

## Arsenic-arsine-phosphine-stibine M-134

Cette méthode décrit le prélèvement en mode Actif sur cassette avec filtres imprégnés et l'analyse par spectrométrie d'émission à plasma de la (des) substance(s) : **Arsenic-arsine-phosphine-stibine**.

**Données de validation** \_\_\_\_\_ Validation non disponible

**Numéro de la méthode** \_\_\_\_\_ M-134

**Ancien numéro de fiche** \_\_\_\_\_ 023

### Substances

#### Informations générales

Nom	Classification CMR	Lien CMR	Fiche Toxicologique
Trioxyde de diarsenic	C1A	CMR-INRS	FT Trioxyde de diarsenic
Arsine			FT Arsine
Stibine			FT Stibine
Phosphine			FT Phosphine
Arsenic			FT Arsenic

Nom	Numéro CAS	Formule Chimique	Masse molaire	Synonymes
Trioxyde de diarsenic	1327-53-3	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	197,84	Anhydride arsénieux
Arsine	7784-42-1	AsH <sub>3</sub>	77,95	Trihydrure d'Arsenic, Hydrogène arsénié
Stibine	7803-52-3	H <sub>3</sub> Sb	124,78	Hydrogène antimonié, Trihydrure d'antimoine
Phosphine	7803-51-2	PH <sub>3</sub>	34,04	Hydrogène phosphoré, Trihydrure de phosphore
Arsenic	7440-38-2	As	74,92	

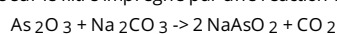
Substance
Trioxyde de diarsenic
Arsine
Stibine
Phosphine
Arsenic

#### Famille de substances

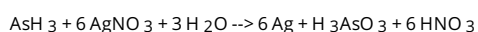
- METALLOIDES

#### Principe et informations

Un premier filtre en fibre de quartz imprégné de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de glycérol retient les composés particulaires de As, P et Sb et As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gazeux. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est piégé sur le filtre imprégné par une réaction chimique du type :



Deux filtres en fibre de quartz, imprégnés d'AgNO<sub>3</sub>, placés en aval, retiennent l'arsine, la stibine ou la phosphine sous forme gazeuse par une réaction chimique du type :



Remarques :

- L'utilisation et/ou l'analyse des fitres imprégnés de nitrate d'argent ne sont pas indispensables en l'absence de risque de dégagement d'hydrures.
- Pour la phosphine, les valeurs indiquées sont réglementaires lors des travaux de fumigation. Le décret n° 88-448 fixe une VLEP-8h et une VLCT pour la phosphine chez les travailleurs exposés aux gaz destinés à la fumigation. Le décret n° 2007-1539 modifie le décret n° 88-448 en fixant une VLEP-8h contraignante pour la phosphine et en retirant la phosphine des composés concernés par le décret n° 88-448. Dans le même temps, une VLCT indicative est fixée par l'arrêté du 26 octobre 2007 pour ce composé à 0,28 mg/m<sup>3</sup>. Décret 2012-746 du 9 mai 2012 confirme la VLEP-8h contraignante pour PH<sub>3</sub> à 0,14 mg/m<sup>3</sup>

### Précautions particulières

- Certaines opérations décrites ci-après entraînent la manipulation d'acide fluorhydrique qui présente un danger spécifique important. Il est donc impératif de manipuler toutes les solutions fluorhydriques avec des gants et des lunettes de protection. Toutes les manipulations doivent être effectuées sous sorbonne. S'assurer de la présence à proximité de l'opérateur de gel au gluconate de calcium. En cas de contact accidentel, effectuer un rinçage abondant à l'eau et traiter immédiatement la peau avec du gel au gluconate de calcium avant l'apparition de la douleur.
- Il est recommandé d'ajouter du carbonate de calcium dans le flacon de récupération de l'appareil pour neutraliser les solutions évacuées. Attention au bouchage éventuel du drain par CaF<sub>2</sub> formé qui est insoluble.
- Tout le matériel utilisé dans les différentes manipulations de l'acide fluorhydrique doit être en plastique et si possible à usage unique. En effet, cet acide attaque le verre. Vérifier également l'absence d'impureté susceptible d'être diffusée par les flacons en plastique (surtout si les flacons sont teintés). En cas d'utilisation de tubes gradués, les placer toujours dans un portoir adapté pour éviter les risques de renversement.

## Principe de prélèvement et d'analyse

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

Type de prélèvements \_\_\_\_\_ Actif

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement <sup>1</sup>

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

Technique analytique \_\_\_\_\_ SPECTROMETRIE D'EMISSION A PLASMA (ICP/AES)

## Domaine d'application

Substance
Trioxyde de diarsenic
Arsine
Stibine
Phosphine
Arsenic

## Liste des réactifs

- ACIDE FLUORHYDRIQUE
- ACIDE NITRIQUE
- CARBONATE DE CALCIUM
- CARBONATE DE SODIUM
- EAU
- GEL DE GLUCONATE DE CALCIUM
- GLYCEROL
- NITRATE D'ARGENT
- SOLUTION ETALON 1g/L

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire <sup>2</sup>

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

## Méthode de prélèvement

Utilisation de la cassette fermée pour le prélèvement d'aérosols <sup>3</sup>

<sup>3</sup> <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/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 \_\_\_\_\_ ■ 3 FILTRES EN FIBRE DE QUARTZ IMPREGNES

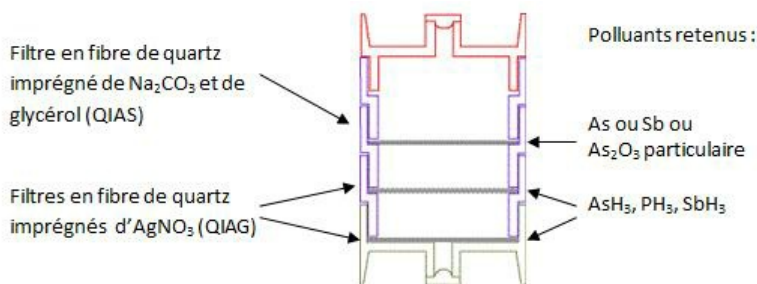
### Préparation du substrat :

Filtres en fibre de quartz imprégnés de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  : déposer 500  $\mu\text{L}$  de solution (10 g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 5 g glycérol dans 100 mL d'eau) sécher à 40 °C dans une étuve ventilée pendant une heure

Filtres en fibre de quartz imprégnés de  $\text{AgNO}_3$  : déposer 500  $\mu\text{L}$  de solution  $\text{AgNO}_3$  à 10 % dans l'eau. Sécher à 40°C dans une étuve ventilée pendant une heure.

### Commentaires, conseils, consignes :

Un premier filtre  $\text{AgNO}_3$  est déposé au fond de la cassette, puis sur le premier niveau intermédiaire un second filtre  $\text{AgNO}_3$  est déposé, puis sur le second niveau intermédiaire un filtre  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est déposé. La cassette est ensuite fermée.



## Conditions de prélèvement

Débit (L/min) \_\_\_\_\_ 1

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

Temps de prélèvement maximum en heures \_\_\_\_\_ 8

## Pompe de prélèvement

■ Pompe à débit de 1 à 3 L/min

## Compléments

Péréemption du support (avant prélèvement)

QIAG : Ne pas utiliser les filtres s'ils sont noircis.

Précautions particulières

Les filtres imprégnés de nitrate d'argent QIAG doivent être conservés à l'abri de la lumière avant le prélèvement.

Filtres en fibre de quartz imprégnés d' $\text{AgNO}_3$

- Le taux de récupération d'hydruure (dans le cas de l'arsenic) est de 98 % avec un coefficient de variation de 1,5 %.
- La quantité maximale retenue par les filtres imprégnés de nitrate d'argent est supérieure à 400  $\mu\text{g}$  en arsenic et à 300  $\mu\text{g}$  en phosphore.
- Le second filtre imprégné sert de témoin de saturation.

Interférences

Interférences possibles avec les gaz réagissant avec  $\text{AgNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ...).

Interférence non résolue en présence d'acétylène.

**Préparation des dispositifs de prélèvement en vue d'une intervention en entreprise**

## Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire <sup>4</sup>

<sup>4</sup> <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-principe.pdf>

## Préparation de l'analyse

Conditions de conservation testée et validée pour les prélèvements \_\_\_\_\_ QIAG et QIAS : 4 mois.

Séparation des plages \_\_\_\_\_ oui

### Commentaires sur les étapes :

Les filtres **QIAS** et **QIAG** sont traités séparément.

**Démonter la cassette en reconstituant les 3 cassettes d'origine, tout en prenant garde à laisser avec chaque filtre les parois le précédant (voir figures § 6.1.1. Description).**

La première étape décrit le traitement des QIAS, et la seconde étape décrit le traitement des QIAG.

## 2 techniques de préparation d'analyse :

### Technique de préparation d'analyse N°

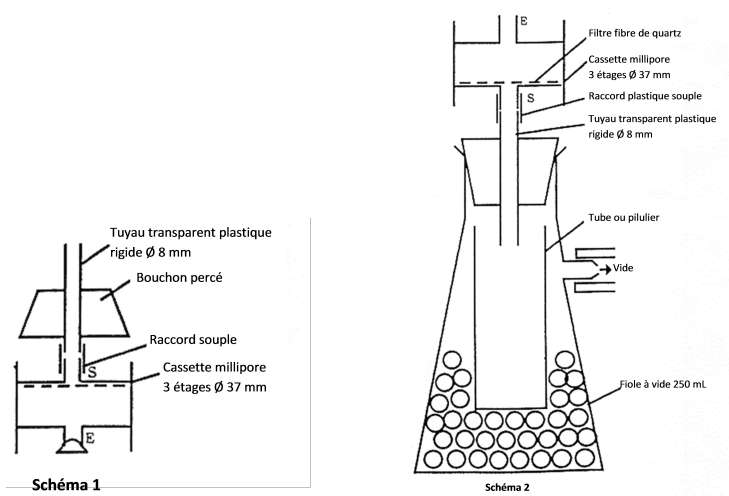
Type de préparation \_\_\_\_\_ ■ Solubilisation

#### Autres conditions de préparation :

**Cette méthode de séparer les éléments solubles dans l'eau des éléments insolubles dans l'eau ou de solubiliser directement les éléments totaux, en prenant en compte les poussières déposées sur les parois.**

#### Éléments "solubles"

- Après avoir vérifié le serrage des différents éléments de la cassette et la présence du bouchon inférieur, introduire par l'orifice supérieur, à l'aide d'une pipette automatique à embout jetable, exactement 10 mL d'eau.
- Reboucher la cassette et agiter mécaniquement à  $37 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant une heure. L'usage des ultrasons est à proscrire, car leur action et la chaleur dégagée modifient notablement les quantités solubilisées.
- Au bout d'une heure, retourner la cassette, ôter le bouchon puis adapter à l'orifice (S) un tuyau en plastique rigide selon le schéma 1. Retourner alors ce dispositif sur un tube ou un pilulier placé dans une fiole à vide selon le schéma 2.



- Ôter alors le bouchon (E) et faire couler la solution dans le pilulier en appliquant un vide léger. On peut aussi faire couler le filtrat dans le tube ou le pilulier en appliquant une légère surpression au sommet de la cassette.

#### Remarque

Si les solutions ne sont pas dosées immédiatement, il est prudent de stabiliser les éléments extraits par ajout d'une quantité connue d'un acide approprié (en général  $\text{HNO}_3$  de 1 à 5 %).

Cette mise en solution peut être suivie d'une seconde attaque, décrite ci-dessous, afin de déterminer les éléments insolubles dans l'eau.

#### Éléments "totaux"

- Dans le cas d'une solubilisation incomplète, il sera nécessaire de mettre en œuvre un protocole différent de celui décrit ci-dessus. Ces modes opératoires prennent en compte les dépôts éventuels d'éléments métalliques sur les parois de la cassette porte-filtre.
- Deux modes opératoires sont utilisables** : avec jaugeage ou sans jaugeage de la solution. On choisira celui qui présente les meilleurs avantages pour le dosage à effectuer par la suite.

Mode opératoire avec jaugeage de la solution

- Après avoir vérifié le serrage des différents éléments de la cassette, et la présence du bouchon inférieur, introduire par l'orifice d'entrée de l'air, à l'aide d'une pipette automatique à embout jetable 3 mL d'acide fluorhydrique et 2 mL d'acide nitrique (ou 5 mL d'un mélange 3 mL HF + 2 mL HNO<sub>3</sub>).
- Reboucher la cassette et l'introduire dans une cuve à ultrasons contenant de l'eau.
- Soumettre à l'agitation ultrasonique pendant 10 minutes, en retournant la cassette après 5 minutes. On peut, si nécessaire, chauffer l'eau de la cuve, jusqu'à 60°C, après avoir pris la précaution d'enlever le bouchon supérieur de la cassette.
- Rincer l'extérieur de la cassette avec de l'eau, puis essuyer l'extérieur ou égoutter avant de transvaser dans un tube gradué.
- Les phases de transvasement et de rinçage sont effectuées selon la séquence décrite dans la figure 1 :
  - - enlever le bouchon de l'orifice de sortie (fig. 1a),
  - - retourner la cassette sur un tube gradué (fig. 1b),
  - - enlever le bouchon restant (fig. 1c), ce qui a pour effet de vider le contenu de la cassette dans le tube.
  - - rincer avec deux fois 5 mL d'eau, l'introduction se faisant à l'aide d'une pipette automatique par l'orifice supérieur (fig. 1d),
  - - remettre les bouchons (fig. 1e),
  - - ouvrir la cassette (fig. 1f).
- - Transvaser le reliquat de solution dans le tube, rincer les parois des deux parties de la cassette et amener au volume  $v$  ( $v = 20$  à 40 mL selon le nombre d'éléments à doser), avec de l'eau.

Les cassettes ayant servi à ces mises en solution ne sont pas réutilisables, elles sont jetées.

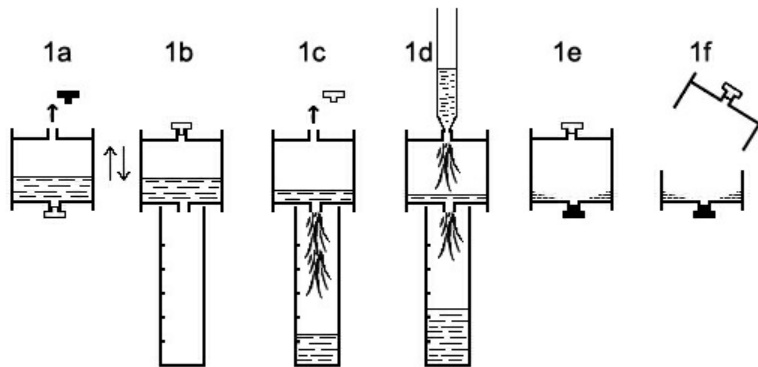


Figure 1

#### Mode opératoire sans jaugeage de la solution

- Après avoir vérifié le serrage des différents éléments de la cassette, et la présence du bouchon inférieur, introduire par l'orifice d'entrée de l'air, à l'aide d'une pipette automatique à embout jetable **exactement** 5 mL d'un mélange d'acides fluorhydrique et nitrique (3 vol + 2 vol).
- Reboucher la cassette et l'introduire dans une cuve à ultrasons.
- Soumettre à l'agitation ultrasonique pendant 10 minutes, en retournant la cassette après 5 minutes.
- Introduire ensuite **exactement** 10 mL d'eau. Reboucher et homogénéiser.
- Pour l'analyse, introduire **directement** le capillaire du spectrophotomètre par l'orifice supérieur de la cassette.
- Si l'on veut transvaser la solution (par exemple dans un tube de passeur), ôter l'un des bouchons, retourner la cassette sur le tube, puis soulever l'autre bouchon en le maintenant en place pour réguler l'écoulement.

#### Avantages de la méthode avec jaugeage

- Volume de solution permettant de doser plusieurs éléments avec un spectrophotomètre séquentiel (SAA ou spectrophotométrie d'émission à plasma).
- Solution finale moins concentrée en acides, donc moins dangereuse pour le manipulateur s'il vient à être en contact avec la solution et moins corrosive pour le matériel.

#### Avantages de la méthode sans jaugeage

- Volume de solution plus faible permettant d'atteindre des concentrations plus basses sur le filtre.
- Moins de manipulations des acides.
- Moins de risques de renversement.
- Pas d'utilisation de tubes gradués.
- Pas de risque d'erreur lors du report des références de la cassette sur le tube.

#### Remarques

- Dans le cas d'une solubilisation incomplète, il est nécessaire d'utiliser un mode opératoire différent, mettant en jeu des procédures de dissolution plus rigoureuses. Pour certains aérosols très fins (par exemple des fumées de soudage), la nébulisation de la suspension obtenue est possible et peut donner des résultats équivalents à ceux obtenus avec une solubilisation totale "slurry nebulisation". Ceci doit avoir été vérifié avant toute analyse d'une série d'échantillons non solubilisés.
- Traiter les blancs de laboratoire et les blancs de terrain de la même façon.

Type de préparation \_\_\_\_\_ ■ Solubilisation

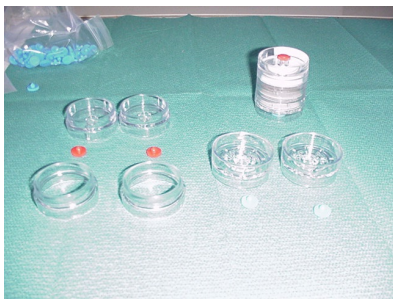
Ultrasons \_\_\_\_\_ 60 min à 60 °C

#### Commentaires :

Les filtres QIAG sont traités séparément avec 2,5 mL HNO<sub>3</sub> + 10 mL d'eau déionisée et placés aux ultrasons à chaud (60°C) pendant 60 minutes. Filtrer, jauger et analyser les solutions.

#### Description

- Démontage des cassettes



1 - Cassette prélevée et parties de cassettes nécessaires à la préparation de l'analyse



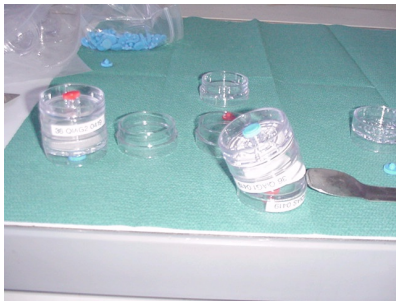
2 - Après avoir retourné la cassette, l'ouvrir au niveau du premier filtre imprégné de nitrate d'argent.



3 - Laisser chaque filtre imprégné avec les parois qui le précèdent.



4 - Ajouter un fond et un couvercle sur les parties qui viennent d'être séparées.



5 - Ouvrir la cassette prélevée au niveau du filtre imprégné de carbonate de sodium.



6 - Ajouter à nouveau un fond et un couvercle sur les parties qui viennent d'être séparées.

#### Remarques :

- Attention de ne pas séparer la paroi précédant le filtre QIAS pendant le prélèvement pour la mise en solution des dépôts sur les parois. Si une partie de la poussière prélevée n'est pas dissoute, poursuivre avec d'autres solutions d'attaque convenant au problème posé.

## Conditions analytiques

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

#### Commentaires, conseils ou conditions particulières :

#### Réglage de l'appareil et essais préliminaires

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

#### Interférences

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

## 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 polluants

Principe d'étalonnage \_\_\_\_\_ externe

#### Commentaires :

#### Préparation des solutions étalons

Deux gammes d'étalonnage sont réalisées :

- une gamme d'étalonnage est préparée pour l'analyse des filtres QIAS en suivant la technique des doubles blancs filtres décrite dans la fiche "Métaux" sur "filtres en fibre de quartz" ou NF X 43-293,
- une autre gamme d'étalonnage est préparée pour l'analyse des filtres QIAG en suivant une procédure équivalente avec préparation d'un double blanc filtre (filtres QIAG dans HNO<sub>3</sub>), puis des étalons désirés.

**Rappel :** Les solutions d'étalonnage sont préparées dans la même matrice que les solutions à analyser, par dilution d'une solution de concentration connue (solution commerciale vérifiée ou étalons certifiés).

**Remarque :** Pour que la matrice soit bien reconstituée, les filtres, utilisés pour réaliser le double blanc filtre, doivent être des filtres imprégnés de la même façon que les filtres servant aux prélèvements.

### Calcul de la concentration atmosphérique

#### Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

#### Cas des filtres QIAG

La concentration dans l'échantillon C<sub>x</sub> (en µg/mL) est :

$$C_x = \frac{M}{V}$$

avec M = quantité de polluant sur le filtre QIAG<sub>1</sub> (M<sub>1</sub>) + quantité de polluant sur le filtre QIAG<sub>2</sub> (M<sub>2</sub>).

Remarque : Si M<sub>2</sub> > 5 % de M<sub>1</sub>, le prélèvement est considéré comme non représentatif de l'exposition.

#### Compléments :

La spectrométrie d'émission à plasma (ICP) est utilisée pour des concentrations relativement fortes et pour la phosphine. Si les concentrations à doser sont faibles, la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (four graphite) peut être utilisée sauf pour la phosphine dont la sensibilité est insuffisante pour le but recherché.

Remarque : L'arsenic particulaire et As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, peuvent être analysés par la technique des hydrures (voir fiche correspondante).

## Auteurs

metropol@inrs.fr

## Bibliographie

- NF X 43-275. Juillet 1992. Dosage par spectroscopie d'absorption atomique (flamme) d'éléments présents dans les particules d'aérosols. Paris - La Défense, AFNOR, 1992, 20 p.
- NF X 43-293. Décembre 1993. Air des lieux de travail - Prélèvement et dosage du trioxyde de di-arsenic et de composés particuliers de l'arsenic.. Paris - La Défense. AFNOR, 1993, 18 p.
- T 01-040 - ISO 6955. Décembre 1982. Méthodes d'analyse par spectroscopie. Émission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique. Vocabulaire bilingue. Paris-La-Défense, AFNOR, 1982, 21 p.
- NF T 01-041. Octobre 1975. Spectrométrie d'absorption atomique. Introduction à son emploi. Paris-La-Défense, AFNOR, 1975, 16 p.
- M. DEMANGE, I. VIEN, G. HECHT, M. HERY, A. LAGOUTTE. - Mise au point d'une méthode de prélèvement du trioxyde de diarsenic. Cahiers de notes documentaires, 1992, 146, ND 1872, pp. 63-70.
- ISO 11041. 1996. Workplace air. Determination of particulate arsenic and arsenic compounds and arsenic trioxide vapour. Method by hydride generation and atomic absorption spectrometry.
- M. DEMANGE, J.M. ELCABACHE, M. GRZEBYK, A. PELTIER, N. PROUST, D. THENOT, P. DUCOM et J. FRITSCH. - Phosphine sampling and analysis using silver nitrate impregnated filters. J. Environ. Monit., 2000, 2, pp. 476-482.

## Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
023	Jusqu'au 2013	Création et mises à jour	
023/V01.01	2013	Suppression des VLEP dans le tableau, note sur la nouvelle réglementation Principe : ajout de la réaction et d'une remarque Ajout d'une remarque relative à la présence d'ammoniac. Révision de la terminologie	Substances mesurables Principe Prélèvement Toute la fiche
M134/V01	Janvier 2016	Mise en ligne Prélèvement sur cassette avec filtres imprégnés Substances multiples	



		Analyses par ICP	
--	--	------------------	--