

Silice amorphe nanostructurée M-455

Prélèvement : Actif sur dispositif pour la fraction alvéolaire muni d'un support PVC

Analyse : spectrométrie d'émission à plasma

Données de validation _____ partielle

Numéro de la méthode _____ M-455

Substances

Informations générales

Nom
Silice amorphe

Nom	Numéro CAS	Formule Chimique	Masse molaire
Silice amorphe	112945-52-5	SiO ₂	60,08

Substance	données de validation
Silice amorphe	Validation_360

Principe et informations

Les silices amorphes sont généralement d'origine synthétique (SAS), à l'exception des terres de diatomées. Ces silices manufacturées sont sous forme nanoparticulaires. Elles entrent dans la composition de nombreux produits ce qui engendre l'exposition potentielle de nombreux salariés à la silice amorphe dont les données toxicologiques demeurent incomplètes (voir ref.INRS : **ED153**¹ et **TF295**²).

¹ <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20153>

² <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=TF%20295>

En France, il n'existe pas de valeur limite d'exposition professionnelle pour les silices amorphes. Il est possible de se référer aux concentrations moyennes en poussières totales et alvéolaires qui ne doivent pas dépasser respectivement 4 mg/m³ et 0,9 mg/m³ (1er juillet 2023). A titre de comparaison les valeurs limites d'exposition professionnelle proposées aux Etats-Unis par l'OSHA (PEL/TWA) pour les silices amorphes sont de 6 mg/m³ pour la fraction inhalable et de 3 mg/m³ pour la fraction alvéolaire. Le NIOSH (REL/TWA) préconise une valeur à 6 mg/m³ pour la fraction inhalable. Au Royaume-Uni, les valeurs (OES/TWA) sont de 6 mg/m³ (fraction inhalable) et 2,4 mg/m³ (fraction alvéolaire). Et en Allemagne (MAK), la valeur est de 4 mg/m³ (fraction inhalable).

Cette méthode concerne le prélèvement et l'analyse d'échantillons de silices amorphes nanostructurées. Toutefois **cette méthode ne permet pas la distinction des différentes formes de silice, silicates ou d'autres formes minérales contenant du silicium.**

La validation a été réalisée sur des poudres de silices amorphes pour l'optimisation des conditions de mise en solution, de suivi d'essais de génération de différentes poudres de silices amorphes nanostructurées.

Même si cette méthode ne répond pas aux critères définis dans le guide de validation, elle permet une première approche de quantification du silicium.

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 contenant de l'acide fluorhydrique avec des gants, des lunettes et des vêtements de protection adaptés. 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.
- 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 _____ Particules en suspension (liquides ou/et solides)

Type de prélèvements _____ Actif

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement ³

³ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-principe/metropol-prelevement-principe.pdf>

Nom du dispositif _____ dispositif pour la fraction alvéolaire muni d'un support PVC

Technique analytique _____ 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 ⁴

⁴ <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20953>

Méthode de prélèvement

Généralités sur les prélèvements d'aérosols ⁵

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

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____ ▪ dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire

Support ou substrat de collecte _____ ▪ MEMBRANE PVC 5 µm

Préparation du substrat :

Si une analyse gravimétrique est envisagée un lavage de la membrane au Triton selon les recommandations du guide MétroPol est recommandé (**Analyse gravimétrique** ⁶)

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

Commentaires, conseils, consignes :

Si utilisation de la cassette, dans le dispositif de prélèvement de la fraction alvéolaire, le montage de la cassette doit contenir un tampon en cellulose.

Conditions de prélèvement

Débit (L/min) _____ 4,2

Pompe de prélèvement

- Pompe à débit de 1 à 5 L/min

Compléments

La méthode décrite ne prend pas en compte les éventuels dépôts sur les parois.

Les prélèvements ont été réalisés en utilisant un cyclone GK 2.69 muni d'une cassette 25 mm, contenant une membrane PVC placée sur un tampon en cellulose, à 4,2 L/min pour prélever la fraction alvéolaire. Tous dispositifs munis d'une membrane en PVC pourra être utilisés. Le débit de prélèvement devra être adapté au dispositif choisi et à la fraction recherchée (inhalable, alvéolaire ou thoracique).

Utilisation du cyclone pour le prélèvement d'aérosols ⁷

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

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire ⁸

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

Préparation de l'analyse

Nombre d'étapes de préparation _____ 1

1 étape de préparation :

Etape de préparation n° 1

- Solvant ou solution** _____
- ACIDE FLUORHYDRIQUE
 - ACIDE NITRIQUE
 - PEROXYDE D'HYDROGENE
- Type de préparation** _____
- Minéralisation assistée par micro-onde sous pression

Commentaires :

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

Description

Mode opératoire / Mise en solution du support :

Toutes ces opérations sont réalisées sous sorbonne.

- Retirer délicatement la membrane du dispositif de prélèvement
- Mettre la membrane dans un tube en Téflon (de 15 mL)
- Ajouter directement 5 mL d'HNO₃,
- Mettre un bouchon en téflon perforé sur le tube,
- Minéralisation par UltraWAVE en deux étapes, avec une montée en température (T1) en 15 min à 240°C et maintien de la température (T1) pendant 15 min avant refroidissement (T2), selon les conditions opératoires suivantes :

Etapes	E (W)	T1 (°C)	T2 (°C)	P (bar)	t (min)
Rampe	1500	240	60	110	15
Palier	1500	240		110	15

- Après le cycle de chauffage et refroidissement à 60°C, transvaser la solution dans un tube en polypropylène (ou PE).
- Ajouter 0,025 mL d'HF dans la solution encore chaude et agiter légèrement la solution.
- Le lendemain, avant l'analyse ajouter 2 mL d'H₂O₂ et jauger à 20 mL avec de l'eau ultrapure.

Commentaires, conseils ou conditions particulières

Lors de la mise en solution, l'échantillon, très réfractaire aux acides les plus couramment utilisés, nécessite l'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF) qui dissout totalement la silice mais cette réaction entraîne la formation de SiF₄ gazeux qui peut s'évaporer. La quantité d'HF devra être optimisée pour éviter une minéralisation incomplète ou une perte de silice (voir informations complémentaires dans les données de validation).

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 _____

- SPECTROMETRIE D'EMISSION A PLASMA (ICP/AES)

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

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).

Effectuer l'optimisation de l'appareil et déterminer les paramètres du plasma selon les instructions du constructeur. Déterminer les temps de rinçage et de stabilisation 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). 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.

Étalonnage 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 polluants⁹

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

Principe d'étalonnage _____ externe

Solvant de l'étalon _____ ■ ACIDE NITRIQUE

Commentaires :

L'étalonnage est réalisé dans l'acide nitrique 2 % sur une gamme de 0 à 30 mg/L avec, si besoin, une correction de l'effet de matrice par un étalon interne, l'yttrium.

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

L'étalonnage étant réalisé avec un étalon certifié en silicium, les concentrations sont recalculées en SiO₂.

Calcul de la concentration atmosphérique¹⁰

¹⁰ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-resultat-calcul-concentration/metropol-resultat-calcul-concentration.pdf>

$$C_{masse} = \frac{(C - C_{blanc}) \cdot V_{sol} \cdot M_{substance}}{Q_{pré} \cdot t_{pré} \cdot M_{dosée}}$$

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version
M-455 V-01	Février 2024	Création
M-455/V01.02	Février 2025	Suppression de l'ajout du carbonate de calcium dans le flacon de récupération