

Acide fluorhydrique et composés particuliers fluorés M-113

Prélèvement : Actif sur cassette avec filtres imprégnés

Analyse : chromatographie ionique avec suppression détection conductimétrique + potentiométrie

Données de validation _____ Validation partielle

Numéro de la méthode _____ M-113

Ancien numéro de fiche _____ 009

Substances

Informations générales

Nom	Fiche Toxicologique
Acide fluorhydrique	FT Acide fluorhydrique
Composés particuliers fluorés	

Nom	Numéro CAS	Formule Chimique	Masse molaire	Synonymes
Acide fluorhydrique	7664-39-3	HF	20,01	Fluorure d'hydrogène
Composés particuliers fluorés				

Substance	données de validation
Acide fluorhydrique	Validation_119
Composés particuliers fluorés	

Famille de substances

- ANIONS MINÉRAUX

Principe et informations

Cette méthode permet le prélèvement et dosage de l' **acide fluorhydrique, de ses sels et des composés particuliers fluorés solubles et insolubles.**

Les composés minéraux fluorés sous forme d'aérosol sont retenus sur le premier filtre en PVC et la forme gazeuse est retenue sur le filtre en fibre de quartz imprégné.

L'utilisation de préfiltres en **PTFE est à proscrire totalement si les fluorures insolubles doivent être déterminés** car la fusion libère le fluor du polymère conduisant à des valeurs de blanc de laboratoire très élevées et peu reproductibles.

Principe de prélèvement et d'analyse

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

Type de prélèvements _____ Actif

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement ¹

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

Nom du dispositif _____ cassette avec filtres imprégnés

Technique analytique _____ CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVEC MEMBRANE DE SUPPRESSION;POTENTIOMETRIE

Injecteur _____ PASSEUR AUTOMATIQUE

Détecteur _____ CONDUCTIMETRIE;ELECTRODE SPECIFIQUE

Domaine d'application

Substance	Quantité maximum sur le dispositif
Acide fluorhydrique	4800 µg
Composés particulaires fluorés	

Liste des réactifs

- ACIDE ACETIQUE
- ACIDE CHLORHYDRIQUE
- ACIDE DIAMINO-1-2CYCLOHEXANE-N-N'-N'-TETRAACETIQUE
- ACIDE NITRIQUE
- ACIDE SULFURIQUE
- BICARBONATE DE SODIUM
- CARBONATE DE SODIUM ANHYDRE
- CHLORURE DE SODIUM
- EAU
- HYDROXYDE DE SODIUM
- OXYDE DE ZINC
- SILICE SiO₂
- SOLUTION ETALON 1g/L

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire²

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

Méthode de prélèvement

Utilisation de la cassette fermée pour le prélèvement d'aérosols³

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

Nombre d'éléments (dispositifs) composant le dispositif en série _____ 1

Dispositif de prélèvement

Type de dispositif _____ ■ CASSETTE 37 mm 4 pièces

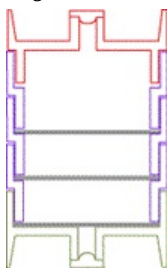
Support ou substrat de collecte _____ ■ FILTRE EN PVC (porosité 0,8 µm)
 ■ FILTRE FIBRE DE QUARTZ IMPREGNE

Préparation du substrat :

Imprégner les filtres en fibres de quartz à l'aide d'une solution de Na_2CO_3 à 5 g / 100 mL dans l'eau, en déposant 500 µL de solution. Sécher à l'étuve à 50°C.

Commentaires, conseils, consignes :

Déposer au fond de la cassette 1 filtre en fibre de quartz imprégné, puis au premier étage un second filtre imprégné puis au second étage la membrane PVC 0,8 µm.



Conditions de prélèvement

Débit (L/min) _____ 2

15 minutes (VLEP-CT possible dans ces conditions) _____ oui

Temps de prélèvement maximum _____ 8

Pompe de prélèvement

■ Pompe à débit de 1 à 3 L/min

Préparation des dispositifs de prélèvement en vue d'une intervention en entreprise⁴

⁴ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-intervention-preparation/metropol-intervention-preparation.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire⁵

⁵ <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 _____ 3

Commentaires sur les étapes :

La première étape décrit le traitement des filtres imprégnés.

La deuxième étape décrit le traitement des membranes PVC pour la récupération des composés solubles.

La troisième étape décrit le traitement des membranes PVC (préfiltre de la cassette + filtre ayant servi à la récupération des composés insolubles).

3 étapes de préparation :

Étape de préparation n° 1

Séparation des plages _____ oui

Solvant ou solution _____
■ EAU
■ ELUANT

Type de préparation _____ ■ Désorption

Volume _____ 10mL

Ultrasons _____ 5min

Autres conditions de préparation :

- Ouvrir la cassette en veillant à ne pas perdre de particules éventuellement déposées sur parois qui précèdent le préfiltre et à ne pas polluer les filtres imprégnés
- Déposer séparément chaque filtre utilisé pour le prélèvement, les blancs de laboratoire et de terrain sur le fond de béchers ou de flacons.
- Introduire 5 à 20 mL de solution adaptée (eau ou éluant) sur chaque filtre.
- Lors de l'analyse de la fraction particulaire effectuer un rinçage de la partie supérieure de la cassette avec un volume connu du solvant de désorption (en général 5 à 10 mL) pour récupérer les particules éventuellement présentes sur les parois.
- Soumettre les flacons aux ultrasons pendant 5 à 10 minutes (ou agitation mécanique pendant 30 minutes).

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

Etape de préparation n° 2

Séparation des plages _____ oui

Solvant ou solution _____
■ EAU
■ ELUANT

Type de préparation _____ ■ Désorption

Volume _____ 10mL

Ultrasons _____ 5min

Autres conditions de préparation :

Dans un premier temps, les préfiltres sont traités comme les filtres imprégnés.

Filtration :

Les solutions de désorption obtenues pour la membrane PVC et le rinçage des parois de la cassette, sont filtrées sur un deuxième filtre en PVC. Le filtrat récupéré contient les composés solubles.

Il est analysé comme les solutions de désorption des filtres imprégnés.

Les deux membranes PVC sont traitées en suivant la technique de préparation d'analyse N°3.

Commentaires :

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

Etape de préparation n° 3

Solvant ou solution _____

- ACIDE CHLORHYDRIQUE
- ACIDE NITRIQUE
- CARBONATE DE SODIUM
- EAU
- OXYDE DE ZINC
- SILICE SiO₂

Type de préparation _____

- Fusion
- Solubilisation

Volume _____ 50mL

Autres conditions de préparation :

Mode opératoire

- Préparation de la solution de nitrate de zinc : dissoudre 25 g d'oxyde de zinc dans 50 mL d'acide nitrique concentré (14 M). Ajouter ensuite 450 mL d'eau et agiter à nouveau.
- Mettre les deux filtres en PVC dans un creuset de platine et ajouter 7 g de Na₂CO₃ anhydre (+ une pointe de spatule de SiO₂ si la présence d'Al₂O₃ est suspectée).
- Mélanger et mettre au four à 900°C pendant une heure.
- Reprendre par de l'eau bouillante dans un bécher et agiter pour bien désagréger le résidu d'attaque.
- Ajouter ensuite 10 mL de solution de nitrate de zinc.
- Laisser reposer le précipité et filtrer sur filtre papier, filtration rapide. Laver avec une solution chaude de Na₂CO₃ à 2 %.
- Ajuster le pH à 5-5,5 par addition de HCl 6 M.
- Refroidir et jauger en fiole de 50 mL.

Commentaires :

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

Commentaires, conseils ou conditions particulières

Les solutions de désorption des filtres imprégnés ainsi que les composés solubles récupérés sur les filtres membranes PVC sont dosés par chromatographie ionique.

Les composés insolubles sont dosés en potentiométrie avec une électrode spécifique fluorures.

2 conditions analytiques :

Condition analytique n° 1

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

Technique analytique _____ ■ CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVEC MEMBRANE DE SUPPRESSION

Injecteur _____ ■ PASSEUR AUTOMATIQUE

Colonne _____ ■ COLONNE A SUPPRESSION
■ ECHANGEUSE D'IONS

Détecteur _____ ■ CONDUCTIMETRIE

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

Autres méthodes utilisables pour le dosage des solutions de désorption des filtres :

Chromatographie ionique sans suppression, détection conductimétrique ou électrophorèse capillaire (**Voir les méthodes d'analyse des Anions minéraux**).

Condition analytique n° 2

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

Technique analytique _____ ■ POTENTIOMETRIE

Détecteur _____ ■ ELECTRODE SPECIFIQUE

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 polluants⁶

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

Principe d'étalonnage _____ externe

Commentaires :

- Préparation du tampon (TISAB : "Total Ionic Strength Adjustor Buffer") :
Dans un bécher de 1 L, mettre approximativement 500 mL d'eau - ajouter 57 mL d'acide acétique glacial, 58 g de NaCl et 4 g de CDTA (acide diamino-1,2 cyclohexane-N,N,N',N'-tétraacétique) - placer ensuite le récipient dans un bécher d'eau froide et ajouter doucement NaOH 5N dans la solution tout en agitant - mesurer le pH en continu et l'ajuster à 5-5,5 - refroidir à température ambiante puis jauger à 1 L.
- Étalonnage :
 - préparer la matrice avec deux filtres PVC en suivant le mode opératoire décrit ci-dessus,
 - la gamme d'étalonnage en fluorure sera réalisée dans la matrice,
 - prélever 10 mL de solution étalon, ajouter 10 mL de tampon (TISAB) dans un flacon contenant un agitateur magnétique,
 - plonger l'électrode de référence et l'électrode au fluor dans cette solution et lire le potentiel après stabilisation,
 - tracer la courbe d'étalonnage.
- Dosage des solutions :
 - prélever 10 mL de solution d'attaque, ajouter 10 mL de tampon (TISAB) dans un flacon contenant un agitateur magnétique,
 - plonger l'électrode de référence et l'électrode au fluor et lire le potentiel après stabilisation.

Calcul de la concentration atmosphérique⁷

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

Compléments :

Des exemples de conditions d'analyse sont données dans les données de validation.

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

- NF ISO 21438 (indice de classement AFNOR NF X 43-211). Air des lieux de travail. Détermination des acides inorganiques par chromatographie ionique. Partie 1 : Acides non volatils (acide sulfurique et acide phosphorique), 2008 ; Partie 2 : acides volatils, sauf acide fluorhydrique (acide chlorhydrique, acide bromhydrique et acide nitrique), 2010 ; Partie 3 : Acide fluorhydrique et fluorures particuliers, novembre 2010.
- V. LAMANT - B. OURY - Méthodes de prélèvement et d'analyse des aérosols d'acides, de bases et des sels. NS 75, Paris, INRS, Janvier 1990.
- M. HÉRY, V. LAMANT, B. OURY, A. PELTIER - Méthodes de prélèvements d'aérosols d'acides, de bases et de sels. Cahiers de notes documentaires, 1987, 129, ND 1650, pp. 553-563.
- A. PELTIER, V. LAMANT - Prélèvement et dosage du fluor et de ses composés minéraux. NS 47, Paris, INRS, Avril 1984.
- M. HÉRY, F. DIÉBOLD, G. HUBERT, B. OURY - Fabrication de l'acide phosphorique et des engrais phosphatés et composés. Exposition aux composés fluorés et acides minéraux. Cahiers de notes documentaires, 1990, 141, ND 1803, pp. 809-816.
- M. HÉRY, G. HECHT, J.M. GERBER, M. DOROTTE, J. REFUFFAUD, A. BOULET, J.C. LIMASSET - Fabrication du dioxyde de titane par le procédé sulfurique. Évaluation des expositions chimiques. Cahiers de notes documentaires, 1991, 145, ND 1855, pp. 693-698.
- B.O. HALLBERG, J. RUDLING, A. HULTMAN, M. HULTENGREN - A filter method for the active and passive monitoring of sulfur dioxide in workplace air. Scand. J. Work Environ. Health, 10, 1984, pp. 305-309.
- A. PELTIER - Utilisation de l'acide fluorhydrique dans les laboratoires de chimie. Cahiers de notes documentaires, 2000, 178, ND 2122, pp. 37-41.
- BREUER D., HOWE A. - Performance of methods for measurement of exposure to inorganic acids in workplace air. Journal of Environmental Monitoring, 2006, 8, 120-126.
- DEMANGE M., OURY V., ROUSSET D. - Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 2 : Sampling capacity and breakthrough tests for sodium carbonate-impregnated filters. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011, 8, 11, 642-651.
- HOWE A., MUSGROVE D., BREUER D., GUSBETH K., Moritz A., DEMANGE M., OURY V., ROUSSET D., DOROTTE M. - Evaluation of sampling methods for measuring exposure to volatile inorganic acids in workplace air. Part 1 : sampling hydrochloric acid (HCl) and nitric acid (HNO₃) from a test gas atmosphere. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2011, 8, 8, 492-502.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
009	Jusqu'au 31/05/2010	Création et mises à jour	
009/V01.01	31/05/2010	Création de l'historique	
		Nouvelle présentation	Partout
		Précisions sur le principe du prélèvement	Principe
		Précisions sur le risque d'interférences	Interférences
		- Annulation de la possibilité d'utiliser des membranes PVC-acrylonitrile (DM800) comme préfiltre sauf en cas de prélèvement de fluorures insolubles (risque de sous-estimation des très faibles quantités d' HNO_3). - Introduction d'un 2 ^{ème} filtre pour augmenter la capacité globale du dispositif de prélèvement et permettre de mettre en évidence d'éventuels phénomènes de claquage	Matériel de prélèvement et Préparation des cassettes
		Bibliographie complétée et révisions éditoriales diverses	Partout
		- Suppression de la possibilité d'utiliser des préfiltres en PTFE s'il y a fusion (fluorures insolubles) - Introduction d'une méthode de fusion alternative	Annexe 1
		- Précisions sur le domaine d'application de cette annexe	Annexe 7
		- Combinaison des annexes 10 et 11 - Introduction des données concernant la capacité des filtres imprégnés pour les acides volatils	Annexe 10
009/V01.02	23/07/2010	Porosité du filtre PTFE	Prélèvement et Matériel de prélèvement
		Affichage des données de validation	Annexe 10
009/V01.03	2013	Révision de la terminologie	Toute la fiche
M-113/V01	Novembre 2015	Mise en ligne Prélèvement sur cassette fermée Fluorures solubles et insolubles Analyse par potentiométrie + chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire	