre part :

- D'orienter et conforter le choix des dispositifs de prélèvements (selon les fractions conventionnelles visées),
- De préciser les solutions techniques de prévention (ventilation, filtration),
- D'apporter de la connaissance en termes de compréhension des effets sanitaires.

Après prélèvement, la distribution granulométrique en masse totale est déterminée par analyse gravimétrique. L'aérosol prélevé est ensuite caractérisé par une analyse chimique par ICP-AES.

Précautions particulières

- Toutes les opérations décrites ci-après entraînent la manipulation d'acide fluorhydrique qui présente un danger spécifique important. Il est donc impératif de manipuler toutes les solutions fluorhydriques avec des gants et des lunettes de protection. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous sorbonne. S'assurer de la présence à proximité de l'opérateur de gel au gluconate de calcium. En cas de contact accidentel, effectuer un rinçage abondant à l'eau et traiter immédiatement la peau avec du gel au gluconate de calcium avant l'apparition de la douleur.
- Il est recommandé d'ajouter du carbonate de calcium dans le flacon de récupération de l'appareil pour neutraliser les solutions évacuées. Attention au bouchage éventuel du drain par CaF₂ formé qui est insoluble.
- Tout le matériel utilisé dans les différentes manipulations de l'acide fluorhydrique doit être en plastique et si possible à usage unique. En effet, cet acide attaque le verre. Vérifier également l'absence d'impureté susceptible d'être diffusée par les flacons en plastique (surtout si les flacons sont teintés). En cas d'utilisation de tubes gradués, les placer toujours dans un portoir adapté pour éviter les risques de renversement.

Principe de prélèvement et d'analyse

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

Type de prélèvements _____ Actif

Principe général du prélèvement atmosphérique ²

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

Nom du dispositif _____ impacteur Mini-MOUDI 135-8

Technique analytique _____ GRAVIMETRIE;SPECTROMETRIE D'EMISSION A PLASMA (ICP/AES)

Liste des réactifs

- ACIDE FLUORHYDRIQUE
- ACIDE NITRIQUE
- PEROXYDE D'HYDROGENE

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ³

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

Méthode de prélèvement

Généralités sur les prélèvements d'aérosols ⁴

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

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____ ■ IMPACTEUR en cascade Mini-MOUDI 135-8

Support ou substrat de collecte _____ ■ MEMBRANE PVC 5 µm graissée

Préparation du substrat :

■ Découpage des supports :

- Avant lavage et graissage, les membranes sont découpées avec un système de découpe (**le schéma du système avec l'emporte-pièce est disponible dans les informations complémentaires des données de validation**) en conservant les intercalaires qui séparent les filtres dans la boîte pour permettre de les séparer sans qu'ils se déchirent. L'utilisation d'une presse avec une pression idéalement de 7 bars permet de découper simultanément une dizaine de support PVC en conservant les intercalaires.

■ Tritonnage :

- Les membranes subissent un traitement au triton afin d'éliminer les charges électrostatiques développées en surface qui peuvent être responsables d'une sous-estimation des particules collectées. Cette opération préalable est décrite dans la fiche du guide méthodologique de MétroPol intitulé **Analyse gravimétrique** ⁵.

⁵ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-gravimetrie/metropol-analyse-gravimetrie.pdf>

- Le filtre terminal en PVC, non découpé, est tritoné également.

■ Graissage :

Des travaux menés à l'INRS ont permis d'optimiser le protocole de graissage des supports d'impaction, à savoir la nature de la graisse, la quantité déposée et le mode de dépôt, afin de proposer une méthode de prélèvement reproductible, efficace et facile à mettre en oeuvre. Les résultats sont synthétisés dans l'article **HST, 2023 [1]** ⁶.

⁶ <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=NT%20104>

Le graissage comprend différentes étapes qui sont détaillées dans la fiche du guide méthodologique **Prélèvement des aérosols par impacteur en cascade** ⁷ :

⁷ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-aerosols-impacteurs/metropol-prelevement-aerosols-impacteurs.pdf>

- Préparation de la suspension de graisse.

- Dépôt de la graisse soit par trempage, soit par pulvérisation avec un spray.

- Séchage quelques minutes (jusqu'à ce que la membrane reprenne son aspect initial) et vérification par une pesée rapide de la quantité de graisse déposée. Si besoin répéter le trempage ou la pulvérisation afin d'atteindre la valeur cible de quantité de graisse à déposer.

Les supports de collecte découpés, servant de blancs, sont traités de la même façon.

Le filtre terminal en PVC, n'est pas graissé.

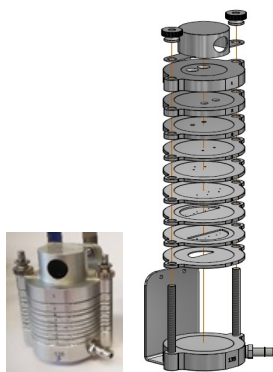
■ Pesée initiale et montage du dispositif de prélèvement

- Les supports découpés graissés et les filtres terminaux, y compris ceux servant de blancs, sont pré-pesés avant prélèvement pour l'analyse gravimétrique en suivant les recommandations décrites dans la fiche du guide méthodologique Analyse gravimétrique (étuvage, conditionnement en salle de pesée, neutralisation des charges...).

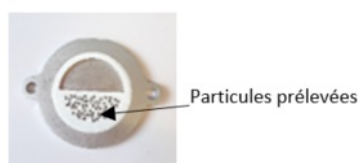
- Ils sont ensuite placés dans le dispositif de prélèvement à l'aide d'une pince, en prenant soin de bien identifier le numéro de support et l'étage d'impaction correspondant.

Commentaires, conseils, consignes :

Le Mini-MOUDI 135-8 comprend 8 étages avec des demi-disques (supports de collecte de 37 mm, découpés) et un filtre terminal en PVC de 37 mm.



Photographie d'un support PVC découpé et graissé, après prélèvement d'un aérosol de fumées de soudage par impaction.



Particules prélevées

Conditions de prélèvement

Débit (L/min) _____ 2

Pompe de prélèvement

- Pompe à débit de 0,1 à 3,5 L/min

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire⁸

⁸ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-principe/metropol-analyse-principe.pdf>

Préparation de l'analyse

Séparation des plages _____ oui

Nombre d'étapes de préparation _____ 2

Commentaires sur les étapes :

Toutes les manipulations des supports de collecte seront effectuées avec précaution pour éviter de perdre les matières particulaires collectées.

La première étape concerne la préparation des supports prélevés pour l'analyse gravimétrique.

La seconde étape concerne le traitement des supports pour l'analyse chimique.

Conditions de conservation testée et validée pour les échantillons préparés :

Pesée immédiate après la neutralisation des charges électrostatiques.

2 étapes de préparation :

Etape de préparation n° 1

Séparation des plages _____ oui

Type de préparation _____

- Conditionnement
- Neutralisation des charges électrostatiques

Autres conditions de préparation :

Toutes ces étapes sont décrites dans la fiche du guide méthodologique "Analyse gravimétrie"

Etape de préparation n° 2

Séparation des plages _____ oui

Solvant ou solution _____
■ ACIDE FLUORHYDRIQUE
■ ACIDE NITRIQUE
■ PEROXYDE D'HYDROGENE

Type de préparation _____ ■ Minéralisation assistée par micro-onde sous pression

Autres conditions de préparation :

La minéralisation est effectuée dans un système de micro-onde sous pression, UltraWAVE, voir la fiche **Synthèse des différentes méthodes de mise en solution des métaux et métalloïdes**⁹.

⁹<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-microonde-digestion/metropol-analyse-microonde-digestion.pdf>

Les supports sont placés dans des tubes en Téflon de 17 mL dans lesquels sont ajoutés 4 mL d'HNO₃ + 2 mL H₂O₂ + 1 mL HF.

Les tubes sont ensuite placés dans le système de micro-onde :

- rampe de température : 10 minutes de chauffe jusqu'à 260°C
- maintien de la température à 260°C pendant 20 minutes.

S'il reste des composés insolubles, répéter la digestion acide.

La solution obtenue est ajustée à 15 mL avec de l'eau ultra-pure.

Cette méthode de traitement des supports permet la digestion totale du support et de la graisse silicone.

Commentaires :

Prise en compte des dépôts sur les parois :

De manière optionnelle, il est possible d'évaluer la contribution des dépôts sur les parois lors de prélèvements par impaction en cascade, notamment lorsque la charge sur les supports est importante (phénomène de réentrainement).

Cette évaluation n'est possible que via l'analyse chimique. Il s'agit ici, d'essuyer l'ensemble des dépôts en insistant sur les zones où les dépôts sont préférentiellement présents (de manière générale, sous les ajutages c'est-à-dire les orifices des jets plates).

Pour un prélèvement, cette détermination de la contribution des dépôts sur les parois n'est possible qu'à deux conditions :

- Une analyse des supports d'impaction aura été effectuée au préalable
- Un prélèvement global (porte filtre BGI ou tout dispositif de la fraction inhalable) en parallèle du prélèvement sur impacteur en cascade (même endroit, même durée) suivi d'une analyse gravimétrique et chimique.

Protocole de mise en solution et d'analyse :

- Des membranes en ester de cellulose (nombre et diamètre à adapter en fonction de l'importance des dépôts) sont immergées dans de l'isopropanol et sont utilisées après évaporation partielle du solvant (soit environ 1 min après immersion),
- Les parties des impacteurs devant être échantillonnées sont alors essuyées en évitant les joints d'étanchéité (qui peuvent être endommagés au contact de l'isopropanol),
- Une fois les prélèvements des dépôts effectués, les supports sont conditionnés dans des flacons adaptés en prenant soin de laisser le solvant s'évaporer avant de boucher le flacon car l'excès de solvant peut provoquer des réactions très exothermiques au contact des acides utilisés lors de la mise en solution préalable à l'analyse par ICP/AES.

Pour effectuer l'analyse de ces membranes se référer à la méthode MétroPol **M-124**¹⁰.

¹⁰https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_124

2 conditions analytiques :

Condition analytique n° 1

L'analyse gravimétrique, de la préparation des supports de collecte à l'interprétation des pesées est décrite dans la fiche du guide méthodologique " Analyse gravimétrique ¹¹".

¹¹<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-gravimetrie/metropol-analyse-gravimetrie.pdf>

Technique analytique _____ ■ GRAVIMETRIE

Condition analytique n° 2

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

Technique analytique _____ ■ SPECTROMETRIE D'EMISSION A PLASMA (ICP/AES)

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

Réglage de l'appareil et essais préliminaires

- Pour la détermination des éléments totaux ou insolubles, s'assurer que l'appareil est bien équipé d'un matériel de travail résistant à l'acide fluorhydrique (nébuliseur, chambre de nébulisation et injecteur).
Dans la mesure où l'appareil et le volume de solution disponible le permettent, effectuer une analyse qualitative de quelques échantillons représentatifs de la série d'échantillons à analyser. En déduire les éléments à déterminer : ceux relevant de l'hygiène industrielle (toxiques ou traceurs) et ceux pouvant interférer sur l'analyse.
- Choisir pour chaque élément la (ou les) longueur(s) d'onde de mesure en fonction de la gamme de concentration attendue et des interférents possibles (provenant de l'échantillon ou du filtre). Fixer les points de correction de fond.
- Effectuer les pré-réglages nécessaires (alignement de la torche, profilage en longueur d'onde, etc.) et déterminer les paramètres du plasma selon les instructions du constructeur.
- Déterminer le délai avant le début d'une mesure, le nombre et le temps de lecture donnant des résultats satisfaisants (choisir le meilleur compromis pour le nombre et la durée des lectures).
- Déterminer les coefficients de correction inter-éléments si les interférences n'ont pas pu être toutes évitées (ces coefficients peuvent parfois être calculés automatiquement pendant l'étalonnage du spectromètre, il s'agit alors d'en vérifier la pertinence).
- Sauvegarder ces paramètres dans la méthode.

Interférences

- En spectrométrie d'émission à plasma, les interférences spectrales trouvées dans la littérature seront soit évitées par le choix d'une raie analytique alternative, soit corrigées après mesure (si possible simultanée) de l'interférent.

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 polluants¹²

¹² <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-etalonnage/metropol-analyse-etalonnage.pdf>

Principe d'étalonnage _____ externe

Solvant de l'étalon _____ ■ Même solvant que celui des échantillons

Commentaires :

Préparation des solutions étalons

- Utiliser des filtres du même type que ceux utilisés pour le prélèvement et qui auront subi le même traitement, y compris le graissage.
- L'homogénéité des filtres par lots doit être vérifiée et une valeur de blanc filtre moyen doit être déterminée pour 6 filtres minimum.

Les solutions étalons sont préparées dans une matrice reconstituée directement à partir de une ou deux solution(s) mère(s) à 1 g/L. Si on souhaite utiliser une ou des dilution(s) intermédiaire(s), préparer plusieurs solutions indépendantes, de façon à pouvoir repérer une éventuelle erreur de dilution.

Les étalons sont préparés par dilution volume à volume de "double" étalon avec du "double" blanc filtre :

- double étalon : solution aqueuse de concentration double de celle souhaitée dans l'étalon final,
- double blanc filtre : x supports sont dissous dans 4 x mL HNO₃ + 2 x mL H₂O₂ + 1 x mL HF. On jauge à (x/2 v) mL avec de l'eau (v est le volume de jaugeage utilisé lors de la mise en solution des supports).

Remarques

Une alternative à cette méthode de préparation des étalons est la suivante :

- y mL de solution étalon concentrée (1 g/L ou 100 mg/L),
- 5 mL de blanc filtre concentré (x filtres + 4 x mL HNO₃ + 2 x mL H₂O₂ + 1 x mL HF avec par exemple x = 50),
- jaugeage à v mL avec de l'eau.
- L'étalon zéro ETA₀ (ou solution de tarage - cf. NF T 01-041) est réalisé soit par dilution volume à volume du double blanc filtre avec de l'eau, soit par dilution du blanc filtre concentré (exemple : 5 mL de blanc filtre concentré - jaugeage à v mL).
- La gamme de travail retenue couvrira de préférence un domaine où la réponse de l'appareil est linéaire ou présente une faible déviation à la linéarité (voir critère de courbure dans "données de validation - compléments" de la méthode M-122¹³). Dans ce dernier cas, le nombre minimal d'étalons sera de 5 afin de pouvoir mieux déterminer à partir de quelle valeur se situe le début de l'écart à la linéarité.
- Dans le cas de la préparation d'étalons multi-élémentaires, et en particulier pour les analyses par ICP, préparer les solutions étalon de telle façon que le rapport des concentrations des différents éléments ne soit pas constant et que la charge saline totale soit pour tous du même ordre de grandeur.

Etalonnage

- Définir la gamme d'étalonnage et étalonner l'appareil, l'auto-zéro étant fait sur ETA₀.
- Tracer la courbe d'étalonnage.

Dosage

En règle générale, on passe 5 à 10 échantillons (filtres prélevés et blancs), puis on passe l'étalon de contrôle ETA_{QC} et l'étalon ETA₀ pour vérifier la stabilité de l'appareil. Passer également des échantillons dilués par 2 ou 4 dans ETA₀ pour chaque type de poussière afin de vérifier un éventuel effet de matrice.

Pour les analyses, il est recommandé de suivre le protocole décrit dans "données de validation - compléments" de la méthode M-122.

¹³ https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_122

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

L'interprétation des pesées est décrite dans la fiche du guide méthodologique "Analyse gravimétrique".

Le traitement des données pour les prélèvements par impacteur en cascade peut être réalisé en utilisant l'outil excel¹⁴ proposé sur le site INRS.

¹⁴ <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=outil129>

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

[1] Matera V., Gaudel N. et Bau S. (2022) Intérêts et optimisation des prélèvements d'aérosols par impacteurs en cascade, Hygiène & Sécurité du travail, n°269, p34-41

[2] Burtscher H. (2005). "Physical characterization of particulate emissions from diesel engines : a review." *Journal of Aerosol Science* 36(7) : 896-932

Historique

Version	Date
M-439 V-01	Juin 2024