

PRÉLÈVEMENT ET DOSAGE DE L'ACIDE FORMIQUE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Application à l'évaluation de l'exposition professionnelle

Une méthode alternative de prélèvement et de dosage de l'acide formique HCOOH présent dans l'air des lieux de travail a été mise au point. Elle consiste en un échantillonnage sur filtre en fibre de quartz imprégné de carbonate de sodium à 5 % à un débit de 0,25 l/minute, suivi d'une analyse par chromatographie ionique avec suppression (matériel Dionex). Plus facile à mettre en œuvre, rapide, elle peut se substituer à la méthode préconisée jusqu'à présent de prélèvement à 0,5 l/minute sur tube de gel de silice Florisil® et analyse par chromatographie liquide par exclusion.

Depuis quelques années la littérature spécialisée préconise la détection et l'analyse par chromatographie ionique pour le dosage de maints acides organiques légers [11]. C'est pourquoi il a été décidé de poursuivre les essais dans cette voie et de mettre en œuvre cette technique pour des acides organiques (acide acétique, acrylique, méthacrylique, formique) fréquemment utilisés dans l'industrie. L'INRS a mis au point le dosage de l'acide acétique dans l'air des lieux de travail [12].

La méthode est appliquée ici au prélèvement et au dosage de l'acide formique présent dans de nombreuses industries ; le prélèvement sur cassette se substitue au prélèvement sur tube de

gel de silice préconisé par la littérature NIOSH (method 2011) [13], MétroPol N° 45 [14] ou sur tube charbon actif, OSHA (method ID - 18656) [4].

L'ACIDE FORMIQUE

DOMAINES D'APPLICATION

L'acide formique est utilisé dans de nombreux domaines industriels [1, 2, 3]. Ainsi, on le retrouve dans :

- l'industrie pharmaceutique, dans la synthèse de la caféine, des enzymes, de l'aminopyridine, des vitamines B ;
- l'industrie des pesticides, dans la fabrication de Triazolone ou de désinfectants ;

- Acide formique
- Filtre
- Fibre de quartz
- Imprégnation
- Prélèvement
- Analyse
- Chromatographie ionique
- Méthodologie

► V. OURY, A. PELTIER,
INRS, Département Métrologie des polluants

SAMPLING AND QUANTITATIVE ANALYSIS OF FORMIC ACID BY ION CHROMATOGRAPHY

Application to assessing occupational exposure

An alternative method to sample and quantitatively analyse the formic acid HCOOH present in the air of workplaces has been developed. It consists in sampling on quartz fibre filters impregnated with 5 % sodium carbonate at a flow rate of 0.25 l/min, followed by ion chromatography with suppressor (Dionex equipment). Easier to use and fast, it can be a substitute for the method recommended until now, namely sampling at 0.5 l/min on a Florisil® silica gel tube and analysis by exclusion liquid chromatography.

- Formic acid
- Filter
- Quartz fibre
- Impregnation
- Sampling
- Analysis
- Ion chromatography
- Methodology

- l'industrie du cuir, comme agent de tannage ;
- l'industrie textile, dans les bains de teinture ;
- l'industrie du caoutchouc, comme agent de coagulation du latex ;
- l'industrie de l'acier, pour le nettoyage du métal ;
- l'industrie du papier, en tant qu'agent de blanchiment de la pulpe de papier ;
- l'industrie alimentaire, comme désinfectant ou conservateur d'ensilage.

TOXICITÉ DE L'ACIDE FORMIQUE

À l'état pur ou en solution concentrée, l'acide formique est un corrosif puissant. Ingeré ou en contact direct, il est donc très toxique pour l'humain [3, 4, 5].

Toxicité aiguë

Son ingestion est immédiatement suivie de douleurs buccales, rétro-sternales, puis abdominales, et de vomissements. L'examen de la cavité buccale et la fibroscopie œsogastro-duodénale révèlent une irritation intense et des ulcérations plus ou moins étendues du tractus digestif supérieur. Le bilan biologique révèle une acidose métabolique due à la nécrose tissulaire et à l'inhibition de la cytochrome oxydase par l'acide formique. À cette phase précoce, des troubles hémodynamiques, une hémolyse et une atteinte rénale sont parfois notés. Les complications risquant de survenir les jours suivants sont : une hémorragie digestive, une perforation œsophagienne ou gastrique, un choc (secondaire à une hémorragie digestive ou à une perforation), une acidose métabolique intense et/ou une coagulation intravasculaire disséminée (évoquant une nécrose étendue ou une perforation), une détresse respiratoire (révélant un œdème pharyngé, une destruction du carrefour aérodigestif, une pneumopathie d'inhalation ou une fistule œsotrachéale). L'évolution ultérieure est dominée par le risque de constitution de sténoses digestives. Chez l'adulte, des intoxications sévères sont observées pour des prises supérieures ou égales à 30 g.

Les projections cutanées d'acide formique pur sont responsables de lésions corrosives locales sévères, si une décontamination n'est pas rapidement réalisée. De même, les projections oculaires peuvent produire des opacités définitives et entraîner une cécité.

Toxicité chronique

Une étude ancienne signale une irritation oculaire et des douleurs épigastriques chez des travailleurs exposés. Des ouvriers de l'industrie textile, travaillant dans un atelier où la concentration d'acide formique était de 27 mg/m³ ne se plaignaient que de nausées. Chez les travailleurs agricoles finlandais exposés à l'acide formique (0-99 mg/m³), les troubles respiratoires sont fréquents (l'exposition simultanée au foin rend délicate l'interprétation de cette symptomatologie).

VALEURS LIMITES D'EXPOSITION PROFESSIONNELLE

Du fait de sa toxicité, l'acide formique fait l'objet de recommandations de valeurs limites d'exposition [3, 4, 7, 8] :

■ En France, le ministère du Travail a fixé une valeur limite d'exposition (VLE) indicative de 15 minutes d'exposition dans l'air des locaux de travail. Cette valeur correspond à une concentration de 9 mg/m³. Le seuil olfactif est de 92 mg/m³ [10].

■ Aux États-Unis, le National Institut for Occupational Safety and Health (NIOSH) a établi une valeur limite recommandée (REL) de 9 mg/m³.

■ En 1999, l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) [6] fixe une TLV (Threshold Limit Value) de 9,4 mg/m³, une STEL (Short-Term Exposure Limit) à 19 mg/m³ pour une période de 15 minutes. Cette exposition ne doit pas être répétée plus de quatre fois par jour et à intervalles d'au moins une heure.

ESSAIS EN LABORATOIRE

MATÉRIEL

Le support de rétention retenu (figure 1) est un filtre en fibre de quartz QMA Whatman imprégné avec 0,5 ml d'une solution à 5 % de carbonate de sodium (2). Le filtre ainsi imprégné est séché à 60° C à l'étuve pendant 2 heures et placé dans une cassette Millipore de 37 mm de diamètre, dans laquelle on dispose un filtre PVC acrylonitrile de 37 mm de diamètre, de porosité 0,8 µm, afin de retenir les particules solides et aérosols liquides (gouttelettes d'acide formique)(1).

MÉTHODE D'ANALYSE

La technique d'analyse retenue est la chromatographie ionique avec suppression (matériel Dionex DX 600), détection conductimétrique et logiciel Dionex® Peaknet (version 6.1).

Le matériel et les réactifs utilisés sont les suivants :

- Précolonne Dionex AG12A (P/N 46035) et colonne Dionex AS12A (P/N 46034),
- Éluants : 2,7 mM Na₂CO₃ et 0,3 mM NaHCO₃,
- Débit de l'éluant : 1,5 ml/min,
- Colonne de suppression : ASRS-Ultra 4 mm (P/N 53946),
- Régénérant : 25 mM H₂SO₄,
- Débit du régénérant : 3 à 5 ml/min,
- Injection : 25 µl.

FIGURE 1

Schéma du capteur Diagram of the sensor

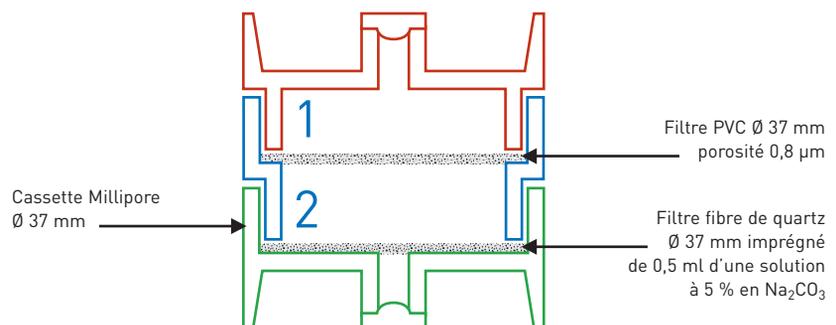
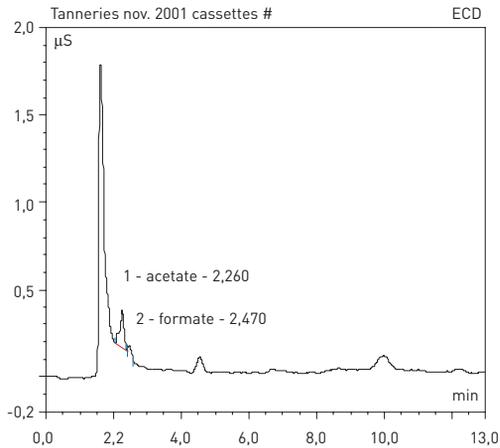


FIGURE 2

Chromatogramme d'un blanc filtre Chromatogram of a filter blank



Filtre en fibre de quartz imprégné par 0,5 ml Na_2CO_3 à 5 % et repris dans 20 ml d'éluant.

FIGURE 3

Chromatogramme de l'acide formique à 5 mg/l dans la matrice éluant + filtre FQI Chromatogram of 5 mg/l formic acid in the eluant + FQI filter matrix

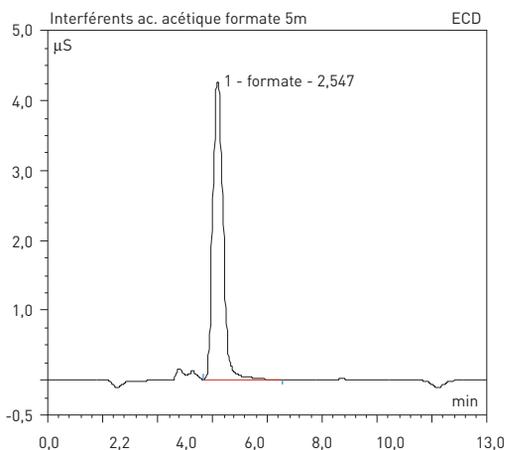
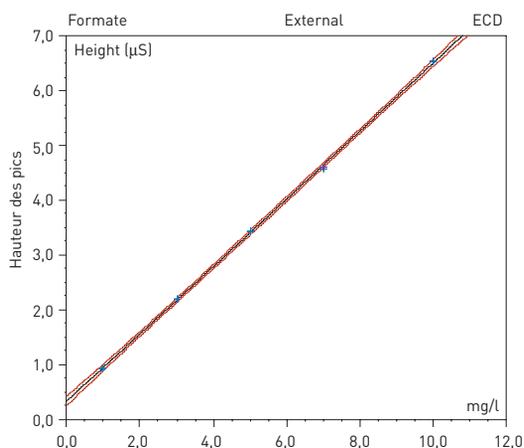


FIGURE 4

Dosage de l'acide formique (ion formate) par chromatographie ionique (concentration en mg/l de formate)

Quantitative analysis of formic acid (formate ion) by ion chromatography (concentration in mg/l of formate)



Aspect des chromatogrammes

Le chromatogramme du « blanc » filtre (figure 2) met en évidence un effet de matrice non négligeable lié à l'utilisation d'un filtre en fibre de quartz imprégné (FQI) de Na_2CO_3 à 5 %. Cette figure présente deux pics interférant au niveau de l'acétate et du formate, il est donc important que l'étalonnage soit réalisé systématiquement dans la matrice (éluant + FQI). La figure 3 présente un exemple de dosage de l'acide formique dans la matrice.

Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage est représentée à la figure 4 ; elle est linéaire de 0 à 12 mg/l dans nos conditions d'analyse :

Interférents potentiels

Le tableau 1 recense les anions le plus fréquemment rencontrés dans notre laboratoire et pouvant interférer avec le formate. On y voit que les temps de rétention de l'acrylate, du méthacrylate et du formate sont proches et peuvent interférer. En revanche, les temps de rétention de l'acétate, du chlorure, du chlorite sont suffisamment éloignés du formate pour ne pas interférer.

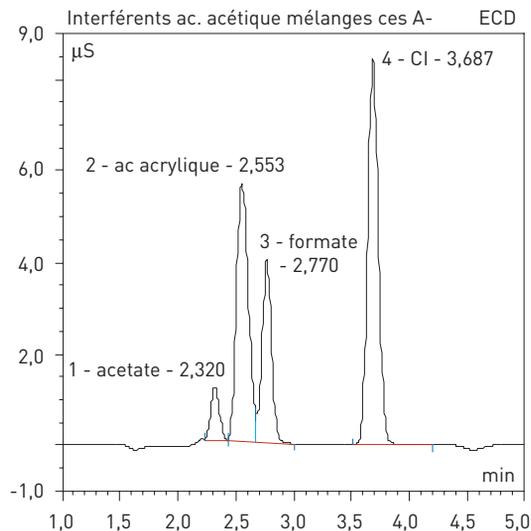
TABLEAU 1

Interférents potentiels du formate Potential interfering elements of formate

Anion	RT (temps de rétention en minutes)
Formate	2,547
Acétate	2,32
Acrylate	2,537
Méthacrylate	2,603
Chlorure	3,68
Chlorite	2,767

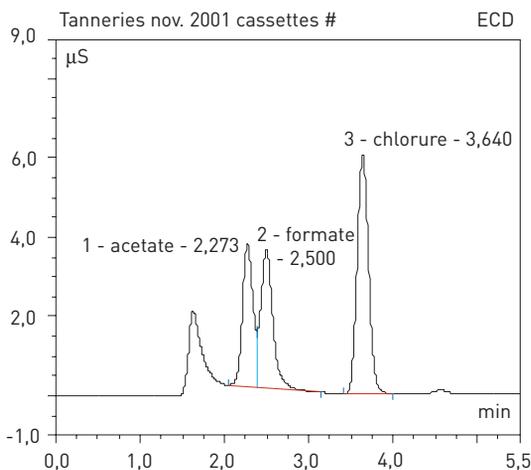
FIGURE 5

Chromatogrammes obtenus lors d'un mélange contenant acide acrylique + acétate + formate + chlorure
 Chromatograms obtained with a mixture containing acrylic acid + acetate + formate + chloride



a

Mélange d'acétate à 5 mg/l + acrylique à 10mg/l + formate à 5mg/l + chlorure à 5mg/l dans 20ml + un filtre en fibre de quartz imprégné.



b

Mélange d'acétate à 10 mg/l + acrylique à 10mg/l + formate à 5 mg/l + chlorure à 5mg/l dans 20ml + un filtre en fibre de quartz imprégné.

REMARQUE

On observe sur les figures 5a et 5b que le temps de rétention du formate varie de 2,5 à 2,7 minutes. Il convient de préciser que les deux chromatogrammes n'ont pas été réalisés le même jour. La conductimétrie est une méthode sensible aux écarts de température : lors d'analyses en série, des injections régulières de solutions étalons sont effectuées pour détecter une éventuelle migration des pics.

En ce qui concerne la figure 5a, on observe une séparation des pics acétate, acrylate et formate relativement satisfaisante (les pics sont mesurés en hauteur de pics).

Sur la figure 5b, l'acétate et l'acrylate sont deux fois plus concentrés que le formate. Dans ces conditions, il n'y a plus de séparation entre l'acrylate et le formate.

Ces deux chromatogrammes confirment l'interférence entre formate et acrylate et la non-interférence du chlorure sur le dosage du formate.

Les figures 5a et 5b présentent les chromatogrammes d'un mélange de ces interférents potentiels en présence d'acide formique.

Détermination de la limite de détection

La limite de détection (LD) est définie ici comme équivalente à trois fois le bruit de fond, soit :

$$LD = \frac{BF}{H} \times 3 \times C_{point\ bas}$$

où BF est le bruit de fond en μ Siemens, H la hauteur du pic du point bas de la courbe d'étalonnage en μ Siemens, et $C_{point\ bas}$ la concentration du point bas de la gamme d'étalonnage en mg/l.

La valeur obtenue expérimentalement est de 0,01 mg/l pour une injection de 25 μ l. Cette concentration, rapportée à un volume de prélèvement de 15 l, est égale à 0,013 mg/m³, soit environ 0,07 fois la VLE.

La sensibilité entre 1 et 10 mg/l d'acide formique obtenue à partir de la courbe d'étalonnage est :

$$\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{6,94}{9} = 0,77 \mu S/mg/l$$

Détermination du taux de récupération de piégeage et désorption de l'acide formique

Le taux de désorption K_D est le rapport de la quantité d'acide formique analysée à la quantité d'acide formique déposée.

Les dépôts sont réalisés directement, à la micropipette, sur filtre en fibre de quartz imprégné.

Les quantités d'acide formique déposées, rapportées à un volume théorique de 100 litres d'air, ont des ordres de grandeur correspondant à 0,9 ; 9 et 18 mg/m³ (soit 1/10^e VLE, VLE et 2VLE). Des séries identiques ont été préparées.

Ces filtres sont désorbés dans 20 ml d'éluant sous ultrasons. Plusieurs séries de filtres sont soumises à des durées de sonication de 2, 5 et 10 minutes.

Un coefficient K_D est calculé pour chaque série de cinq filtres et pour chaque durée de traitement aux ultrasons. K_D est exprimé en pourcentage d'acide récupéré.

Le tableau II rassemble les valeurs moyennes des coefficients de désorption K_D de chaque série en fonction des différents temps de passage dans le bac à ultrasons. On y observe que la désorption est totale pour toutes les séries étudiées et que la durée du traitement aux

ultrasons n'est pas déterminante dans la quantité d'acide retrouvée.

Détermination du taux de récupération des vapeurs d'acide formique

Le taux de récupération K_T (absorption + désorption) est le rapport des concentrations en vapeurs d'acide formique analysées aux concentrations en vapeurs d'acide formique théorique. Il est exprimé en pourcentage (%).

Le dispositif de génération de quantités connues de vapeurs d'acide formique est schématisé à la *figure 6*. L'acide formique est introduit par une microseringue. Les microgouttes se vaporisent en totalité et la concentration en vapeurs émises est déterminée après piégeage et dosage sur filtre imprégné lors d'un prélèvement à un débit de 0,25 l/min.

Les concentrations en vapeurs d'acide générées et retenues sur le filtre correspondent respectivement à 1/10 VLE, VLE et 2 VLE, soit 0,9, 9 et 18 mg/m³.

Un coefficient K_T (d'absorption + désorption) a été déterminé pour l'ensemble des essais. Le *tableau III* rassemble les résultats obtenus.

Commentaire

De ces essais, il ressort que les taux de piégeage et de désorption sont pratiquement de 100 %.

TABLEAU II

Valeurs moyennes des coefficients de désorption K_D pour chaque série et chaque durée de sonication
Mean desorption coefficient values K_D for each series and each sonication period

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 100 litres.	Taux de désorption selon différents temps de sonication (en %)		
	K_{D1} (2min)	K_{D2} (5min)	K_{D3} (10min)
2 VLE	100,5	101	101,7
VLE	95,6	95,6	98
0,1 VLE	98,9	103	100
Valeur moyenne de K_D : 99,4% Ecart-type : 2,6%			

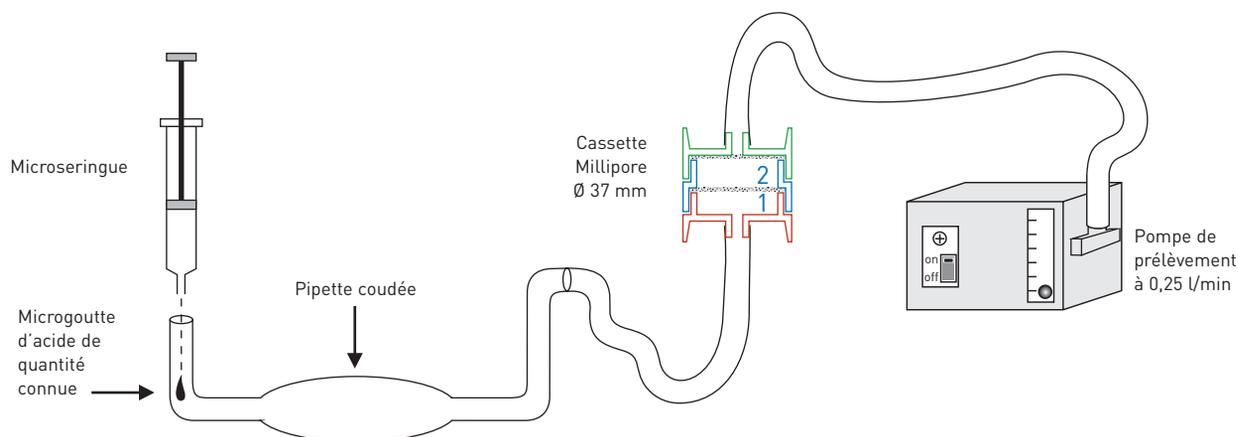
TABLEAU III

Valeur du coefficient d'absorption + désorption K_T pour différents essais
Values of absorption + desorption coefficient K_T for the different tests

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 100 litres.	Taux de récupération (en %)			
	K_{T1}	K_{T2}	K_{T3}	K_{T4}
2 VLE	100	102	99	101
VLE	98	98,5	98	98
0,1 VLE	99	101	98	94
Valeur moyenne de K_T : 98,9% Ecart-type : 2,07%				

FIGURE 6

Montage utilisé pour la génération de quantités connues de vapeurs d'acide formique
Set-up used to generate the known quantities of formic acid vapours



Détermination du taux de conservation K_C

Des essais de conservation dans le temps de filtres sur lesquels ont été déposées des quantités connues d'acide formique ont été pratiqués.

Les échantillons synthétiques ont été conservés durant 28 jours à température ambiante. Les concentrations d'acide déposées, rapportées à un volume d'air théorique de 100 litres, correspondent à des multiples de la VLE (1/10, 1 et 2). Elles ont été vérifiées à $t = 0, 3, 11$ et 28 jours.

Un coefficient de conservation K_C est calculé ; il représente le rapport de la concentration analysée à la concentration théorique déposée (%). Le *tableau IV* rassemble les résultats obtenus.

ESSAIS DE TERRAIN

Les essais de terrain ont été réalisés dans trois tanneries alsaciennes.

MATÉRIEL ET MÉTHODE

Deux types de capteurs ont servi à des prélèvements d'ambiance simultanés :

- un tube TFLO : tube de verre rempli de gel de silice Florisil® selon la méthode [9] ;
- une cassette Ø 37 mm CDIVS contenant un filtre PVC acrylonitrile et un filtre imprégné de carbonate de sodium à 5 %, placés en série (un filtre par étage – cf. *figure 1*), selon la méthode développée dans ce travail.

ANALYSE STATISTIQUE DES RÉSULTATS

Deux populations de résultats ont été considérées pour chaque entreprise. Elles correspondent d'une part aux prélèvements effectués sur tubes de Florisil® et, d'autre part, aux prélèvements effectués sur filtre en fibre de quartz imprégné de carbonate de sodium.

Les deux populations ont ensuite été comparées à partir du test des médianes de Mann-Whitney (Wilcoxon) à l'aide du logiciel Statgraphics.

TABLEAU IV

Valeur du coefficient de stabilité K_C pour une durée de conservation de 28 jours
Values of stability coefficient K_C for a storage period of 28 days

Quantité de substance correspondant à un prélèvement de 100 litres.	Taux de récupération K_C (en %)			
	0 jour	3 jours	11 jours	28 jours
2 VLE	94	109	98	108
VLE	97	94	98	98
0,1 VLE	99	101	98	94
Valeur moyenne de K_C : 99% Ecart-type : 4,9%				

Chaque valeur de K_C est une moyenne de cinq mesures.

Commentaire

L'acide formique retenu sur filtre QMA imprégné de Na_2CO_3 à 5 % peut être conservé au moins durant un mois avant d'être analysé.

REMARQUES

1. Les essais en situation réelle ont été réalisés à partir de mesures d'émission à la source (non représentatives d'un risque par inhalation) pouvant donner lieu à des concentrations ambiantes dépassant fortement les valeurs limites admises. C'est pourquoi lors des mesures en tannerie, quelques essais avec deux filtres imprégnés de Na_2CO_3 en série ont été utilisés en plus du filtre PVC destiné à la rétention des particules afin de vérifier qu'il n'y a pas saturation du premier filtre imprégné et passage d'acide formique sur le second quelles que soient les teneurs ambiantes mesurées. Cette éventualité n'a pas été rencontrée.
2. Il est nécessaire de rappeler que les tubes remplis de Florisil® sont traditionnellement utilisés pour piéger des vapeurs de composés organiques et qu'ils ne sont pas adaptés pour le prélèvement d'aérosols liquides : la vitesse de prélèvement et le diamètre de l'orifice d'entrée de ces tubes ne sont pas compatibles avec le piégeage d'un aérosol constitué de gouttelettes appartenant à la fraction inhalable de l'aérosol. En revanche le capteur constitué par la cassette Millipore permet le piégeage simultané de vapeurs et d'un aérosol liquide d'acide formique constitué de gouttelettes inhalables pour un débit de prélèvement de 0,25 litre par minute. Si cette situation devait être rencontrée au cours des mesures, elle se traduirait par l'obtention d'un rendement de piégeage supérieur avec les cassettes Millipore.

ENTREPRISE N°1

Les prélèvements ont été effectués portes et fenêtres fermées, et les émissions de brouillard (gouttelettes) étaient visibles.

Mesures des concentrations ambiantes en acide formique

Point de prélèvement	N° support T= tube K = filtre	Volume prélevé en litres	Concentration en mg/m ³	Moyenne des concentrations en mg/m ³
A1	T5	19	2,20	2,47
	T6	17	1,57	
	T7	52	3,48	
	T8	18	2,08	
	T1	21	2,19	
	T2	32	2,88	
	T3	15	0,34	
	T4	33	2,94	
	K1	29	4,94	5,36
	K2	29	6,00	
	K3	30	5,83	
	K4	30	5,26	
	K5	29	6,00	
	K6	29	5,42	
	K7	30	4,66	
	K8	27	4,82	
B1	T13	32	2,91	3,48
	T14	25	2,87	
	T15	24	2,14	
	T16	28	3,64	
	T9	25	4,67	
	T10	19	3,76	
	T11	22	3,25	
	T12	47	4,67	
	K9	29	8,37	8,99
	K10	30	9,20	
	K11	29	8,59	
	K12	30	9,82	
	K13	28	9,99	
	K14	31	8,16	
	K15	30	9,94	
	K16	30	7,91	

Résultats de l'analyse statistique

	Cassettes	Tubes
Effectif	16	16
Moyenne	7	3
Médiane	7	3
Moyenne géométrique	7	3
Variance	4	1
Écart-type	2	1
Minimum	5	0
Maximum	10	5

Comparaison des médianes

Le test W de Mann-Whitney (Wilcoxon) de comparaison des médianes montre ici que les deux modes de piégeage – cassettes et tubes – ne donnent pas de résultats comparables en présence d'un aérosol mixte (vapeurs d'acides + brouillard d'acide). Ce résultat est en accord avec la remarque 2 formulée plus haut.

ENTREPRISE N°2

Dans cette entreprise, la présence de brouillard dans la zone des points de mesure n'a pas été observée.

Mesures des concentrations ambiantes en acide formique

Point de prélèvement	N° support T= tube K = filtre	Volume prélevé en litres	Concentration en mg/m ³	Moyenne des concentrations en mg/m ³	
A2	T17	5	41,42	42,66	
	T18	5	35,66		
	T19	5	69,90		
	T20	13	23,68		
	A2	K17	7	56,96	45,29
		K18	7	51,71	
		K19	7	35,45	
		K20	7	37,07	
D2	T21	89	4,51	4,46	
	T22	105	4,52		
	T23	89	4,88		
	T25	89	4,25		
	T26	60	4,09		
	T27	66	4,62		
	D2	T28	93	4,39	5,53
		K21	82	5,93	
		K22	79	5,96	
		K23	80	5,00	
		K24	79	5,31	
		K25	81	5,73	
		K26	80	5,78	
		K27	80	5,11	
	B2	T29	71	7,60	7,02
		T30	74	6,80	
T31		78	7,62		
T32		100	7,06		
T33		69	6,21		
T34		78	7,30		
T35		89	6,79		
T36		73	6,83		
B2		K29	71	6,89	6,86
		K30	76	6,89	
		K31	75	6,68	
		K32	92	6,76	
		K33	79	7,01	
		K34	80	6,85	
		K35	80	6,74	
		K36	82	7,04	

Résultats de l'analyse statistique

	Cassettes	Tubes
Effectif	19	19
Moyenne	14	14
Médiane	7	7
Moyenne géométrique	9	9
Variance	287	304
Écart-type	17	17
Minimum	5	4
Maximum	57	70

Comparaison des médianes

Dans cette entreprise, le test W de Mann-Whitney (Wilcoxon) de comparaison de médianes montre que les résultats des mesures effectuées avec les deux modes de piégeage – cassettes et tubes – sont comparables (vapeurs d'acide formique sans aérosol).

ENTREPRISE N°3

Tout comme dans l'entreprise N° 2, il n'y a pas de brouillard visible dans la zone des points de mesure.

Mesures des concentrations ambiantes en acide formique

Point de prélèvement	N° support T= tube K = filtre	Volume prélevé en litres	Concentration en mg/m ³	Moyenne des concentrations en mg/m ³
B3	T37	21	17,72	28,54
	T38	29	29,27	
	T39	37	30,09	
	T40	36	18,71	
	T41	32	26,85	
	T42	42	45,78	
	T43	27	27,02	
	T44	31	32,90	34,15
	K37	36	45,34	
	K38	34	40,93	
	K39	31	22,98	
	K40	34	20,06	
	K41	34	21,33	
	K42	34	54,76	
K43	38	42,63	21,82	
K44	33	25,19		
D3	T45	36		16,51
	T51	27		14,81
	T52	36		21,32
	T48	31		19,63
	T47	31		29,93
	T49	30		32,94
	T46	29		22,77
	T50	40		16,70
	K45	35	35,60	27,14
	K46	34	41,30	
K47	37	18,47		
K48	38	18,42		
K49	35	21,62		
K50	37	28,89		
K51	36	32,84		
K52	35	20,03		

Résultats de l'analyse statistique

	Cassettes	Tubes
Effectif	16	16
Moyenne	31	25
Médiane	27	25
Moyenne géométrique	29	24
Variance	131	68
Écart-type	11	8
Minimum	18	15
Maximum	55	46

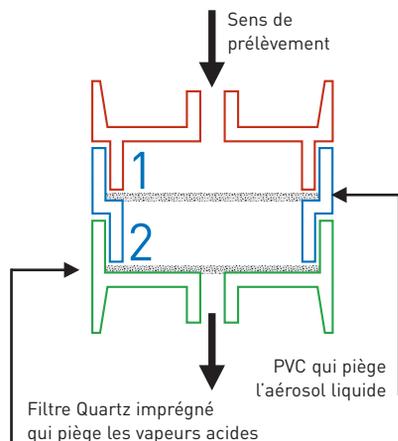
Comparaison des médianes

Le test W de Mann-Whitney (Wilcoxon) de comparaison de médianes montre, ici encore, que les deux modes de prélèvement donnent des résultats équivalents.

DISCUSSION

Cette nouvelle méthode de prélèvement sur filtres offre plusieurs avantages :

■ Elle simplifie la préparation du média de prélèvement (cassette + 2 filtres).



■ Elle facilite la manipulation du média de prélèvement.

■ Elle permet de prendre en compte la phase aérosol acide comme le montrent les prélèvements effectués dans l'entreprise N° 1, avec une évaluation séparée possible de la phase gazeuse et de l'aérosol. Les prélèvements effectués par tubes gel de silice (NIOSH) [13] et [9] ne permettent pas cette double évaluation, ce qui donne, pour cette entreprise, un résultat sous-estimé de la pollution de l'air ambiant. En revanche, dans une ambiance constituée de vapeurs acides, les modes de prélèvement tubes et filtres sont considérés comme équivalents (cf. entreprises N° 2 et 3).

Le dosage par chromatographie ionique des acides organiques légers (acide acétique, formique, acrylique, méthacrylique) piégés sur filtres est facilité par l'absence du polluant rencontré sur le gel de silice (florisil®) et dont le temps de rétention est d'environ 13 minutes.

CONCLUSION

Les résultats obtenus, tant au laboratoire que sur le terrain, confirment que le prélèvement de l'acide formique sur filtre en fibre de quartz QMA Whatman, imprégné de carbonate de sodium à 5 %, prélevé à 0,25 l/min, suivi d'une analyse par chromatographie ionique, constitue une méthode alternative intéressante et rapide pour l'évaluation de l'exposition professionnelle. Cette méthode permet en outre de prendre en compte un éventuel aérosol contenant de l'acide formique, ce que ne permet pas la méthode utilisant les tubes florisil® de gel de silice. Ce travail montre également l'intérêt que présente la chromatographie ionique (système Dionex) pour l'analyse de certaines familles de substances organiques, notamment des acides légers.

Reçu le : 17/09/2003

Accepté le : 03/12/2003

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Internet : <http://www.chinafac.com/prode.htm>
- [2] CRAM Alsace-Moselle : <http://www.cram-alsace-moselle.fr/Prevent/chimie/risq/index.htm>
- [3] INRS – Fiche toxicologique n°149, édition 1988.
- [4] OSHA (Occupational Safety and Health Guideline for formic acid) – <http://www.osha.gov/SLTC/healthguidelines/formicacid/recognition.html>
- [5] LIESIVUORI J., SAVOLAINEN H. – Methanol and Formic Acid Toxicity : Biochemical Mechanisms, Pharmacology & Toxicology, 1991, 69, 157-163.
- [6] <http://www.nsc.org/library/chemical/FormicAc.htm>
- [7] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. INRS, *Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires*, n°174, 1999, mise à jour 2004, ND 2098, pp. 59-77.
- [8] Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses. *Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires*, n°176, 1999, ND 2214, pp. 59-90.
- [9] SIMON P., BRAND F., LEMAÇON C. – Florisil sorbent sampling and ion chromatography determination of airborne aliphatic carboxylic acids. *Journal of chromatography*, 1989, 479, pp. 445-451.
- [10] Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. *Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires* – 3^e trimestre 1994, N° 156, pp. 315-328.
- [11] PESCHER J.-L. – Analyse des acides organiques par chromatographie ionique. *Annales des Falsifications et de l'Expertise Chimique*, 1997, 90, 940, pp. 189-205.
- [12] OURY V., PELTIER A. – Prélèvement et dosage de l'acide acétique par chromatographie ionique. Application à l'évaluation de l'exposition professionnelle, *Hygiène et sécurité du travail - Cahiers de notes documentaires*, N°187, 2^e trimestre 2002 – ND 2171, pp. 89-99.
- [13] NIOSH – Manual of Analytical Methods (NMAM), Four Edition, 8/15/94 Method Formic Acid 2011. <http://www.cde.gov/niosh/nmam/method.f.html>
- [14] MétroPol - Recueil des méthodes de prélèvement et d'analyse de l'air pour l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques. Fiche N° 45 « Acides carboxyliques aliphatiques ». INRS, www.inrs.fr

© INRS 2004.

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du Code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de deux ans et d'une amende de 150 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ – 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part des Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, 2^e trimestre 2004, n° 195 – ND 2210 – 2 000 ex.
N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952

Imprimerie de Montligeon – 61400 La Chapelle-Montligeon