
Air des lieux de travail — Dosage du cadmium particulaire et des composés particulaires du cadmium — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme et méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fd5eb552-6936-410c-b9d0-d7f35bf0f15/iso-11174-1996>

Workplace air — Determination of particulate cadmium and cadmium compounds — Flame and electrothermal atomic absorption spectrometric method



Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 11174 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*, sous-comité SC 2, *Atmosphères des lieux de travail*.

Les annexes A et B de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

[ISO 11174:1996](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fd5eb552-6936-410c-b9d0-d7f35bf0f15/iso-11174-1996)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fd5eb552-6936-410c-b9d0-d7f35bf0f15/iso-11174-1996>

© ISO 1996

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Air des lieux de travail — Dosage du cadmium particulaire et des composés particulaires du cadmium — Méthode par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme et méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique

AVERTISSEMENT — Le cadmium et les composés du cadmium sont toxiques et suspectés d'être cancérogènes pour l'homme (voir référence bibliographique [1] citée dans l'annexe B). Éviter toute exposition par inhalation. Il convient d'utiliser une protection individuelle (par exemple un masque protecteur) dans tous les cas où il existe un risque d'exposition au cadmium ou à des composés du cadmium.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit une méthode pour la détermination de la concentration en masse du cadmium particulaire et des composés particulaires du cadmium dans l'air des lieux de travail, par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme ou par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.

Le mode opératoire de dissolution d'échantillon prescrit en 8.2.2 a été validé (voir référence bibliographique [2] citée dans l'annexe B) pour un ensemble de composés du cadmium et de pigments et émaux contenant du cadmium.

La méthode d'analyse a été validée (voir référence bibliographique [2] citée dans l'annexe B) pour la détermination de masses de 10 ng à 600 ng de cadmium par échantillon si l'on utilise la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique, et de 0,15 µg à 96 µg de cadmium par échantillon si l'on utilise la spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme. La gamme de concentrations de cadmium dans l'air pour laquelle ce mode opératoire est applicable est déterminée en partie par le mode opératoire d'échantillonnage choisi par l'utilisateur.

La méthode est applicable à l'échantillonnage individuel des fractions inhalable ou alvéolaire des par-

ticules d'aérosol, telles que définies dans l'ISO 7708, et à l'échantillonnage à point fixe.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/b3c6992-0936-416c-b5d9-11174-1996>

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 648:1977, *Verrerie de laboratoire — Pipettes à un trait.*

ISO 1042:1983, *Verrerie de laboratoire — Fioles jaugées à un trait.*

ISO 3585:1991, *Verre borosilicaté 3.3 — Propriétés.*

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai.*

ISO 6955:1982, *Méthodes d'analyse par spectroscopie — Émission de flamme, absorption atomique et fluorescence atomique — Vocabulaire.*

ISO 7708:1995, *Qualité de l'air — Définitions des fractions de tailles des particules pour l'échantillonnage lié aux problèmes de santé.*

ISO 8655-1:—¹⁾, *Instruments volumétriques à piston et/ou à plongeur (IVAP) — Partie 1: Définitions.*

ISO 8655-2:—¹⁾, *Instruments volumétriques à piston et/ou à plongeur (IVAP) — Partie 2: Considérations sur l'utilisation.*

ISO 8655-3:—¹⁾, *Instruments volumétriques à piston et/ou à plongeur (IVAP) — Partie 3: Méthodes d'essai.*

ISO 8655-4:—¹⁾, *Instruments volumétriques à piston et/ou à plongeur (IVAP) — Partie 4: Spécifications.*

ISO 8756:1994, *Qualité de l'air — Traitement des données de température, de pression et d'humidité.*

EN 482:1994, *Atmosphères des lieux de travail — Exigences générales concernant les performances des procédures de mesurages des agents chimiques.*

EN 1232:—¹⁾, *Atmosphères des lieux de travail — Pompes pour échantillonnage personnel des agents chimiques — Spécifications et méthodes d'essai.*

3 Principe

3.1 On recueille le cadmium particulaire et les composés particulaires du cadmium en faisant passer un volume d'air mesuré à travers un filtre installé dans un échantillonneur destiné à recueillir la fraction inhalable des particules d'aérosol ou la fraction alvéolaire des particules d'aérosol, selon ce qui convient (voir note 17).

3.2 On prépare une solution d'essai en traitant le filtre et l'échantillon prélevé avec 5 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1, en chauffant sur une plaque chauffante jusqu'à ce qu'il reste environ 1 ml de solution d'acide nitrique concentré, et en laissant la solution refroidir puis en la diluant à 10 ml avec de l'eau.

3.3 Pour analyser le cadmium dans la solution d'essai, on aspire celle-ci dans la flamme oxydante air/acétylène d'un spectromètre d'absorption atomique équipé d'une lampe à cadmium à cathode creuse ou d'une lampe à décharge sans électrode. Les mesurages d'absorbance sont réalisés à 228,8 nm et les résultats sont obtenus par la méthode directe de dosage (voir ISO 6955:1982, paragraphe 6.1.1).

3.4 Pour obtenir un dosage précis lorsque la concentration de cadmium dans la solution est faible, l'ana-

lyse peut être répétée en utilisant la spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. Des parties aliquotes de la solution d'essai et du modificateur de matrice sont injectées sur une plate-forme solide en graphite pyrolytique montée dans un tube de graphite à revêtement de graphite pyrolytique et, après les étapes de séchage et de minéralisation de l'échantillon, ce dernier est atomisé par électrothermie. Les mesurages d'absorbance sont réalisés à 228,8 nm avec correction d'absorption non spécifique, et les résultats sont obtenus par la méthode directe de dosage (voir ISO 6955:1982, paragraphe 6.1.1).

4 Réactions

En général, la majorité des composés particuliers du cadmium que l'on trouve couramment dans les échantillons d'air des lieux de travail sont convertis en ions cadmium solubles dans l'eau (Cd^{2+}) par le mode opératoire de dissolution d'échantillon prescrit en 8.2.2. Cependant, en cas de doute sur l'efficacité de ce mode opératoire pour la dissolution des composés particuliers du cadmium susceptibles d'être présents dans l'atmosphère d'essai, faire les vérifications nécessaires avant d'appliquer la méthode (voir 10.1).

5 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique et de l'eau conforme aux prescriptions de 5.1.

5.1 Eau de qualité 2, conforme aux prescriptions de l'ISO 3696 (conductivité électrique inférieure à 0,1 mS/m et résistivité supérieure à 0,01 $\text{M}\Omega\cdot\text{m}$ à 25 °C).

5.2 Acide nitrique (HNO_3), concentré, $\rho \approx 1,42$ g/ml, 69 % (m/m) à 71 % (m/m).

La concentration de cadmium doit être inférieure à 0,01 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

AVERTISSEMENT — L'acide nitrique concentré est corrosif et oxydant, et les vapeurs d'acide nitrique sont irritantes. Éviter le contact avec la peau ou les yeux, ou l'inhalation des vapeurs. Il convient d'utiliser une protection individuelle (gants, écran facial ou lunettes de sécurité, etc.) pour manipuler l'acide nitrique concentré ou dilué, et d'utiliser une hotte d'aspiration pour l'acide nitrique concentré.

5.3 Acide nitrique, dilué 1 + 1.

Ajouter avec précaution 500 ml d'acide nitrique concentré (5.2) à 450 ml d'eau (5.1) dans un bécher de 2 litres. Mé-

1) À publier.

langer, laisser refroidir et transférer quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.2.1.5). Compléter au volume avec de l'eau, boucher et bien mélanger.

5.4 Acide nitrique, dilué 1 + 9.

Verser environ 800 ml d'eau (5.1) dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.2.1.5). Ajouter avec précaution 100 ml d'acide nitrique concentré (5.2) et mélanger. Laisser refroidir, compléter au volume avec de l'eau, boucher et bien mélanger.

5.5 Solution mère étalon de cadmium, correspondant à 1 000 mg de Cd par litre.

5.5.1 Utiliser une solution étalon de cadmium du commerce, à une concentration de 1 000 mg/l. Respecter la date limite d'utilisation ou la durée de conservation recommandée par le fabricant.

On peut également préparer une solution étalon de cadmium conformément au mode opératoire en 5.5.2.

5.5.2 Peser avec précision 1,000 g ± 0,001 g de cadmium métallique, 99,9 % (*m/m*) de Cd, dans un bécher de 50 ml (6.2.1.1) ajouter 20 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1 (5.3), couvrir avec un verre de montre (6.2.1.2) et chauffer à environ 150 °C sur la plaque chauffante (6.2.4) sous hotte d'aspiration jusqu'à dissolution complète du métal. Retirer le bécher de la plaque chauffante, laisser refroidir, transférer quantitativement la solution dans une fiole jaugée à un trait de 1 000 ml (6.2.1.5), compléter au volume avec de l'eau (5.1), boucher et bien mélanger.

Cette solution peut être conservée dans un flacon en polypropylène (6.2.2) pendant une durée maximale d'un an.

5.6 Solution fille étalon de cadmium A, correspondant à 100 mg de Cd par litre.

Introduire avec précision, à l'aide d'une pipette (6.2.1.3), 10,0 ml de la solution mère étalon de cadmium (5.5) dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml (6.2.1.5). Ajouter 1 ml d'acide nitrique concentré (5.2), compléter au volume avec de l'eau (5.1), boucher et bien mélanger.

Cette solution peut être conservée dans un flacon en polypropylène (6.2.2) pendant une durée maximale d'un mois.

5.7 Solution fille étalon de cadmium B, correspondant à 1 mg de Cd par litre.

Introduire avec précision, à l'aide d'une pipette (6.2.1.3), 100 µl de la solution mère étalon de cadmium (5.5) dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml (6.2.1.5). Ajouter 1 ml d'acide nitrique (5.2), compléter au volume avec de l'eau (5.1), boucher et bien mélanger.

Cette solution peut être conservée dans un flacon en polypropylène (6.2.2) pendant une durée maximale d'un mois.

5.8 Modificateur de matrice, correspondant à 1 g de Mg(NO₃)₂·6H₂O par litre et 20 g de NH₄H₂PO₄ par litre.

Peser 0,100 g de nitrate de magnésium hexahydraté [Mg(NO₃)₂·6H₂O] et 2,00 g de dihydrogénophosphate d'ammonium (NH₄H₂PO₄) dans un bécher de 250 ml (6.2.1.1). Ajouter 50 ml d'eau (5.1) et mélanger jusqu'à dissolution. Ajouter 10 ml d'acide nitrique concentré (5.2), mélanger et transférer quantitativement la solution dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml (6.2.1.5). Compléter au volume avec de l'eau, boucher et bien mélanger.

5.9 Solution détergente de laboratoire, convenant pour le nettoyage des échantillonneurs et du matériel de laboratoire, diluée avec de l'eau (5.1) conformément aux instructions du fabricant.

5.10 Air, comprimé et filtré.

5.11 Acétylène, en bouteille.

5.12 Argon, fourni en bouteille ou sous forme de fluide cryogénique.

NOTE 1 Ce gaz n'est nécessaire que si l'analyse est réalisée par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (voir 8.3.3.6).

6 Appareillage

6.1 Matériel d'échantillonnage

6.1.1 Échantillonneurs, permettant de prélever la fraction inhalable ou la fraction alvéolaire des particules d'aérosol (voir 7.1.1), telles que définies dans l'ISO 7708, pouvant être utilisés avec les membranes filtrantes en ester de cellulose (6.1.2), et compatibles avec les pompes de prélèvement (6.1.3) utilisées.

NOTES

2 Différents termes sont utilisés pour décrire les échantillonneurs conçus pour recueillir la fraction inhalable des particules d'aérosol, par exemple têtes d'échantillonnage, systèmes porte-filtres, cassettes.

3 En général, les caractéristiques de prélèvement des échantillonneurs de la fraction inhalable sont telles que les matières particulaires recueillies sur le filtre représentent la fraction inhalable des particules en suspension; celles qui se déposent sur les parois internes de l'échantillonneur ne sont pas prises en considération. Toutefois, certains échantillonneurs sont conçus de sorte que les particules en suspension qui passent par l'orifice (les orifices) d'entrée constituent la fraction inhalable; dans ce cas, les matières particulaires déposées sur les parois internes de l'échantillonneur font partie de l'échantillon. Certains échantillonneurs de ce type intègrent une cassette filtrante interne, qui peut être retirée pour permettre de recueillir facilement ces matières.

4 Les échantillonneurs «cyclone» sont typiquement utilisés pour prélever les échantillons individuels de la fraction alvéolaire des particules d'aérosol.

5 Les échantillonneurs faits en matériau non conducteur ont des propriétés électrostatiques qui peuvent influencer l'échantillonnage représentatif. Lorsque c'est possible, les influences électrostatiques peuvent être réduites en utilisant des échantillonneurs faits en matériau conducteur.

6.1.2 Filtres, solubles par le mode opératoire de dissolution d'échantillon prescrit en 8.2.2, présentant une efficacité supérieure ou égale à 99 % pour les particules d'un diamètre aérodynamique moyen de 0,3 µm (voir ISO 7708:1995, paragraphe 2.2).

La teneur en cadmium doit être inférieure à 0,001 µg par filtre.

NOTE 6 Les membranes filtrantes en ester de cellulose de taille de pores comprise entre 0,8 µm et 1,2 µm conviennent généralement le mieux. Les filtres en cellulose (papier) peuvent avoir une efficacité inférieure à 99 % et ne conviennent donc pas. Les filtres en fibre de verre ou de quartz ne sont pas dissous par le mode opératoire de dissolution d'échantillon prescrit en 8.2.2, mais ce dernier peut être modifié afin de permettre leur utilisation (voir note 26).

6.1.3 Pompes de prélèvement, conformes aux prescriptions de la EN 1232, à débit réglable munies d'un débitmètre ou d'un indicateur de défaut de débit, permettant de maintenir le débit approprié (voir 7.1.1) dans les limites de $\pm 5\%$ de la valeur nominale pendant toute la période d'échantillonnage (voir 7.1.2). Pour l'échantillonnage individuel, les pompes doivent pouvoir être portées par une personne sans la gêner dans son travail. Les pompes doivent fournir un débit sans pulsation (si nécessaire, un amortisseur de pulsations doit être incorporé entre l'échantillonneur et la pompe, aussi près que possible de la pompe).

NOTE 7 Des pompes de prélèvement à débit stabilisé peuvent être nécessaires pour maintenir le débit dans les limites prescrites en 6.1.3.

6.1.4 Débitmètre portable, permettant de mesurer le débit approprié (voir 7.1.1) dans les limites de $\pm 5\%$, étalonné à l'aide d'un étalon primaire, c'est-à-dire un débitmètre dont la précision est traçable vis-à-vis des étalons nationaux.

NOTES

8 Le débitmètre incorporé dans la pompe de prélèvement peut être utilisé à condition d'avoir une sensibilité appropriée, d'avoir été étalonné à l'aide d'un étalon primaire avec un échantillonneur chargé en ligne, et à condition d'être lu quand il est en position verticale s'il est du type débitmètre à bille. Toutefois, il est important de vérifier l'absence de fuites dans le train d'échantillonnage, entre l'échantillonneur et le débitmètre, car dans ce cas un débitmètre situé dans la pompe de prélèvement ou en ligne indiquera un débit erroné.

9 Un débitmètre à bulle de savon peut être utilisé comme étalon primaire, à condition que sa précision soit traçable vis-à-vis des étalons nationaux.

10 Le cas échéant (voir 7.1.3.2), il convient d'enregistrer la température et la pression atmosphériques auxquelles le débitmètre a été étalonné.

6.1.5 Accessoires, notamment tuyaux en plastique souple de diamètre approprié pour assurer un raccordement étanche entre les échantillonneurs (6.1.1) et les pompes de prélèvement (6.1.3); ceintures ou harnais permettant de fixer commodément les pompes de prélèvement, sauf si elles sont assez petites pour tenir dans une poche; pinces plates permettant d'installer et de retirer les membranes filtrantes en ester de cellulose et les tampons en cellulose sur les échantillonneurs; et cassettes de transport de filtres ou dispositifs similaires, le cas échéant (voir 7.4.1), pour le transport des échantillons au laboratoire.

6.1.6 Thermomètre, de 0 °C à 50 °C, gradué tous les 1 °C ou moins, pour le mesurage de la température atmosphérique (voir 7.1.3).

6.1.7 Baromètre, pour le mesurage de la pression atmosphérique (voir 7.1.3).

6.2 Appareillage d'analyse ou de laboratoire

Matériel courant de laboratoire, et

6.2.1 Verrerie, en verre borosilicaté 3.3 conforme aux prescriptions de l'ISO 3585.

NOTE 11 Il est préférable de réserver un jeu de verrerie pour l'analyse du cadmium par cette méthode. Le mode opératoire de nettoyage prescrit en 8.1.4 peut entraîner un nettoyage insuffisant de la verrerie très contaminée utilisée en usage général.

6.2.1.1 Bêchers, d'une capacité de 50 ml pour la dissolution des filtres du diamètre utilisé dans l'échantillonneur (voir 8.2.2) et pour la préparation de la solution mère étalon de cadmium (5.5.2); d'une capacité de 250 ml pour la préparation du modificateur de matrice (5.8); et d'une capacité de 2 litres pour la préparation de l'acide nitrique dilué 1 + 1 (5.3).

6.2.1.2 Verres de montre, s'adaptant aux bêchers de 50 ml (6.2.1.1).

6.2.1.3 Pipettes à un trait, conformes aux prescriptions de l'ISO 648, remplissant la même fonction que les instruments volumétriques à piston (6.2.3).

6.2.1.4 Éprouvettes graduées à pied, de différentes capacités comprises entre 10 ml et 1 litre.

6.2.1.5 Fioles jaugées à un trait, de différentes capacités comprises entre 10 ml et 1 000 ml, conformes aux prescriptions de l'ISO 1042.

6.2.2 Flacons en polypropylène, d'une capacité de 1 litre.

NOTE 12 Les flacons réalisés dans d'autres matières plastiques peuvent être utilisés, à condition qu'ils conviennent pour l'utilisation prévue (voir 5.5.2, 5.6 et 5.7). Il convient cependant d'éviter d'utiliser des flacons en plastiques colorés, car certains contiennent des pigments au cadmium susceptibles de libérer du cadmium au contact de solutions d'acide nitrique.

6.2.3 Instruments volumétriques à piston, conformes aux prescriptions de l'ISO 8655-1 à l'ISO 8655-4. Pipettes automatiques, remplissant la même fonction que les pipettes à un trait (6.2.1.3) pour la préparation des solutions filles étalons (5.6 et 5.7), de la solution fille d'étalonnage (voir 8.4.1.1) et des solutions d'étalonnage (voir 8.3.1), et pour la dilution d'échantillons trop concentrés (voir 8.3.3.4 et 8.4.2.6); et distributeurs à acides.

NOTE 13 Si l'on utilise des pipettes dont les pointes sont en plastique coloré, il y a lieu de vérifier auprès du fabricant qu'elles ne contiennent pas de pigments au cadmium, susceptibles de libérer du cadmium au contact de solutions d'acide nitrique.

6.2.4 Plaque chauffante, thermostatée, permettant de maintenir une température de surface d'environ 150 °C (voir 8.1.2 et 8.2.2).

NOTE 14 L'efficacité de la régulation thermostatique des plaques chauffantes est parfois insuffisante; la température de surface peut également varier considérablement selon la position sur une plaque chauffante de grande surface. Il peut donc être utile de caractériser les performances de la plaque chauffante avant utilisation.

6.2.5 Spectromètre d'absorption atomique, muni d'un brûleur air/acétylène alimenté en air comprimé (5.10) et en acétylène (5.11), et équipé d'une lampe à cadmium à cathode creuse ou d'une lampe à décharge sans électrode. Si l'on doit mesurer l'absorption atomique après atomisation électrothermique (voir 8.3.3.6), le spectromètre d'absorption atomique doit pouvoir effectuer une correction simultanée de l'absorption non spécifique à 228,8 nm, soit en utilisant une source continue comme une lampe au deutérium pour mesurer l'absorption non spécifique (voir ISO 6955:1982, paragraphe 5.1.5), soit en utilisant les systèmes de correction de bruit de fond Zeeman ou Smith-Hieftje.

6.2.6 Atomiseur électrothermique, muni d'une plate-forme solide en graphite pyrolytique montée dans un tube de graphite à revêtement pyrolytique, alimenté en argon (5.12) comme gaz de purge, et équipé d'un échantillonneur automatique pouvant injecter sur plate-forme des volumes de l'ordre du microlitre.

NOTE 15 Certains fabricants de spectromètres d'absorption atomique utilisent une autre conception d'atomiseur électrothermique pour obtenir un environnement à température constante pendant l'atomisation, et certains utilisent le dépôt d'aérosol comme moyen d'introduction de l'échantillon. L'utilisation de ce type d'accessoires est acceptable,

mais les performances de la méthode peuvent être différentes de celles indiquées en 9.2.

6.2.7 Godets jetables pour échantillonneur automatique, en polystyrène ou autre plastique approprié, à utiliser dans l'échantillonneur automatique employé avec l'atomiseur électrothermique. Plonger dans l'acide nitrique dilué 1 + 9 (5.4) avant utilisation.

NOTE 16 Il y a lieu d'éviter des godets pour échantillonneur automatique en plastique coloré, car certains contiennent des pigments au cadmium susceptibles de libérer du cadmium au contact de solutions d'acide nitrique.

6.2.8 Balance analytique, à même de peser à 0,1 mg près.

6.2.9 Gants jetables, imperméables, pour éviter le risque de contamination par les mains et pour protéger celles-ci du contact avec les substances toxiques et corrosives. Des gants en poly(chlorure de vinyle) (PVC) conviennent.

7 Échantillonnage

7.1 Mode opératoire d'échantillonnage

7.1.1 Caractéristiques de prélèvement et débit

Choisir un échantillonneur (6.1.1) permettant de prélever la fraction inhalable ou la fraction alvéolaire des particules d'aérosol, telles que définies dans l'ISO 7708 (voir note 7), et régler le débit pour que l'échantillonneur présente les caractéristiques de prélèvement requises.

NOTES

17 Les valeurs limites nationales d'exposition professionnelle au cadmium et aux composés du cadmium s'appliquent typiquement à la fraction inhalable des particules d'aérosol, mais certains pays ont fixé d'autres valeurs limites pour le sulfure de cadmium qui s'appliquent à la fraction alvéolaire des particules d'aérosol. Il convient donc de choisir l'échantillonneur conformément aux prescriptions nationales.

18 Les échantillonneurs de la fraction inhalable et de la fraction alvéolaire sont en principe utilisés à un débit d'environ 2 l/min (il y a lieu de se référer aux recommandations du fabricant).

7.1.2 Période d'échantillonnage

Choisir une période d'échantillonnage de durée appropriée, grâce aux informations dont on dispose sur les modalités de travail et l'atmosphère d'essai, de sorte que la quantité de cadmium recueillie soit dans la place de travail recommandée de la méthode.

NOTE 19 Pour estimer une période d'échantillonnage de durée appropriée, il est nécessaire de considérer le débit utilisé (voir 7.1.1) et la concentration probable de cadmium dans l'atmosphère d'essai. Si l'on s'attend à de faibles concentrations de cadmium dans l'air, il convient de prendre en considération la limite inférieure d'applicabilité de la méthode (voir 9.3.2). Par exemple, pour déterminer une concentration de cadmium dans l'air de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, la durée minimale d'échantillonnage pour un débit de 2 l/min est de 50 min. Lorsque d'importantes concentrations de cadmium dans l'air sont attendues, il y a lieu que la durée d'échantillonnage ne soit pas trop longue pour risquer une surcharge des filtres en matières particulaires.

7.1.3 Effets de la température et de la pression

7.1.3.1 Dans le but de se conformer aux normes et réglementations nationales (voir ISO 8756), recalculer, si nécessaire, la concentration en masse de cadmium dans l'air dans des conditions de température et de pression de référence. Si nécessaire, mesurer et enregistrer la température et la pression atmosphériques pendant toute la période d'échantillonnage (voir 7.3.2, 7.3.3 et 7.3.5) et utiliser l'équation donnée en 9.1.3 pour faire la correction nécessaire.

NOTE 20 Les concentrations de cadmium dans l'air dépendent généralement des conditions environnementales (température, pression) du lieu de travail.

7.1.3.2 Sur certains types de débitmètres, le débit indiqué dépend de la température et de la pression. En conséquence, se référer aux instructions du fabricant du débitmètre utilisé, et juger de la nécessité d'effectuer une correction pour tenir compte d'une éventuelle différence de température et de pression atmosphériques entre le moment de l'étalonnage du débitmètre et le moment de l'échantillonnage. Effectuer cette correction si l'on considère qu'une erreur supérieure à $\pm 5 \%$ peut se produire en cas de non-correction. Si une correction est nécessaire, mesurer et enregistrer la température et la pression atmosphériques auxquelles le débitmètre (6.1.4) a été étalonné.

NOTE 21 On trouvera en 9.1.2 un exemple de correction de température et de pression pour le débit indiqué, pour un débitmètre à section variable à perte de charge constante.

7.2 Préparation du matériel d'échantillonnage

Procéder comme suit dans une zone où l'on sait que la contamination par le cadmium est faible.

7.2.1 Nettoyer les échantillonneurs (6.1.1) avant utilisation. Les démonter, les tremper dans la solution détergente de laboratoire (5.9), les rincer soigneusement à l'eau (5.1), les essuyer avec un tissu absorbant et les laisser sécher avant de procéder au remontage.

7.2.2 Mettre en place les filtres (6.1.2) dans des échantillonneurs propres et secs (7.2.1) à l'aide de

pincettes plates (6.1.5) propres. Raccorder chaque échantillonneur chargé à un pompe de prélèvement (6.1.3) au moyen d'une tuyauterie en plastique (6.1.5), en vérifiant l'absence de fuites. Mettre la pompe de prélèvement en route, fixer le débitmètre étalonné (6.1.4) à l'échantillonneur de sorte qu'il mesure le débit passant à travers l'orifice (les orifices) d'entrée de l'échantillonneur, et régler le débit approprié (voir 7.1.1) avec une précision de $\pm 5 \%$. Arrêter la pompe de prélèvement et fermer hermétiquement l'échantillonneur au moyen de son couvercle ou bouchon protecteur, pour éviter qu'il ne soit contaminé par le cadmium durant le transport vers le site d'échantillonnage.

NOTE 22 Il peut ne pas être nécessaire de laisser chauffer une pompe de prélèvement à débit stabilisé (il y a lieu de se référer aux instructions du fabricant).

7.3 Prélèvement des échantillons

7.3.1 Pour l'échantillonnage individuel, fixer l'échantillonneur au col du travailleur, dans la zone respiratoire et le plus près possible de la bouche et du nez. Puis, mettre la pompe de prélèvement dans une poche du travailleur ou la fixer sur lui de façon à le gêner le moins possible, par exemple sur une ceinture (6.1.5) portée autour de la taille. Pour l'échantillonnage à point fixe, installer l'échantillonneur sur le site d'échantillonnage.

NOTE 23 La zone respiratoire a été définie dans la EN 1540 référence bibliographique [5] citée dans l'annexe B), comme étant l'espace autour de la face du travailleur où il prend sa respiration. Dans un but plus technique, une définition plus précise peut être donnée: hémisphère (généralement de 0,3 m de rayon) situé devant la face de la personne, centré sur le milieu du segment qui joint les deux oreilles, et dont la base est le plan passant par ce segment, le sommet de la tête et le larynx.

7.3.2 Lorsque tout est prêt pour commencer l'échantillonnage, retirer le couvercle ou le bouchon protecteur de l'échantillonneur et mettre la pompe de prélèvement en route. Noter l'heure de début de l'échantillonnage et, si la pompe de prélèvement est munie d'un indicateur de durée, le mettre à zéro. Si nécessaire (voir 7.1.3.1), mesurer la température et la pression atmosphériques au début de la période d'échantillonnage à l'aide du thermomètre (6.1.6) et du baromètre (6.1.7), et enregistrer les valeurs obtenues.

7.3.3 Étant donné qu'un filtre peut se colmater, contrôler fréquemment les performances de l'échantillonneur, au moins une fois par heure. Mesurer le débit avec une précision de $\pm 5 \%$ à l'aide du débitmètre étalonné (6.1.4), et, si nécessaire (voir 7.1.3.1), la température atmosphérique à l'aide du thermomètre (6.1.6) et la pression atmosphérique à l'aide du baromètre (6.1.7). Enregistrer les valeurs obtenues.

NOTE 24 L'observation régulière de l'indicateur de défaut de débit est un moyen acceptable de s'assurer que le débit d'une pompe de prélèvement à débit stabilisé se maintient de façon satisfaisante, à condition que cet indicateur signale un dysfonctionnement lorsque le débit diffère de plus de $\pm 5\%$ de la valeur nominale.

7.3.4 Cesser l'échantillonnage et considérer l'échantillon comme non valable si le débit diffère de plus de $\pm 5\%$ de la valeur nominale au cours de la période d'échantillonnage.

7.3.5 Au terme de la période d'échantillonnage (voir 7.1.2), mesurer le débit avec une précision de $\pm 5\%$ à l'aide du débitmètre étalonné (6.1.4), arrêter la pompe de prélèvement et enregistrer le débit et le temps. Lire aussi l'indicateur de durée, s'il y en a un, et considérer l'échantillon comme non valable si la valeur de lecture sur l'indicateur de durée diffère de plus de $\pm 5\%$ du temps écoulé entre la mise en route et l'arrêt de la pompe de prélèvement, car cela peut signifier que la pompe de prélèvement n'a pas fonctionné pendant toute la durée de la période d'échantillonnage. Refermer l'échantillonneur avec son couvercle ou son bouchon protecteur et le débrancher de la pompe de prélèvement. Mesurer, si nécessaire (voir 7.1.3.1), la température et la pression atmosphériques au terme de la période d'échantillonnage à l'aide du thermomètre (6.1.6) et du baromètre (6.1.7), et enregistrer les valeurs obtenues.

7.3.6 Enregistrer soigneusement l'identité de l'échantillon et toutes les données d'échantillonnage correspondantes (voir article 11). Calculer le débit moyen en faisant la moyenne des mesurages de débit effectués pendant toute la période d'échantillonnage, et, si nécessaire (voir 7.1.3.1), calculer la température et la pression atmosphériques moyennes. Calculer le volume d'air prélevé, en litres, à la température et à la pression atmosphériques, en multipliant le débit moyen, en litres par minute, par la durée d'échantillonnage, en minutes.

7.3.7 Pour chaque lot de 10 échantillons, soumettre à analyse deux filtres non utilisés provenant du même lot que ceux servant au prélèvement d'échantillons. Traiter ces filtres à blanc exactement comme les échantillons, mais sans y faire passer d'air.

7.4 Transport

Procéder comme suit dans une zone où l'on sait que la contamination par le cadmium est faible.

7.4.1 Pour les échantillonneurs qui recueillent sur le filtre la fraction requise des particules d'aérosol (voir note 3), retirer le filtre de chaque échantillonneur, à l'aide des pinces plates propres (6.1.5), le placer dans une cassette de transport étiquetée (6.1.5) et fermer à l'aide d'un couvercle.

7.4.2 Pour les échantillonneurs qui comportent une cassette filtrante interne (voir note 3), retirer la cassette de chaque échantillonneur, caler à l'aide du dispositif de retenue fourni par le fabricant pour le transport, et étiqueter correctement.

7.4.3 Pour les échantillonneurs conçus de sorte que les particules d'aérosol qui passent par l'orifice (les orifices) d'entrée constituent la fraction requise, mais qui ne comportent pas de cassette filtrante (voir note 3), et pour les échantillonneurs à cassette jetable, transporter les échantillons au laboratoire dans les échantillonneurs dans lesquels ils ont été recueillis.

7.4.4 Pour le transport, placer les cassettes de transport (voir 7.4.1), les cassettes d'échantillonneur (voir 7.4.2) ou les échantillonneurs (voir 7.4.3) dans un conteneur destiné à protéger les échantillons en transit et étiqueté de façon à assurer une manutention correcte.

8 Mode opératoire d'analyse

8.1 Nettoyage de la verrerie et des flacons en polypropylène

8.1.1 Avant utilisation, nettoyer toute la verrerie pour éliminer les éventuels résidus graisseux ou chimiques, en la trempant dans la solution détergente de laboratoire (5.9), puis en la rinçant soigneusement à l'eau (5.1).

8.1.2 Après le premier nettoyage (voir 8.1.1), nettoyer à l'acide nitrique chaud tous les béciers utilisés dans le mode opératoire de dissolution d'échantillon prescrit en 8.2.2. Remplir d'acide nitrique concentré (5.2) au tiers de la capacité, couvrir avec un verre de montre (6.2.1.2), chauffer à environ 150 °C sur la plaque chauffante (6.2.4) sous hotte d'aspiration pendant 1 h, laisser refroidir, puis rincer soigneusement à l'eau (5.1).

8.1.3 Après le premier nettoyage (voir 8.1.1), nettoyer toute la verrerie, autre que les béciers utilisés pour le mode opératoire de dissolution d'échantillon prescrit en 8.2.2, en la trempant dans l'acide nitrique dilué 1 + 9 (5.4) pendant au moins 24 h, puis en la rinçant soigneusement à l'eau (5.1).

8.1.4 Rincer soigneusement la verrerie qui a été soumise à tout le mode opératoire de nettoyage prescrit en 8.1.1, 8.1.2 et 8.1.3, et qui a été réservée à l'analyse du cadmium par cette méthode, d'abord à l'acide nitrique dilué 1 + 9 (5.4), puis à l'eau (5.1).

8.1.5 Avant utilisation, nettoyer les flacons en polypropylène (6.2.2) en les trempant dans de l'acide nitrique dilué 1 + 9 (5.4) pendant au moins 24 h, puis en les rinçant soigneusement à l'eau (5.1).

8.2 Préparation des solutions de dosage et des solutions d'essai à blanc

8.2.1 Ouvrir les cassettes de transport (voir 7.4.1), les systèmes porte-filtres (voir 7.4.2) ou les échantillonneurs (voir 7.4.3) et transférer chaque filtre dans un bécher individuel de 50 ml (6.2.1.1), propre et étiqueté, à l'aide des pinces plates propres (6.1.5). S'il s'agit d'un échantillonneur où les particules d'aérosol déposées sur les parois internes de la cassette filtrante d'échantillonneur ou de l'échantillonneur font partie de l'échantillon (voir note 3), laver les matières particulaires qui adhèrent aux parois internes au-dessus du bécher en utilisant un volume minimal d'eau (5.1). Suivre le même mode opératoire pour les filtres à blanc (voir 7.3.7).

8.2.2 Ajouter 5 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1 (5.3) dans chaque bécher, couvrir partiellement avec un verre de montre (6.2.1.2) et chauffer à environ 150 °C (voir note 25) sur la plaque chauffante (6.2.4), sous hotte d'aspiration, jusqu'à dissolution du filtre et réduction du volume à environ 1 ml. Puis retirer les béchers de la plaque chauffante et laisser refroidir les solutions.

NOTES

25 Il n'est pas nécessaire que la température de la plaque chauffante soit exacte. On utilise une température de 150 °C, car elle est suffisamment élevée pour permettre au liquide de s'évaporer à une vitesse acceptable, mais pas trop pour ne pas entraîner une évaporation trop rapide du liquide, avec le risque d'évaporation complète de la solution et de calcination du résidu.

26 Si l'on utilise des filtres en fibres de verre ou de quartz (voir note 6), il est nécessaire d'utiliser du matériel de laboratoire en polytétrafluoréthylène (PTFE) et d'ajouter de l'acide fluorhydrique, pour dissoudre les filtres avant d'ajouter l'acide nitrique dilué 1 + 1. Dans ce cas, il convient de modifier le mode opératoire décrit en 8.3.1, pour préparer les solutions d'étalonnage dans l'acide fluorhydrique dilué 1 + 9 (voir note 27). De plus, si les solutions d'essai sont analysées par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme, il est nécessaire d'utiliser un nébuliseur résistant aux solutions d'acide fluorhydrique.

DANGER — L'acide fluorhydrique concentré et les vapeurs de fluorure d'hydrogène sont extrêmement toxiques et très corrosifs; l'acide fluorhydrique dilué peut également provoquer des brûlures graves et très douloureuses, qui ne sont pas nécessairement ressenties dans les 24 h. Éviter le contact avec la peau ou les yeux, ou l'inhalation des vapeurs. Il est essentiel d'utiliser une protection individuelle (gants, écran facial ou lunettes de sécurité, etc.) pour manipuler l'acide fluorhydrique concentré ou dilué, et d'utiliser une hotte d'aspiration pour l'acide fluorhydrique concentré. Il est indispensable que, pendant l'utilisation de l'acide fluorhydrique et pendant les 24 h qui suivent, les travailleurs disposent d'un gel contenant du gluconate de calcium et agissant comme antidote de l'acide fluorhydrique.

8.2.3 Rincer soigneusement à l'eau (5.1) le verre de montre et les parois de chaque bécher, et transférer chaque solution quantitativement dans une fiole jaugée à un trait de 10 ml (6.2.1.5).

Si nécessaire, éliminer les matières particulaires non dissoutes par filtrage à travers un filtre de cellulose (papier) préalablement lavé à l'acide nitrique dilué 1 + 9 (5.4), puis à l'eau (5.1).

Pour finir, compléter au volume avec de l'eau (5.1), boucher et bien mélanger.

8.3 Analyse par spectrométrie d'absorption atomique dans la flamme

NOTE 27 Les expériences en laboratoire (voir référence bibliographique [2] citée dans l'annexe B) ont montré que les mesurages du cadmium par absorption atomique dans la flamme ne sont pas sensiblement affectés par une variation de concentration de l'acide nitrique dans une plage de 1 + 19 à 1 + 3 d'acide nitrique. Cependant, c'est une bonne pratique de laboratoire que de réaliser des matrices aussi proches que raisonnablement possible entre les étalons et les échantillons.

8.3.1 Préparation des solutions d'étalonnage

Préparer au moins six solutions d'étalonnage, notamment une solution d'étalonnage du terme zéro (voir ISO 6955:1982, paragraphe 5.4.7), couvrant des concentrations comprises entre 0 µg de Cd par millilitre et 1,0 µg de Cd par millilitre. Ajouter 20 ml d'acide nitrique dilué 1 + 1 (5.3) dans des fioles jaugées à un trait de 100 ml distinctes (6.2.1.5) étiquetées. Introduire avec précision, à l'aide d'une pipette (6.2.1.3), le volume approprié de la solution fille étalon de cadmium A (5.6) dans chaque fiole, compléter au volume avec de l'eau (5.1), boucher et bien mélanger.

Préparer de nouvelles solutions d'étalonnage toutes les semaines.

NOTE 28 La gamme de concentrations de la série de solutions d'étalonnage est donnée à titre indicatif. La limite supérieure de la gamme de travail dépend de la longueur d'onde utilisée et de facteurs liés aux instruments, qui influencent la sensibilité et la linéarité de l'étalonnage. On peut donc faire varier la gamme de concentrations de la série de solutions d'étalonnage, mais, dans ce cas, il y a lieu de s'assurer que la réponse du spectromètre dans la gamme de concentrations choisie respecte les limites de courbure indiquées dans la note 31.

8.3.2 Étalonnage

8.3.2.1 Régler le spectromètre d'absorption atomique (6.2.5) de façon à effectuer les mesurages d'absorbance à une longueur d'onde de 228,8 nm au moyen d'une flamme oxydante air/acétylène. Le cas échéant, pratiquer une correction de bruit de fond pour corriger de l'absorption non spécifique (voir ISO 6955:1982, paragraphe 5.1.5). Suivre les recommandations du fabricant pour les paramètres spécifiques de fonctionnement des instruments.

NOTE 29 L'utilisation de la raie du cadmium à 228,8 nm est prescrite dans la présente Norme internationale, car la seule alternative est la raie du cadmium à 326,1 nm, de sensibilité très inférieure. La sensibilité, définie comme étant la concentration requise pour produire un signal de 1 % d'absorbance ou 0,004 4 unité d'absorbance, est d'environ 0,02 µg de Cd par millilitre pour la raie du cadmium à 228,8 nm.

8.3.2.2 Régler le zéro du spectromètre tout en aspirant la solution d'étalonnage de terme zéro (voir 8.3.1) dans la flamme. (Répéter cette opération régulièrement au cours de l'étalonnage et corriger le réglage du zéro en cas de dérivée de la ligne de base.) Puis, aspirer les solutions d'étalonnage (8.3.1) dans la flamme et réaliser les mesurages d'absorbance pour chaque solution.

NOTE 30 L'utilisation d'un échantillonneur automatique pour injecter les solutions d'étalonnage dans le spectromètre d'absorption atomique peut améliorer la précision des mesurages d'absorbance et réduire le volume de solution consommé.

8.3.2.3 Pour les instruments pilotés par microprocesseur ou ordinateur individuel, utiliser un algorithme approprié pour générer la fonction d'étalonnage. Pour les instruments ne disposant pas de cette possibilité, tracer une courbe d'étalonnage de l'absorbance des solutions d'étalonnage en fonction de la concentration de cadmium, en microgrammes par millilitre, dans les solutions respectives.

NOTE 31 En général, il vaut mieux travailler dans la gamme linéaire d'un étalonnage en absorption atomique, où l'absorbance est proportionnelle à la concentration de cadmium en solution. Néanmoins, on peut tolérer une certaine courbure, mais dans l'idéal, il convient que la pente des 20 % supérieurs de la courbe d'étalonnage ne soit pas inférieure à 70 % de la pente des 20 % inférieurs, calculée de la même façon. Si l'étalonnage réalisé ne respecte pas ces limites de courbure, il convient de préparer une nouvelle série de solutions d'étalonnage avec des concentrations de cadmium inférieures à celles recommandées en 8.3.1.

8.3.3 Dosage

8.3.3.1 Régler le zéro du spectromètre tout en aspirant la solution d'étalonnage de terme zéro (voir 8.3.1) dans la flamme. (Répéter cette opération régulièrement au cours du dosage et corriger le réglage du zéro en cas de dérive de la ligne de base.) Puis, aspirer la solution de dosage et la solution d'essai à blanc (voir 8.2.3) dans la flamme et réaliser les mesurages d'absorbance pour chaque solution. Pour les instruments pilotés par microprocesseur ou ordinateur individuel, utiliser la fonction d'étalonnage (voir 8.3.2.3) pour calculer la concentration de cadmium dans les solutions de dosage, et obtenir une lecture directe des résultats en unités de concentration. Pour les instruments ne disposant pas de cette possibilité, déterminer la concentration de cadmium dans les solutions de dosage à partir de la courbe d'étalonnage (voir 8.3.2.3).

NOTE 32 L'utilisation d'un échantillonneur automatique pour injecter les solutions de dosage dans le spectromètre d'absorbance atomique peut améliorer la précision des résultats et réduire le volume de solution utilisé.

8.3.3.2 Aspirer une solution d'étalonnage du milieu de la gamme toutes les cinq à dix solutions de dosage et effectuer un mesurage d'absorbance. Si celui-ci indique que la sensibilité a changé de plus de $\pm 5\%$, prendre l'une des mesures suivantes: corriger la sensibilité en se servant de l'outil informatique — microprocesseur ou ordinateur individuel — (correcteur de pente), ou suspendre l'analyse et réétalonner le spectromètre comme prescrit en 8.3.2.2 et 8.3.2.3. Dans les deux cas, refaire l'analyse des solutions de dosage analysées pendant la période de changement de sensibilité.

8.3.3.3 Si l'on trouve de faibles concentrations de cadmium, on peut recourir à l'expansion d'échelle, car cela peut, dans certains cas, améliorer la précision des mesurages effectués près de la limite de détection.

8.3.3.4 Si l'on trouve des concentrations élevées de cadmium, diluer les solutions de dosage (voir 8.2.3) pour en ramener la concentration dans les limites de la gamme d'étalonnage. Effectuer toutes les dilutions de façon à obtenir une concentration finale d'acide nitrique de 1 + 9, et enregistrer le facteur de dilution F .

8.4.3.5 Calculer la concentration moyenne de cadmium dans les solutions d'essai à blanc.

8.3.3.6 Si la concentration de cadmium dans les solutions de dosage (voir 8.2.3) est inférieure à 0,05 µg/ml, envisager de répéter l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (voir 8.4), car cette technique donne des mesurages plus précis à de faibles concentrations.

8.4 Analyse par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique

NOTE 33 Le cadmium est présent en faible quantité dans l'environnement; il est donc essentiel d'observer des normes strictes de propreté pour éviter la contamination du matériel de laboratoire. Cela est particulièrement important lorsqu'on effectue une spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique, car cette technique à une limite de détection très faible. Il y a lieu de s'assurer que toute la verrerie est bien nettoyée avant utilisation conformément à 8.1, et que les godets pour échantillonneur automatique (6.2.7) sont conservés dans l'acide nitrique dilué 1 + 9 (5.4) jusqu'à utilisation.

8.4.1 Préparation des solutions filles d'étalonnage

8.4.1.1 Préparer une solution fille d'étalonnage à une concentration de 2,5 ng de Cd par millilitre. Introduire avec précision, à l'aide d'une pipette (6.2.1.3), 250 µl de solution fille étalon de cadmium B (5.7) dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml (6.2.1.5). Ajouter environ 50 ml d'eau (5.1) et 20 ml d'acide nitrique