

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_43	Chrome VI M-43

Données de validation principales

Généralités

Substance	Chrome VI (composé du), en Cr
Existe-t-il une VLEP ?	oui
VLEP 8h	1 µg/m ³
Existe-t-il une VLEP-CT ?	oui
VLEP-CT	5 µg/m ³

Choix du domaine de validation :

Cette méthode a été validée pour des quantités dosées sur le filtre comprises entre 100 ng et 2 µg de Cr^{VI}, ce qui correspond à des concentrations atmosphériques de 0,1 µg/m³ à 2 µg/m³ pour 960 L d'air prélevés (prélèvement de 8 h à 2 L/min).

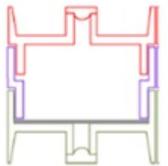
Par manque de sensibilité, la méthode ne permet pas la détermination de la VLEP-CT

Le domaine de validation a été choisi en fonction des valeurs en vigueur à la date des essais, qui peuvent être différentes aujourd'hui. Afin de connaître les valeurs actuelles, se reporter au document **ED984**.¹

¹ <https://www.inrs.fr/media.htm?refINRS=outil65>

Dispositif de prélèvement :

Cette méthode a été validée sur filtres en fibres de quartz WHATMAN® QMA (1851-037) imprégnés d'une solution de carbonate de sodium et sulfate de magnésium après vérification des blancs (LQa < 0,1 µg/m³).



Filtre en fibre de quartz imprégné avec 500 µL d'une solution de carbonate de sodium et de sulfate de magnésium

Suite à des problèmes d'homogénéité des supports de collecte ne permettant plus d'atteindre les limites souhaitées, d'autres filtres en fibres de quartz imprégnés (SKC®, MK360®) ont été testés, les données de validation sont résumées dans Informations complémentaires.

Il est très important, avant utilisation de supports de collecte, d'analyser des blancs de laboratoire afin d'évaluer les teneurs en Cr^{VI} et l'homogénéité du lot pour s'assurer d'avoir une LQa < 0,1 µg/m³.

Si un nouveau support de collecte est utilisé, s'assurer également de la résistance mécanique de ce support pour toutes les étapes d'extraction.

Débit prélèvement _____ 2 L/min

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR AUTOMATIQUE

Volume injecté _____ 100 µL

2 colonnes :

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ POLYMERE

Longueur _____ 35 mm

Diamètre _____ 4 mm

Commentaires :

Précolonne IonPac® NG1

Programme de température _____ non

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ POLYMERE

Longueur _____ 250 mm

Diamètre _____ 4 mm

Commentaires :

Colonne analytique IonPac® AS7

Programme de température _____ non

1 détecteur :

ULTRA VIOLET(UV)

Longueur d'onde 1 (ou excitation) en nm _____ 540

Ion de dosage _____ Cr6+

Phase mobile	Nature tampon	Commentaires / Débit
ELUANT	(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,25 M / NH ₄ OH 0,1 M obtenu par dissolution de 66 g de (NH ₄) ₂ SO ₄ et 13 mL de NH ₄ OH dans de l'eau et jauge à 2 L.	1 mL/min

Recommandations particulières :

Système équipé d'un module d'introduction du réactif post-colonne avec un té de mélange et un serpentín de réaction de 750 µL.

Réactif poste-colonne :

Diphénylcarbazine 0,002 M / méthanol 10 % / H₂SO₄ 0,5 M

Verser environ 500 mL d'eau dans une fiole jaugée de 1 L. Ajouter lentement et avec précaution 28 mL d'H₂SO₄ concentré, agiter et laisser refroidir. Dissoudre 0,5 g de 1,5-diphénylcarbazine dans 100 mL de méthanol, transférer dans la fiole jaugée de 1 L contenant H₂SO₄ dilué, jauger avec de l'eau. Boucher et mélanger.

Préparer une solution fraîche chaque jour.

Débit : 0,33 mL/min (Débit total réactif post-colonne + phase mobile : 1,33 mL/min).

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

Cette méthode a été validée selon les recommandations et les indications du **guide de mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques**² des références des normes NF EN 482, NF EN 13890 et NF EN 1076.

²<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-aerosol-inorganique.pdf>

Cette validation a été réalisée pour permettre le dosage du chrome de $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 VLEP-8h à 2 L/min) à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (2 VLEP-8h à 2 L/min) dans le cadre du décret n° 2012-746 du 9 mai 2012.

Les données de validation principales, utilisées notamment pour le calcul d'incertitude de la méthode ont été obtenues sur les filtres WHATMAN® QMA (1851-037). Les données de validation pour les supports SKC® R-100 (225-1827) et MK360® sont résumées dans les informations complémentaires.

(Période des essais : 2009-2012 pour les filtres WHATMAN® et 2015-2016 pour les filtres SKC® et MK360®)

Matériels et réactifs utilisés pour la validation

Matériels

Chaîne chromatographique Dionex ICS 1000 avec pompe pneumatique PC10 et détecteur UV/VIS AX10
WHATMAN® QMA (1851-037)
SKC® R-100 (225-1827) et MK360®

Réactifs

- Sulfate de magnésium (VWR Prolabo - normapur)
- Hydroxyde de sodium : Qualité puriss. (SIGMA Riedel-de-Haën)
- Dichromate de potassium (pureté 99,995 % - Sigma Aldrich)
- Carbonate de sodium (Prolabo Normapur)
- Acide sulfurique 95-97 % (Merck - pro analysis)
- Sulfate d'ammonium (VWR - Prolabo - Normapur)
- Hydroxyde d'ammonium (28-30 % - Sigma Aldrich - A.C.S. Reagent)
- Diphénylcarbazine (Merck - pro analysis)
- Méthanol (Merck - LiChrosolv®)
- Chrome VI 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ dans l'eau (Bichromate d'ammonium - INORGANIC™ VENTURES - pureté 99,99 %)

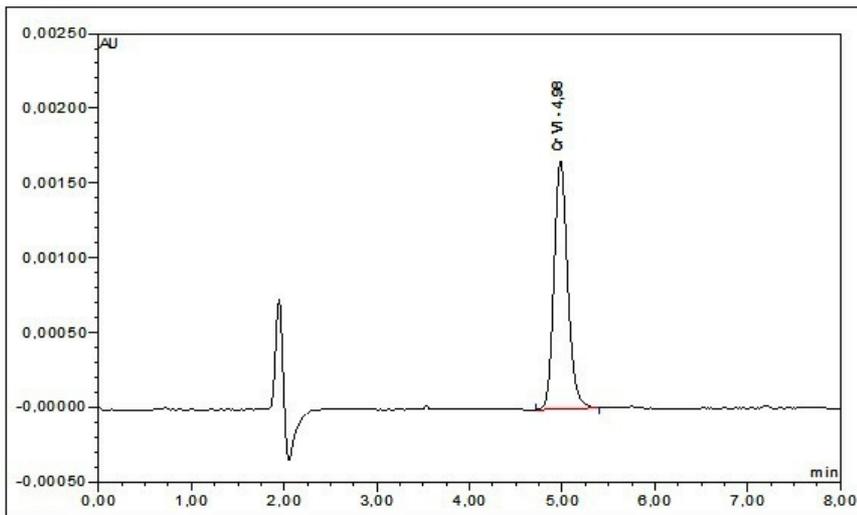
La validation de la méthode est réalisée par dopage de filtres à l'aide d'une micropipette et dosage en chromatographie ionique détection UV.
Tous les dépôts de Cr^{VI} sont réalisés en utilisant du dichromate de potassium (pureté 99,995 %) mis en solution dans de l'eau.

Exemple de Chromatogramme :

Std 3r s

Conditions analytiques

Nom de l'échantillon :	Std 3r s	Colonne :	IonPac AS7 (NG1)
Flacon n° :	11	Éluant :	Sulfate d'ammonium / Hydroxyde d'ammonium
Echantillon Type :	standard dans S1	Composition :	250 mM / 100 mM
Programme d'acquisition :	test_chromate_8min	Débit (ml/min.) :	1
Méthode de calcul :	chromate_test	Réactif post-colonne :	1,5-Diphénylcarbazide
Date d'acquisition :	26/03/2008 17:35	Composition :	2 mM
Durée de l'analyse (min.) :	8,00	Débit (ml/min.) :	0,33
Chaîne analytique :	ICS1000	Volume injecté (ul) :	100
Canal :	UV VIS 1	Technicien :	
Longueur d'onde (nm) :	540		



Bruit de fond : 22 µAU

No.	T. Rétention (min)	Composé	C ng/ml	Ecart relatif %	Hauteur µAU	Aire µAU*min	Int. Type
1	4,98	Cr VI	5,0166	0,5324	1662	283,99	BMB

Répétabilité :

La répétabilité a été déterminée sur 6 blancs de laboratoire, dopés et analysés tels que décrit dans le paragraphe taux de récupération.

Répétabilité _____ < 2%

Limite détection (LD) :

La limite de détection instrumentale et la limite de quantification instrumentale ont été déterminées à l'aide des formules suivantes :

$$LD_i = (BF / H) \times 3 \times C$$

$$LQ_i = 3 \times LD_i$$

Avec BF : Bruit de fond mesuré pendant 1 min sur une zone sans pic du chromatogramme en µAU

H : Hauteur du pic de l'élément considéré à la concentration la plus faible en µAU

C : Concentration de l'élément considéré à la concentration la plus faible en ng/mL

Limite de détection et de quantification instrumentale :

	n	LD _i (ng/mL Cr VI)	LQ _i (ng/mL Cr VI)
Cr VI soluble	10	0,033	0,099
Cr VI insoluble	10	0,020	0,060

Limite de quantification (LQa) :

Dix blancs de laboratoire ont été traités suivant la méthode de préparation des échantillons décrite dans la méthode (protocole à deux extractions), les solutions récupérées ont été dosées par chromatographie ionique.

Limite de détection et de quantification analytique :

	n	LD _a (a)		LQ _a (a)	
		ng/filtre	µg/m ³ (b)	ng/filtre	µg/m ³ (b)
Cr VI soluble	10	7,6	0,008	25,5	0,03
Cr VI insoluble	10	20,4	0,021	68,1	0,07
Cr VI soluble + insoluble	10	22,5	0,023	75,0	0,08

(a) LD_a : 3 fois l'écart-type de 10 blancs de laboratoire - LQ_a : 10 fois l'écart-type de 10 blancs de laboratoire

(b) Pour un prélèvement de 8 h à 2 L/min (960 L d'air)

Cette méthode permet la mesure quantitative de 0,1 VLEP-8h (96 ng/filtre pour un prélèvement de 960 L) mais ne permet pas la mesure quantitative de 0,1 VLEP-CT (15 ng/filtre pour un prélèvement de 30 L)

Limite de quantification (LQa) _____ 75 ng sur le dispositif

Réponse analytique - linéarité :

Les analyses sont réalisées par chromatographie ionique avec détection UV/VIS. La linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à 300 ng/mL.

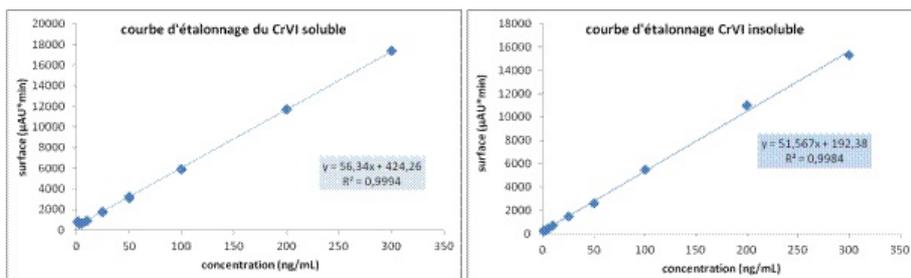


Figure1. Linéarité du détecteur de 0 à 300 ng/mL.

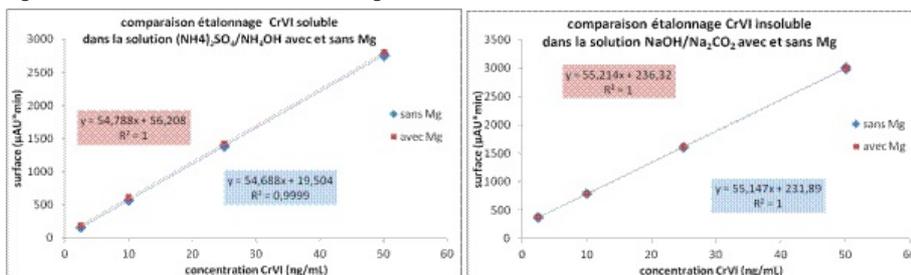


Figure 2. L'influence de la présence de magnésium (provenant des filtres imprégnés de MgSO₄) a été analysée pour une gamme d'étalonnage entre 1 et 50 ng/mL dans les solutions d'extraction.

Conclusion : Le sulfate de magnésium ne modifie pas la réponse de la méthode. Les étalons seront donc réalisés dans les différentes solutions d'extraction sans ajout de sulfate de magnésium.

Taux de récupération

Une solution de Cr^{VI} a été préparée à partir de dichromate de potassium mis en solution dans de l'eau. Une aliquote a été déposée sur chaque support de collecte préalablement imprégné. Les supports de collecte ont été conservés dans une pièce exempte de toute pollution pendant le temps de séchage. Les extractions ont été réalisées à J+1 et J+2. Les échantillons extraits ont été dosés les jours suivants.

Ces essais ont donc été réalisés pour des concentrations comprises entre 0,16 et 2,08 µg/m³ (soit 0,16 à 2,08 VLEP-8h à 2 L/min).

Un matériau de référence certifié a également été analysé par différents laboratoires pour vérifier la validité de la méthode. Les résultats sont donnés dans la partie données de validation complémentaires.

	essai 1	essai 2	essai 3
Nb de supports	6	3	3
Quantité déposée (µg)	0,15	0,5	2
Conc air correspondante (µg/m ³)	0,16	0,52	2,08
KT Moyen(%)	98,6	97,5	100,1
Coefficient de variation(%)	1,7	1,2	0,3

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Une solution de Cr VI a été préparée à partir de dichromate de potassium mis en solution dans de l'eau. Une aliquote a été déposée sur chaque support de collecte préalablement imprégné. Les supports de collecte ont été conservés dans une pièce exempte de toute pollution pendant le temps de séchage.

Les essais ont été réalisés pour 0,15 µg/filtre (soit 0,16 µg/m³ pour 960 L), avec extraction à J+1 ; J+8 ; J+15 et J+30. Des essais complémentaires ont été effectués à 0,5 et 2 µg/filtre (0,52 et 2,08 µg/m³ pour 960 L), avec extraction à J+1 ; J+15 et J+30.

Les échantillons extraits ont été dosés rapidement après extraction.

Résultats des essais de conservation en Cr VI sur supports imprégnés :

Cr VI total déposé		n	Cinétique	Taux de récupération	CV
µg/filtre	µg/m ³ (a)				
0,15	0,16	6	J+1	98,6	1,7
		6	J+8	100,2	1,2
		6	J+15	98,6	2,1
		6	J+30	88	2,4
0,5	0,52	3	J+1	97,5	1,2
		6	J+8	94,3	1
		6	J+30	93,5	0,4
2	2,08	3	J+1	100,1	0,3
		6	J+30	97,2	1,1

(a) Pour un prélèvement de 8h à 2 L/min (960 L d'air)

Conclusion

Les rendements obtenus pour les dispositifs de prélèvement dopés sont corrects. La répétabilité analytique est inférieure à 3 %. Il est conseillé de **traiter les échantillons dans les 15 jours** suivant les prélèvements surtout si des taux très faibles de Cr VI sont suspectés.

q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 0,15 µg
 Conc air _____ 0,16 µg/m³
 pour _____ 960 L prélevés

q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 2 µg
 Conc air _____ 2,08 µg/m³
 pour _____ 960 L prélevés

Temps de conservation

Temps 1 _____ 8 jours
 Temps 2 _____ 15 jours puis 30 jours

Calcul d'incertitude

Les données de validation ont été comparées aux exigences normatives (NF EN 482:2012 et NF EN 13890:2009) ou réglementaire (décret 2009-1570 du 15 décembre 2009) dans le tableau ci-dessous.

Paramètre	VLEP-8h		VLEP-CT	
	Objectif	Conformité	Objectif	Conformité
Description méthode				
Domaine d'application (agents chimiques, techniques de mesurage, étendue de mesure et volume d'air associé, exclusion, interférences)		MétroPol M-43		MétroPol M-43
Non ambiguïté (1 seule concentration)				
Sélectivité (interférences) :		Étude des interférences Cr ^{VI} , Fe ^{III} , Mn ^{II} (Cf. info complémentaires)		Étude des interférences Cr ^{VI} , Fe ^{III} , Mn ^{II} (Cf. info complémentaires)
Temps de pondération : durée de prélèvement \leq tps de référence VLEP		480 min		15 min
Étendue de mesurage	0,1 - 2 VLEP-8h	Domaine de validation 0,16 – 2,08 VLEP	0,1 - 2 VLEP-CT	Domaine de validation 1 – 3,3 VLEP-CT
Conditions environnementales : T, HR, P		Non étudié		Non étudié
Transport et conservation		Analyse dans la cassette Conservation étudiée		Analyse dans la cassette Conservation étudiée
Dispositif de prélèvement				
Prélèvement de la fraction appropriée (conformité EN 481)		Fraction inhalable		Fraction inhalable
Dispositifs (conformité EN 13205)		Conforme à X43-247 (cassette)		Conforme à X43-247 (cassette)
Pompes de prélèvements (conformité EN 1232 et EN 12919)		-		-
Performances méthode				
Conservation du dispositif : écart récupération ($t_0 - t$) $<$ 10% (EN 1076)		$<$ 6,5% (J+15)		$<$ 6,5% (J+15)
LD _m et LQ _m 3.S _B et 10.S _B (S _B = blanc de labo = substrats du même lot mais restés au labo)	m _B $<$ 0,1.LV.q.t (96 ng)	75 ng	m _B $<$ 0,1.LV.q.t (15 ng)	75 ng
Taux de récupération analytique 150 – 2000 μ g Cr ^{VI} (composés purs)	Taux $>$ 90%	98,70%	Taux $>$ 90%	98,70%
	CV $<$ 5%	1,30%	CV $<$ 5%	1,30%
Taux de récupération analytique $>$ 2000 μ g Cr ^{VI} (CRM)	Taux $>$ 90%	94,40%	Taux $>$ 90%	94,40%
	CV $<$ 5%	1,60%	CV $<$ 5%	1,60%
Incertitude élargie	$<$ 30% 0,1 - 2 VLEP-8h	21,30%	$<$ 50% 0,5 - 2 VLEP-CT	21,90%
Interférences		Limitées (CI)		Limitées (CI)

Conformité vis-à-vis exigences du référentiel : Vert = conforme ; Orange = non conforme

Conclusion

La méthode est conforme aux exigences des référentiels normatifs mais ne peut répondre aux exigences pour la détermination de la VLEP-CT par manque de sensibilité.

Informations complémentaires

1- Tests matériaux de référence certifié et interférences

1.1- Répétabilité et taux de récupération pour le matériau de référence certifié BCR[®] - 545

Un matériau de référence certifié a été également analysé par différents laboratoires de l'INRS et des CARSAT (LIC) pour vérifier la validité de la méthode. Ce matériau de référence est une poussière de soudage à l'arc électrique avec électrode enrobée (MMA) dont la composition est la suivante :

Fe : 6,5 % ; Mn : 3,1 % ; F : 16,5 % ; Pb : 0,06 % ; Cu : 0,02 % ; Ni : 0,66 % ; Cr III : 1,2 % ; Cr VI : 4,3 % (Année de production : 1994).

La teneur certifiée en Cr VI est de 40,16 \pm 0,60 g/kg. Une masse d'environ 3 mg de cette poussière a été déposée sur un filtre en fibres de verre sans liant monté dans une cassette de 25 mm de diamètre (soit environ 120 μ g de Cr VI sur le filtre).

Tableau récapitulatif des résultats de l'analyse du matériau de référence BCR[®] - 545

Identification échantillon	Masse de poussière sur le filtre (mg)	Masse de Cr ^{VI} sur le filtre (µg)	Résultat (µg)	Taux de récupération (%)	Laboratoire
B5-14	2,809	112,8	108,3	96,00%	INRS
B5-15	2,978	119,6	111,4	93,10%	INRS
B5-16	2,949	118,4	111,6	94,20%	INRS
B5-78	2,97	119,3	121	101,40%	LIC 1
B5-83	2,975	119,5	122,3	102,30%	LIC 2
B5-84	2,934	117,8	119,2	101,10%	LIC 3
B5-87	3,008	120,8	108,2	89,60%	LIC 4

Conclusion

Les rendements obtenus avec les matériaux de référence sont corrects.

1.2- Interférence liée à la présence de Cr^{III}

Les extractions étant réalisées en milieu basique, la quantité de Cr^{VI} dosée peut-être surestimée à cause de l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI}. La présence de sulfate de magnésium sur le filtre doit permettre en partie la précipitation du Cr^{III} (coprécipitation avec Mg(OH)₂) et donc une meilleure stabilité des échantillons.

Cinétique de conversion Cr^{III}/Cr^{VI} dans les solutions d'extraction :

Les premiers essais sont réalisés sur des **solutions de Cr^{III}** en reconstituant les matrices sans les filtres. Une solution est réalisée pour chaque concentration. Elle est ensuite dosée à différents temps.

Mode opératoire

- Préparation des solutions d'imprégnation Na₂CO₃ 10 mM et Na₂CO₃ 10 mM + MgSO₄ (10 g MgSO₄ + 1 mL Na₂CO₃ 1 M dans 100 mL H₂O).
- Préparation des solutions de réaction :
 - 1 : 50 mL solution concentrée tampon pH 8
 - 2 : 2,5 mL solution Na₂CO₃ 10 mM dans 50 mL solution concentrée tampon pH 8
 - 3 : 2,5 mL solution Na₂CO₃ 10 mM + MgSO₄ dans 50 mL solution concentrée tampon pH 8
 - 4 : 50 mL solution extraction NaOH / Na₂CO₃
 - 5 : 2,5 mL solution Na₂CO₃ 10 mM + 50 mL solution extraction NaOH / Na₂CO₃
 - 6 : 2,5 mL solution Na₂CO₃ 10 mM + MgSO₄ + 50 mL solution extraction NaOH / Na₂CO₃
 - 7 : 2,5 mL solution Na₂CO₃ 10 mM + MgSO₄ + 50 mL solution extraction NaOH / Na₂CO₃
- Ajout de 0,4 - 2 et 8 mL de solution Cr(NO₃)₃ 5 mg/mL Cr^{III} (soit 2 - 10 et 40 mg Cr^{III}) dans chaque fiole jaugée et ajustement à 50 mL avec la solution d'extraction correspondante
- Agitation ultrasonique des solutions 4 - 5 et 7 pendant 1 h à 40°C et de la solution 6 pendant 1 h à 60°C
- Analyse à J+1 - 8 - 15 - 21 - 28

Résultats cinétiques de conversion Cr^{III} - Cr^{VI} dans les solutions d'extraction

Le sulfate de magnésium limite l'interférence positive due à l'oxydation du Cr^{III} soluble en milieu basique (Tableau et Figure ci dessous). Il joue le rôle du tampon pH 8 et pourrait permettre une seule extraction (NaOH / Na₂CO₃ aux ultrasons 1 h à 60°C).

Les résultats montrent également que l'analyse doit être réalisée sans délai après extraction pour limiter l'oxydation Cr^{III} - Cr^{VI}.

Variation du taux d'interconversion Cr^{III}/Cr^{VI} ($[\text{Cr}^{\text{VI}}]_{\text{mes.}} / [\text{Cr}^{\text{III}}]_{\text{ini.}}$ en %) dans les solutions d'extraction en fonction de la solution d'imprégnation ajoutée.

Solution d'imprégnation	Solution d'extraction		
	tampon pH 8	NaOH / Na ₂ CO ₃ 40°C	NaOH / Na ₂ CO ₃ 60°C
Aucune	0,01‰ à 0,44‰	0,16‰ à 5,31‰	-
Na ₂ CO ₃ 10 mM	0,01‰ à 0,34‰	0,20‰ à 4,61‰	-
Na ₂ CO ₃ 10 mM + MgSO ₄	0,02‰ à 0,06‰	0,02‰ à 0,16‰	0,09‰ à 0,17‰

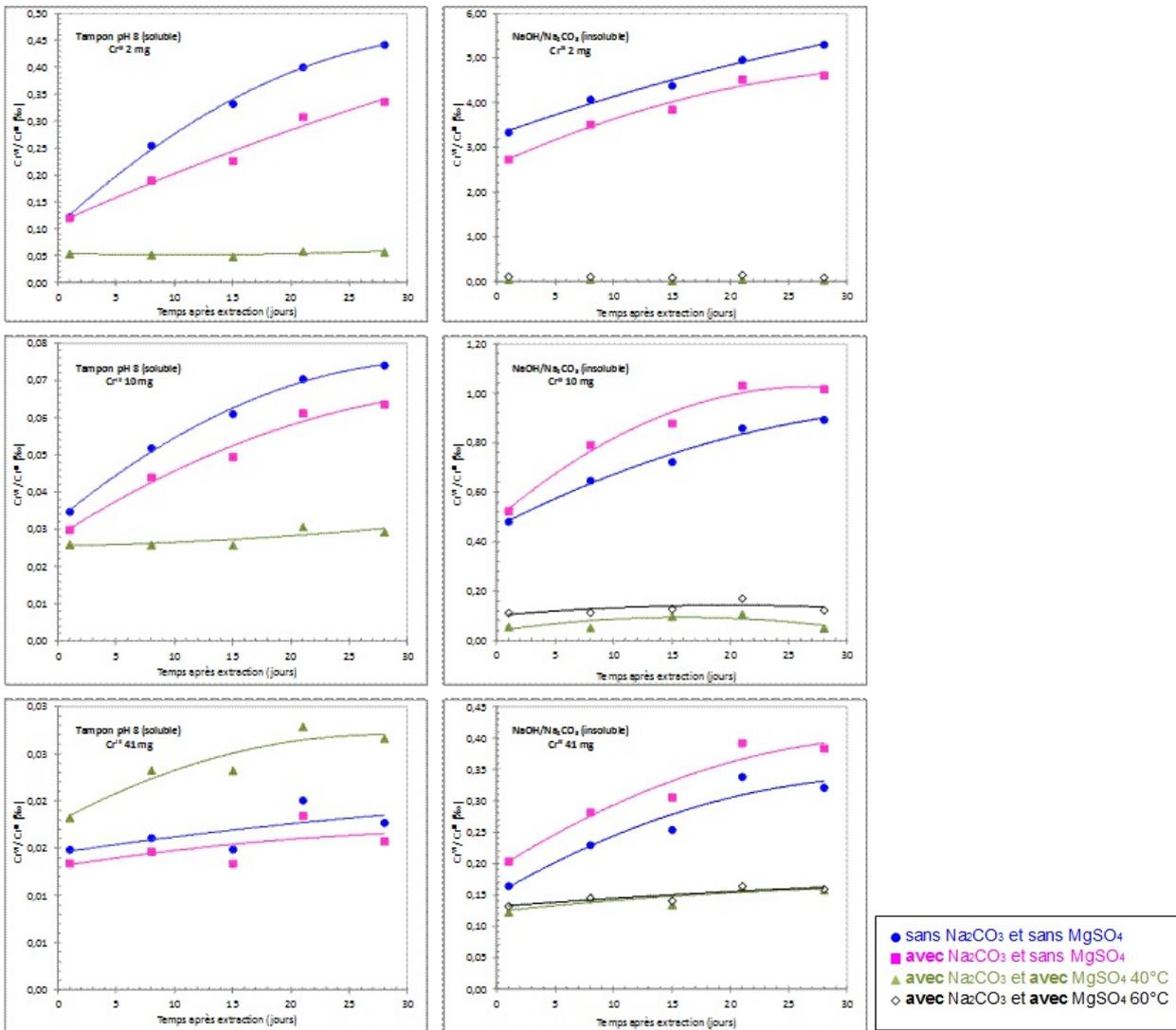


Figure 1. Cinétique d'interconversion Cr^{III}/Cr^{VI} ($[Cr^{VI}]_{mes.}/[Cr^{III}]_{ini.}$ en %) dans les solutions d'extraction (tampon pH 8 et Na₂CO₃ / NaOH) en fonction de la quantité de Cr^{III} initiale (de 2 à 41 mg).

Au vu de ces premiers résultats, les essais sont ensuite réalisés par dopage de filtres à l'aide d'une micropipette.

Cinétique de conversion Cr^{III}/Cr^{VI} sur le support de collecte

Trois supports de collecte ont été testés : des filtres SKC[®] non imprégnés, des filtres en fibres de quartz WHATMAN[®] imprégnés d'une solution de carbonate et des filtres en fibres de quartz WHATMAN[®] imprégnés d'une solution de carbonate et de sulfate de magnésium. 12 échantillons par supports de collecte ont été préparés (6 supports dopés et 6 blancs de laboratoire). Les échantillons sont traités avec une extraction ou deux extractions (§ Technique de préparation d'analyse).

Les 6 supports pour chaque configuration ont été dopés le jour J par dépôts de 200 µL d'une solution diluée de nitrate de chrome Cr(NO₃)₃ à 5,16 mg/mL (soit 1 mg environ de Cr^{III} soluble). La teneur en Cr^{VI} sur les supports a été analysée à J+21 (filtres en fibres de quartz WHATMAN[®] imprégnés d'une solution de carbonate), J+22 (fibres de quartz WHATMAN[®] imprégnés d'une solution de carbonate et de sulfate de magnésium, 1 ou 2 extractions) et J+25 (filtres SKC[®] non imprégnés).

Les résultats obtenus confirment ceux observés en solution : l'ajout de sulfate de magnésium limite l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} en milieu basique, avec une seule (Cr^{VI} total) ou deux extractions (Cr^{VI} soluble et insoluble) : le taux de conversion est, pour ces deux configurations, inférieur à 0,4% et 0,5% respectivement.

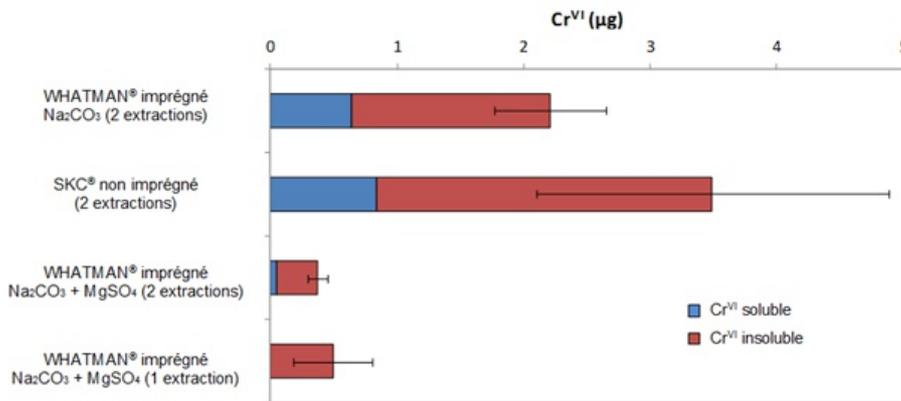


Figure 2. Quantité de Cr^{VI} après oxydation de 1000 µg de Cr^{III} déposés sur les supports de collecte testés (durée de conservation de 21 à 25 jours). Barres d'erreur = 2 écarts-types (n=6).

Conclusion

Ces essais montrent bien que l'imprégnation avec une solution contenant du sulfate de magnésium limite l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} en milieu basique.

1.3- Interférences négatives du Fe^{II}

Des essais ont été effectués pour Fe^{II} (FeSO₄ en solution) afin de préciser les taux à partir desquels une conversion Cr^{VI} ⇌ Cr^{III} liée à la présence de Fe^{II} était observée et observable.

Des quantités croissantes de Fe^{II} ont été ajoutées aux solutions d'extraction (tampon pH 8 et NaOH / Na₂CO₃), dans lesquelles la quantité initiale en Cr^{VI} était de 0,5 ou 2 µg. Les supports ont été ajoutés aux solutions d'extraction pour reconstitution de matrice : filtre SKC® non imprégné, filtre WHATMAN® imprégné Na₂CO₃ + MgSO₄ dans la solution tampon pH 8, sans ou avec un filtre WHATMAN® imprégné Na₂CO₃ + MgSO₄ dans la solution d'extraction NaOH / Na₂CO₃. L'ensemble des solutions ont été analysées un jour après l'ajout de Fe^{II}. L'ensemble des données est représenté Figure 3.

Le support, la concentration initiale en Cr^{VI} et la quantité de Fe^{II} ajoutée ont peu d'influence sur l'intensité de la réduction du Cr^{VI} en présence de Fe^{II} par rapport au rapport Fe^{II}/Cr^{VI}. Comme attendu, en milieu très alcalin (NaOH / Na₂CO₃), l'intensité de cette réduction est plus faible, le fer étant plus rapidement oxydé par l'oxygène dissous que par le Cr^{VI} présent en solution. Même pour un rapport Fe^{II}/Cr^{VI} de 50, il reste plus de 60 % du Cr^{VI} initial. Dans la solution moins basique (tampon pH 8), la réaction de réduction du Cr^{VI} est presque complète pour un rapport Fe^{II}/Cr^{VI} > 20.

En hygiène industrielle, il n'existe cependant pas de données relatives au degré d'oxydation du fer dans l'air des lieux de travail. S'il est sûr que certains processus industriels génèrent des aérosols contenant du Fe^{II}, il est toutefois probable que la partie externe des particules soit rapidement recouverte d'un voile d'oxydation (Fe^{II,III}O₄ ou Fe^{III}2O₃), ce qui va limiter les interactions entre Fe^{II} et Cr^{VI} au cours du prélèvement et l'analyse.

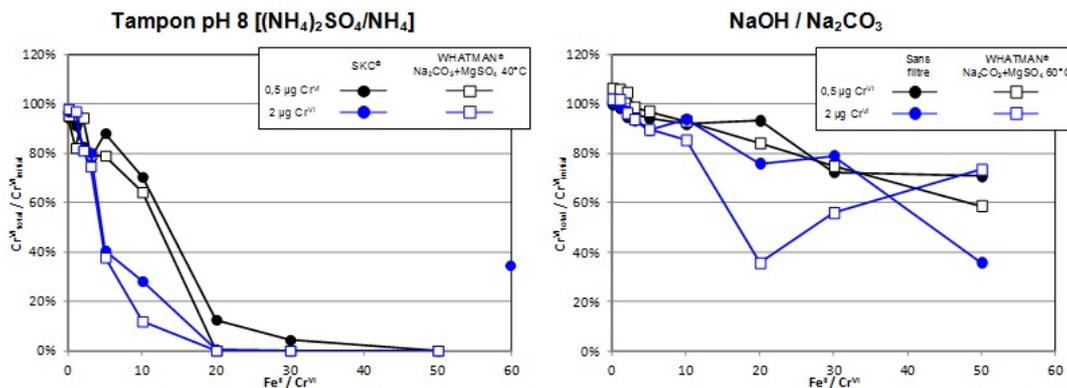


Figure 3. Taux de réduction en solution du Cr^{VI} en Cr^{III} en fonction du rapport Fe^{II}/Cr^{VI}.

Conclusion

En présence de Fe^{II}, le Cr^{VI} est réduit en Cr^{III}. La réaction est instantanée, le dosage des solutions à J+1 ou J+8 donnant des résultats identiques, le protocole à 1 extraction à 60°C permet de limiter la réaction de réduction. **Lorsque la présence de Fe^{II} est suspectée, il convient de privilégier ce protocole.**

L'imprégnation des filtres ne réduit pas l'interférence du Fe^{II}.

1.4- Interférences positives du Mn

Oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} en présence de Mn^{II} (en solution)

L'influence de la présence de Mn^{II} a été évaluée, afin de préciser les taux à partir desquels l'oxydation du Cr^{III} liée à la présence de Mn^{II} était observée et observable.

Comme pour Fe^{II}, des quantités croissantes de Mn^{II} (MnSO₄ en solution) ont été ajoutées aux solutions d'extraction (tampon pH 8 et NaOH / Na₂CO₃), dans lesquelles la quantité initiale en Cr^{III} était de 50 ou 1000 µg. Le protocole expérimental est identique à celui décrit ci-dessus pour les interactions Fe^{II} - Cr^{VI}.

Dans la solution tampon à pH 8, l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} due à la présence de Mn^{II} est très faible ($\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}_{\text{ini.}} < 0,1\%$). Dans la 2nde solution d'extraction, plus basique, l'oxydation du Cr^{III} est facilitée (jusqu'à 70 % du Cr^{III} initial). Cependant, l'ajout du filtre imprégné contenant du magnésium dans la solution d'extraction permet de limiter cette oxydation (Figure 4).

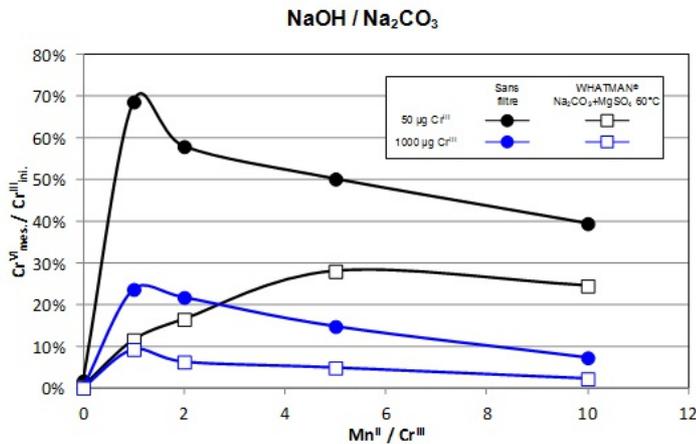


Figure 4. Taux d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} dans la solution en fonction du rapport Mn^{II}/Cr^{III}.

Oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} en présence de Mn^{II} (en suspension)

Pour essayer de simuler au mieux les interactions Cr^{III} - Mn^{II} lors du prélèvement et l'analyse d'aérosols, les mêmes expériences ont été réalisées avec du MnO₂ particulaire, bien que cette forme chimique ne soit pas la plus fréquente dans l'air des lieux de travail. Les supports ont été dopés avec une solution de Cr^{III} (1000 µg), puis des quantités variables de MnO₂ (30 et 570 µg Mn^{II}) ont été déposées directement sur le support à partir d'une suspension.

Deux suspensions de MnO₂ ont été préparées dans de l'éthylène glycol, agitées 1 h aux ultrasons puis maintenues sous agitation mécanique jusqu'à leur utilisation. Dix prélèvements de chaque suspension ont été réalisés dans les flacons toujours au même endroit à l'aide d'une micropipette. Chaque aliquote est placée dans un bécher et de l'acide chlorhydrique est ajouté pour la mise en solution afin de vérifier la répétabilité des prélèvements en ICP.

Répétabilité des dépôts à partir d'une suspension de MnO₂ (n=10).

Concentration théorique de MnO ₂ (mg/L)	Concentration moyenne de MnO ₂ trouvée (mg/L)	écart-type	Taux de récupération (%)	CV (%)
0,62	0,551	0,023	89 %	4 %
11,38	11,704	0,132	103 %	1 %

Les prélèvements étant homogènes, des aliquotes de ces suspensions ont été déposées sur les supports de collecte et traitées comme suit :

- 6 filtres SKC® non imprégnés, traitement avec 2 extractions,
- 6 filtres en fibres de quartz WHATMAN® imprégnés (solution de carbonate et de sulfate de magnésium) - traitement avec 2 extractions,
- 6 filtres en fibres de quartz WHATMAN® imprégnés (solution de carbonate et de sulfate de magnésium) - traitement avec 1 extraction.

Les extractions ont été réalisées à J+1 et J+2, les dosages effectués les jours suivants.

Les résultats obtenus confirment les observations précédentes sur le rôle important de Mg pour limiter l'oxydation du Cr^{III} due à la présence de Mn^{II} (Figure 5).

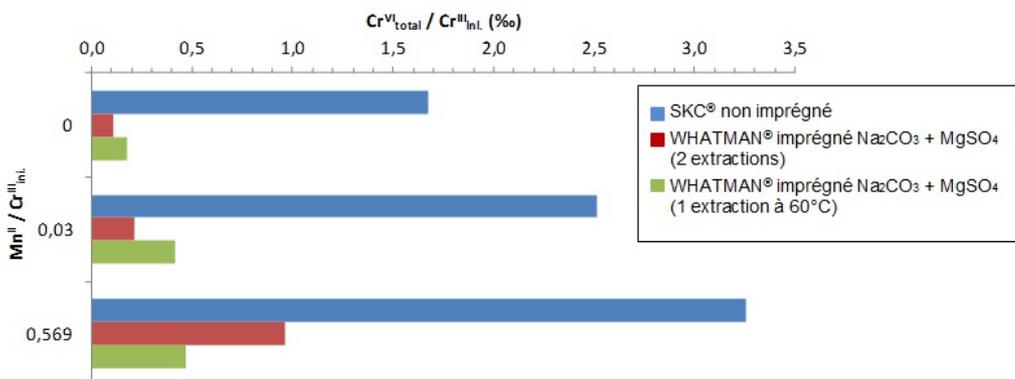


Figure 5. Taux d'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} sur le support en fonction de la quantité de MnO₂ particulaire ajoutée.

Conclusion

L'utilisation de filtres imprégnés permet de limiter l'interférence du Mn.

Le support de collecte imprégné de carbonate de sodium et de sulfate de magnésium améliore la taux de récupération du Cr^{VI}, sa durée de conservation et permet de réduire les interférences.

Le protocole à deux extractions permet de limiter l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} (complexation du Cr^{III} en [Cr(NH₃)₆]³⁺ stable, coprécipitation de Cr^{III} avec Mg(OH)₂ à pH basique, réduction de la quantité de Cr^{III} susceptible d'être présent lors de la 2^{ème} extraction dans la solution alcaline).

Le protocole à une extraction permet de diminuer, sans toutefois la supprimer, la réduction du Cr^{VI} en Cr^{III} en présence de Fe^{II}.

2- Données de validation pour SKC[®] et MK360[®] imprégnés Na₂CO₃ + MgSO₄

Les essais sont réalisés dans les mêmes conditions que pour les filtres WHATMAN[®] QMA détaillées ci dessus.

2.1- Détermination LQa

Support	Lot	Nb support (n)	Teneur en Cr ^{VI} sur le support	LQa	LQa	
			(ng/support)	(ng/support)	(µg/m ³)	
MK360 imprégné	2957443	6	90	95,85	0,1	une seule extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h
MK360 imprégné	2955445	10	28	72,41	0,08	deux extractions
SKC imprégné	14867 (2 boites)	6	90	81,35	0,08	une seule extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h

LQ_a : 10 fois l'écart-type des blancs de laboratoire

2.2- Taux de récupération (KT moyen)

Quantité de Cr^{VI} déposée de 0,15 µg ou 0,3 µg/filtre (dépôt de solution sur filtre)

Support	Cr ^{VI} total déposé			Taux de récupération (J+1)			Taux de récupération (J+15)			
	µg/filtre	µg/m ³	n	KT moyen (%)	CV (%)	n	KT moyen (%)	CV (%)		
MK360 imprégné	0,14	0,14	6	96,6 %	4,5 %	3	104 %	4,0 %	une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h	
MK360 imprégné	0,3	0,31	6	98,3 %	3,1 %	3	96 %	0,9 %	deux extractions	
SKC imprégné	0,15	0,16	5	100,0 %	6,0 %	3	105 %	0,4 %	une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h	

2.3- Cinétique de conversion Cr^{III}/Cr^{VI}

Dépôt de solution sur le support de collecte

Les extractions étant réalisées en milieu basique, la quantité de Cr^{VI} dosée peut-être surestimée à cause de l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI}. La présence de sulfate de magnésium sur le filtre doit permettre en partie la précipitation du Cr^{III} (coprécipitation avec Mg(OH)₂) et donc une meilleure stabilité des échantillons (cette partie complète les essais réalisés précédemment 1.2 - Interférence liée à la présence de Cr^{III}).

Support	Cr ^{III} déposé	n	Taux de conversion (J+1)	
	µg/filtre		(‰)	
MK360 imprégné	998	6	0,24 ‰	une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h
MK360 imprégné	998	6	0,11 ‰	deux extractions
SKC imprégné	998	6	0,21 ‰	une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h

2.4- Interférence négative du Fe II

Dépôt de solutions sur filtre en spots séparés

Des essais ont été effectués pour Fe II (FeSO₄ en solution) afin de préciser les taux à partir desquels une conversion Cr^{VI} ⇌ Cr^{III} liée à la présence de Fe II était observée et observable (cette partie complète les essais réalisés précédemment 1.3 - Interférences négatives du Fe II).

Taux d'interconversion Fe II/Cr^{VI} (rapport de 20)

Support	Fe II déposé	Cr VI déposé	n	Taux de récupération Cr VI (J+1)	Taux de récupération Cr VI (J+14-filtre)	Taux de récupération Cr VI (J+14-solution)	
	µg/filtre	µg/filtre		(%)	(%)	(%)	
MK360 imprégné	10	0,5	6	97,20 %	90,80 %	100,50 %	une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h
MK360 imprégné	10	0,5	6	96,50 %	99,70 %	96,60 %	deux extractions
SKC imprégné	10	0,5	6	98,10 %			une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h

Taux d'interconversion Fe/Cr^{VI} (rapport de 40)

Support	Fe II déposé	Cr VI déposé	n	Taux de récupération Cr VI (J+1)	Taux de récupération Cr VI (J+14-filtre)	Taux de récupération Cr VI (J+14-solution)	
	µg/filtre	µg/filtre		(%)	(%)	(%)	
MK360 imprégné	20	0,5	6	94,20 %	91,90 %	99,50 %	une extraction aux ultrasons à 60°C pendant 1h
MK360 imprégné	20	0,5	6	104,10 %	101,20 %	100,70 %	2 extractions

2.5- Interférences positives du Mn II

Dépôt de solutions sur filtre en spots séparés

L'influence de la présence de Mn II a été évaluée, afin de préciser les taux à partir desquels l'oxydation du Cr^{III} liée à la présence de Mn II était observée et observable (cette partie complète les essais réalisés précédemment 1.4 - Interférences positives du Mn II)

Protocole avec une extraction (extraction NaOH/Na₂CO₃, 60°C - 1h aux ultrasons)

Résultats MnSO₄ sur filtres MK360 imprégnés

Essai	Cr III dans échantillon	Mn II dans échantillon	Mn II / Cr III	Cinétique	Solution	Cr VI dosé	Cr VI dosé / Cr III déposé
	(µg)	(µg)				(ng)	(‰)
1	500	1000	2	J+1	NaOH / Na ₂ CO ₃	270,25	0,54 ‰
2	500	2000	4	J+1	NaOH / Na ₂ CO ₃	451,41	0,90 ‰
3	500	5000	10	J+1	NaOH / Na ₂ CO ₃	1152,91	2,31 ‰
4	500	10000	20	J+1	NaOH / Na ₂ CO ₃	2738,40	5,48 ‰

Protocole avec deux extractions (une extraction tampon pH8, 1h sous agitation 150 tr/min suivi d'une extraction NaOH/Na₂CO₃, 1h 40°C aux ultrasons)

Résultats MnSO₄ sur filtres MK360 imprégnés

Essai	Cr III dans échantillon	Mn II dans échantillon	Mn II / Cr III	Cinétique	Solution	Cr VI dosé	Cr VI dosé / Cr III déposé
	(µg)	(µg)				(ng)	(‰)
1	1000	1000	1	J+1	Tampon pH8	48,17	52,76 ‰
					NaOH / Na2CO3	52716,04	
2	1000	2000	2	J+1	Tampon pH8	0,00	48,73 ‰
					NaOH / Na2CO3	48725,51	
3	1000	5000	5	J+1	Tampon pH8	0,00	46,77 ‰
					NaOH / Na2CO3	46767,57	
4	1000	10000	10	J+1	Tampon pH8	0,00	30,61 ‰
					NaOH / Na2CO3	30611,41	

Solutions écartées

Différents supports de collecte ont été envisagés (fibres de quartz, PTFE, PVC..).

Il est apparu que l'utilisation de filtres en fibres de quartz présentait moins d'inconvénients que les filtres membranes (perte de charge faible, traitement en cassette...) et pouvaient être facilement imprégnés.

Une étude bibliographique a permis de mettre en évidence des problèmes de réduction du Cr VI en Cr III sur certains filtres en PVC (K. ASHLEY, A. HOWE, M. DEMANGE, O. NYGREN - Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air. Journal of Environmental Monitoring, 2003, 5, pp. 707-716).

De plus les essais réalisés au laboratoire ont permis de mettre en évidence l'importance de l'imprégnation des support de collecte surtout pour des quantités faibles de Cr VI (voir §2 ci dessous).

1- Teneur en chromates et résistance mécanique :

La teneur en chromates dans ces filtres non imprégnés a été évaluée en réalisant l'analyse des blancs de laboratoire à partir de filtres en fibres de quartz de différents fournisseurs (Tableau I). La tenue mécanique des filtres a été évaluée par observation de l'état du support de collecte après les différentes extractions.

Tableau I. Tests de filtres en fibres de quartz : teneurs en Cr VI ([Cr VI]) et limite de quantification (LQa) avec LQa : 10 fois l'écart-type des blancs de laboratoire

Référence support	n	1 ^{ère} extraction			2 ^{nde} extraction		
		[Cr VI] ng/filtre	LQa ng/filtre	Tenue mécanique	[Cr VI] ng/filtre	LQa ng/filtre	Tenue mécanique
WHATMAN [®] QMA 1851-037	16	4	31	Bonne	24	82	Bonne
" " calciné FM ^a	3	366	2000	Bonne	307	3000	Bonne
" " calciné O ₂ ^b	2	38	42	Bonne	58	3	Bonne
MUNKTELL [®] T 2933.1109.037	10	3	19	Bonne	-	-	Mauvaise
PALL [®] TISSUQUARTZ 7201	10	4	21	Moyenne	-	-	Mauvaise
MILLIPORE [®] AQFA 03700	6	2	3	Bonne	45	50	Mauvaise
SKC [®] R-100 225-1827	4	15	39	Bonne	32	29	Bonne

^a Calcination des filtres WHATMAN[®] QMA dans un four à moufle pendant 12 h à 600 °C (calcination d'une série de filtres)

^b Calcination des filtres WHATMAN[®] QMA dans un four à plasma d'oxygène pendant 2 h à 180 °C (calcination filtre par filtre)

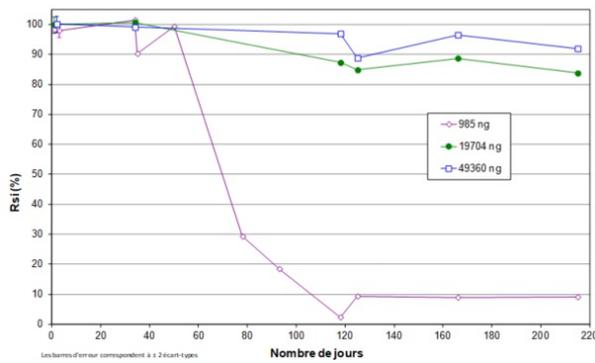
Conclusion :

Seuls les filtres SKC[®] et WHATMAN[®] résistent au traitement de la seconde extraction. La calcination des filtres WHATMAN[®] entraîne une pollution et le lavage des filtres WHATMAN[®] n'apporte pas d'amélioration significative, les filtres seront donc utilisés sans traitement préalable.

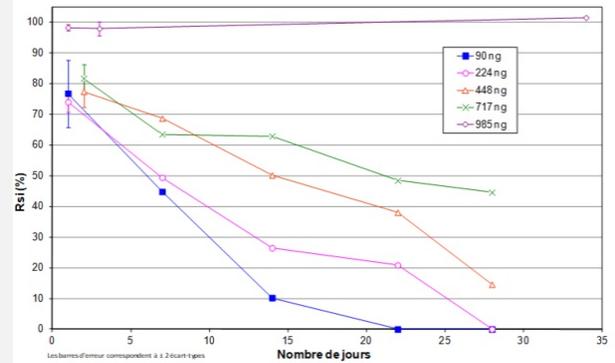
2- Conservations sur filtres en fibre de quartz non imprégnés :

Des essais de conservation sur le support en fibres de quartz (WHATMAN[®] QMA) ont donc été menés pour différentes quantités de Cr^{VI}.

Conservation de dépôts de Cr^{VI} $\geq 1 \mu\text{g}$ sur filtre en fibres de quartz WHATMAN[®] QMA



Conservation de dépôts de Cr^{VI} $\leq 1 \mu\text{g}$ sur filtre en fibres de quartz WHATMAN[®] QMA



Ces essais ont permis de montrer :

- une conservation correcte pendant au moins 60 jours pour des teneurs en Cr^{VI} $\geq 1 \mu\text{g}$
- une réduction immédiate du Cr^{VI} en Cr^{III} pour des teneurs en Cr^{VI} $< 1 \mu\text{g}$.

3- Choix de la solution d'imprégnation :

Des essais ont été réalisés sur 6 filtres dopés et 6 filtres servant de blancs de laboratoire pour chaque série. Tous les filtres SKC[®] et WHATMAN[®] utilisés proviennent des mêmes lots.

Les filtres WHATMAN[®] sont imprégnés à J-1, séchés 24 h dans un local exempt de tout risque de pollution, puis dopés à J0. Les blancs de laboratoire sont préparés de la même façon.

Le système d'extraction ne permettant pas une extraction de toutes les séries en une journée, celles-ci sont réalisées à des temps proches de J+15 et de J+50. Les dosages sont effectués le plus rapidement possible après les extractions (Tableau II).

Tableau II. Conservation du Cr^{VI} (500 ng) sur différents supports de collecte imprégnés.

Supports	Taux de récupération (a) (%) ± 2 écarts-types						
	J + 13	J + 15	J + 16	J + 20	J + 48	J + 49	J + 50
SKC [®] 225-1827 non imprégné (b)					87,4 \pm 6,7		
WHATMAN [®] imprégné 500 μL Na ₂ CO ₃ 10 mM	90,0 \pm 5,1		92,3 \pm 3,3			87,5 \pm 4,5	
WHATMAN [®] imprégné 500 μL Na ₂ CO ₃ 10 mM + MgSO ₄		94,3 \pm 2,6		90,4 \pm 2,6			95,9 \pm 4,2
WHATMAN [®] imprégné 500 μL tampon phosphate 0,1 M pH 7,8		91,7 \pm 2,4					
WHATMAN [®] imprégné 500 μL tampon phosphate 0,1 M pH 7,8 + MgSO ₄			29,4 \pm 1,4				

(a) Masse de Cr^{VI} analysé / Masse de Cr^{VI} déposé (en %)

(b) Support de collecte recommandé dans l'ancienne fiche MétroPol 084/v03

Conclusion :

Pour limiter les interférences et permettre une bonne conservation du Cr^{VI}, les filtres WHATMAN[®] sont imprégnés avec 500 μL d'une solution composée de carbonate de sodium et de sulfate de magnésium (§ dispositifs de prélèvement).