

RÉFLEXIONS SUR LE PRÉLÈVEMENT ET L'ANALYSE DU CHROME HEXAVALENT DANS L'AIR DES LIEUX DE TRAVAIL

Traduction de l'article *Sampling and analysis considerations for the determination of hexavalent chromium in workplace air*. In : J. Environ. Monit., 2003, 5, p. 707-716. © Royal Society of Chemistry 2003.

On sait que le chrome hexavalent en suspension dans l'air (Cr(VI)) est cancérigène par voie respiratoire pour l'homme et que c'est un allergène. Les ouvriers de nombreuses industries peuvent être exposés au chrome hexavalent, ces expositions se produisant fréquemment par inhalation et/ou par contact cutané. Bien souvent, la détermination des composés de Cr(VI) dans l'air des lieux de travail s'effectue par des méthodes analytiques spécifiques de préférence à l'analyse du chrome élémentaire total, parce que les valeurs limites d'exposition des composés de Cr(VI) sont bien plus basses que celles attribuées au Cr total. Pendant des années, des méthodes de prélèvement et d'analyse du Cr(VI) dans l'air ont fait l'objet d'études, afin de fournir des moyens d'évaluation de l'exposition professionnelle à cette espèce hautement toxique. Comme l'interconversion du chrome trivalent (Cr(III)) et du chrome hexavalent (Cr(VI)) peut parfois se produire pendant le prélèvement et la préparation de l'échantillon, on a cherché des moyens de réduire au minimum les réactions redox indésirables impliquant ces valences de chrome. En raison des différences de toxicité, il existe aussi un intérêt à pouvoir différencier les formes hydrosolubles et insolubles de Cr(VI) ; des procédures fournissant une information sur la solubilité des composés du Cr(VI) ont donc été développées. Cet article passe en revue les connaissances actuelles relatives à la mesure des composés du Cr(VI) dans l'air des lieux de travail et dans les échantillons qui y sont liés.

INTRODUCTION

Dans de nombreuses industries, la santé des ouvriers est mise en danger du fait d'une exposition aux composés hexavalents de chrome (Cr(VI)). Le Cr(VI) dans l'air a en effet été identifié comme un cancérigène respiratoire humain connu [1-6], c'est pourquoi on a besoin de méthodes analytiques pour la mesure de cette espèce dans les aérosols présents sur le lieu de travail. Hormis ces effets cancérigènes, quelques composés de Cr(VI) se sont révélés agir en tant qu'allergènes de contact [7-10]. Les risques d'exposition

au chrome hexavalent existent dans de nombreuses activités industrielles ; parmi elles, le traitement de surface, l'industrie chimique, le tannage, le traitement du minerai de chromite, le soudage et les opérations de peinture au pistolet [11-14]. La communauté chargée de la santé en milieu professionnel et de la protection environnementale a souhaité vivement pouvoir mesurer exactement le Cr(VI) dans l'air à l'état de traces. Cet intérêt s'est manifesté, ces dernières années, par le développement de méthodes analytiques performantes de détermination du Cr(VI) dans l'air des lieux de travail et dans d'autres matrices.

- ☐ Chrome hexavalent
- ☐ Mesure
- ☐ Prélèvement
- ☐ Préparation d'échantillons
- ☐ Analyse
- ☐ Aérosol

► K.E. ASHLEY, CDC/NIOSH,
Cincinnati, Ohio, USA

A. M. HOWE, HSL, Sheffield, UK

M. DEMANGE, INRS,
Département Métrologie des polluants, France

O. NYGREN, NIWL, Umeå, Suède

SAMPLING AND ANALYSIS CONSIDERATIONS FOR THE DETERMINATION OF HEXAVALENT CHROMIUM IN WORKPLACE AIR

Airborne hexavalent chromium (Cr(VI)) is a known human respiratory carcinogen and allergen. Workers in a variety of industries may be exposed to airborne hexavalent chromium, with exposures frequently occurring via inhalation and/or dermal contact. Analytical methods for the measurement of Cr(VI) compounds in workplace samples, rather than for the determination of total elemental chromium in workplace air, are often desired because exposure limit values for Cr(VI) compounds are much lower than for total Cr. For years, sampling and analytical test methods for airborne Cr(VI) have been investigated so as to provide means for occupational exposure assessment to this highly toxic species. Inter-conversion of trivalent chromium (Cr(III)) and Cr(VI) can sometimes occur during sampling and sample preparation, and efforts to minimize unwanted redox reactions involving these chromium valences have been sought. Because of differences in toxicity, there is also interest in the ability to differentiate between water-soluble and insoluble forms of Cr(VI), and procedures that provide solubility information concerning Cr(VI) compounds have been developed. This paper reviews the state of the art concerning the measurement of airborne Cr(VI) compounds in workplace aerosols and related samples.

- ☐ Hexavalent chromium
- ☐ Measurement
- ☐ Sampling
- ☐ Sample preparation
- ☐ Analysis
- ☐ Aerosol

Dans les composés chimiques, on peut rencontrer le chrome aux degrés d'oxydation [-4] et [-2 à +6], [15] les degrés [0], [+2], [+3] et [+6] étant les plus courants dans l'industrie, [16, 17]. Dans la nature, en revanche, le chrome existe presque exclusivement à deux degrés d'oxydation : trivalent (Cr(III)) et hexavalent. Le chrome à l'état trivalent est relativement non toxique et est un nutriment essentiel pour l'homme, car il contribue au métabolisme du glucose, des lipides, et des protéines [18]. En revanche, la forme hexavalente est hautement toxique du fait de sa capacité à oxyder les biomolécules, notamment l'ADN [19, 20]. Presque tout le Cr(VI) présent dans l'environnement provient de sources anthropiques, puisque cette forme se convertit rapidement en Cr(III) par une réduction chimique naturelle et souvent rapide [21-23]. Dans les activités professionnelles, les composés du Cr(VI) dans l'air peuvent être trouvés dans une large gamme de concentrations et de taille de particules, et également en présence de composés de Cr(III) dans des proportions très variables [24].

La toxicité des composés de Cr(VI) dans l'air varie énormément ; elle dépend en partie de la solubilité du composé de Cr(VI) en question [25]. Sur la base de données de toxicité, l'ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) a promulgué diverses valeurs limites seuil (TLV) pour un certain nombre d'espèces différentes de chrome pouvant être produites sur les lieux de travail (cf. Tableau I) [26]. Dans ce tableau, on voit que la concentration en chrome (en termes de TLV) peut varier d'une valeur aussi basse que 0,5 µg/m³ pour le chromate de strontium à 0,5 mg/m³ pour le chrome métal (Cr[0]) et les composés trivalents de chrome. Cette gamme de trois ordres de grandeurs pour les TLV présente des défis analytiques significatifs, particulièrement aux concentrations inférieures en chrome où il peut être très difficile d'atteindre des limites de détection suffisamment basses. La situation analytique se complique encore lorsqu'on veut distinguer les formes solubles des formes insolubles de Cr(VI).

Il faut également prendre en considération les défis analytiques supplémentaires que représentent les processus redox impliquant les composés hexavalents et trivalents de chrome. Dans de nombreux cas, le Cr(VI) peut être réduit en Cr(III) au cours du prélèvement et de

TABLEAU I

Valeurs limites seuil de l'ACGIH pour les composés du chrome [26]
ACGIH Threshold Limit Values® (TLVs) for Chromium compounds

Substance(s)	TLV (TWA*) en mg/m ³	Commentaires
Chromate de calcium, en Cr	0,001	Suspicion de cancérogénicité
Traitement du minerai de chromite (chromate), en Cr	0,05	Cancérogénicité confirmée
Chrome, et composés minéraux, en Cr		
Cr métal & composés de Cr(III)	0,5	Allergènes ; pas de cancérogénicité connue
Composés hydrosolubles de Cr(VI)	0,05	Cancérogènes confirmés
Composés insolubles de Cr(VI)	0,01	Cancérogènes confirmés ; allergènes
Chromate de plomb, en Cr	0,012	Suspicion de cancérogénicité
Chromate de strontium, en Cr	0,0005	Suspicion de cancérogénicité
Chromate de zinc, en Cr	0,01	Cancérogène confirmé

* moyenne pondérée sur 8 heures

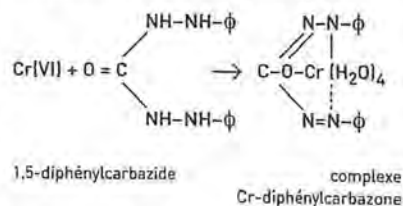
la mise en solution et, dans certaines conditions, le Cr(III) peut également être oxydé en Cr(VI) pendant la procédure de préparation de l'échantillon. Ces réactions redox dépendent considérablement de facteurs tels que : (a) le rapport de l'espèce de Cr(VI) aux espèces de Cr(III) dans l'échantillon et (b) la présence ou l'absence d'autre composés (par exemple, Fe(II), produits organiques, peroxydes) dans la matrice pouvant favoriser l'oxydation du Cr(III) et/ou la réduction du Cr(VI). En outre, le pH de la solution a une influence importante sur la stabilité thermodynamique relative des espèces de Cr(III) et de Cr(VI). Cela et d'autres considérations doivent être pris en compte au cours du développement et de l'évaluation des méthodes de prélèvement et d'analyse pour la détermination du Cr(VI) dans l'air des lieux de travail.

CONNAISSANCES DE BASE

RÉACTION DU Cr(VI) AVEC LA 1,5-DYPHÉNYLCARBAZINE

Une méthode largement répandue de détermination de Cr(VI) dans l'air des lieux de travail consiste en une extraction des échantillons sur filtre par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique [27-29] sui-

vie d'une analyse spectrophotométrique du chromogène magenta (λ_{max} = 540 nm), lequel est formé par réaction du Cr(VI) avec la 1,5-diphénylcarbazide (DPC) en milieu fortement acide [30-32].



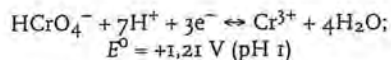
Le résultat de la réaction est la formation du sel complexe fortement coloré de carbazone et d'un ion chromeux (Cr(II)) [33]. Ce complexe peut être mesuré spectrophotométriquement à 540 nm, à de très faibles teneurs. Par exemple, avec cette méthode, on peut atteindre des limites de détection de l'ordre de ≈ 0,1 ng de Cr(VI) par échantillon d'air prélevé sur filtre [34]. Bien que la chimie décrite ci-dessus soit connue depuis plus d'un siècle, le mécanisme global de réaction n'est toujours pas entièrement compris. La réaction est très spécifique du Cr(VI) (par rapport au Cr(III)), même si plusieurs autres espèces métalliques sont également connues pour réagir avec la DPC, c.-à-d. Cu(II), Fe(III), Hg(II), Mo(VI) et V(V) [35].

La technique par extraction acide et dosage spectrophotométrique à la DPC est satisfaisante s'il n'y a aucune interférence des substances qui peu-

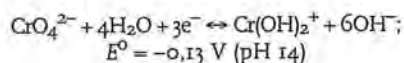
vent : (a) réagir avec le Cr(VI) et changer son degré d'oxydation et/ou (b) réagir avec la DPC et concurrencer de ce fait le Cr(VI) vis-à-vis du réactif colorimétrique. Pour beaucoup d'applications, par exemple la détermination de Cr(VI) dans des fumées de soudage, le procédé direct à la DPC ne peut être appliqué, puisque la probabilité que les réactions redox conduisant à la perte de Cr(VI) pendant l'analyse est élevée. Le fait que la réaction Cr(VI)-DPC elle-même exige un pH bas aggrave encore ce problème puisque le Cr(VI) est plus facilement réduit en milieu acide. Par exemple, la présence de magnétite (Fe_3O_4) dans de nombreuses fumées de soudage implique que, si le Cr(VI) est extrait dans l'acide dilué, il sera presque totalement réduit en Cr(III) par le Fe(II) avant la mesure à la DPC. D'autres matrices d'aérosols contenant des concentrations significatives de Fe(II) présenteront les mêmes inconvénients, par exemple, les aérosols produits à partir des revêtements de béton qui contiennent des chromates et des composés de fer. D'ailleurs, les concentrations élevées d'autres interférents métalliques (par exemple, ceux mentionnés dans le paragraphe précédent) pourraient empêcher la réaction désirée des chromates avec la DPC.

INFLUENCE DU pH

Les composés de Cr(VI), particulièrement les formes solubles, peuvent être réduits en Cr(III) quand des chromates contenus dans les particules de l'air sont collectés sur un média filtrant [36-39]. Cela est particulièrement vrai dans des conditions acides où la stabilisation du Cr(III) est favorisée parce que, en milieu acide, le potentiel standard de réduction du couple redox Cr(VI)/Cr(III) est positif [40] :



En milieu alcalin, par contre, l'équilibre redox est déplacé considérablement vers la gauche, ce qui favorise la stabilisation du Cr(VI) : [41]



Au-dessous de pH 10, le Cr(VI) est présent essentiellement sous forme anionique (CrO_4^{2-} , HCrO_4^-), alors que

le Cr(III) est sous forme de cations (Cr^{3+} , Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_2^+). [42]

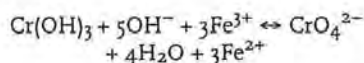
La cinétique de protonation/déprotonation du Cr(III) est rapide [42], soulignant à nouveau l'importance de l'acidité ou de la basicité de la solution. Par conséquent, le pH entre pour une part extrêmement importante lors de l'examen des stabilités relatives des espèces de Cr(III) et de Cr(VI) dans les solutés.

Pour pallier ce problème de réduction du Cr(VI) par le Fe(II) lors de l'analyse de fumées de soudage, un schéma d'extraction visant à déterminer séparément les composés solubles de Cr(VI) des composés insolubles a été développé [43]. Les composés solubles de Cr(VI) ont d'abord été extraits avec de l'eau, puis les chromates insolubles ont été extraits sur plaque chauffante au moyen d'une solution de carbonate de sodium. La dissolution des composés insolubles de Cr(VI) est décrite par :



En présence d'un large excès de carbonate, l'équilibre est déplacé quantitativement vers la droite et les chromates insolubles passent en solution. Le fait que le principal composé réducteur des fumées de soudage, c.-à-d. le fer divalent, ait une solubilité faible dans la solution d'extraction alcaline est également important ; le risque de perte de Cr(VI) s'en trouve considérablement réduit. Le fait que de nombreuses autres espèces métalliques, y compris le Fe(III) et le Cr(III), soient peu solubles à pH élevé est également commode. De plus, le Cr(VI) est moins facilement réduit en milieu basique.

L'effet du pH sur la répartition des degrés d'oxydation du chrome (entre trivalent et hexavalent) en présence des ions ferriques et/ou ferreux est décrit par l'équilibre suivant :



Il s'ensuit qu'une diminution du pH s'accompagne de la réduction du Cr(VI), tandis qu'un pH élevé conduit à l'oxydation du Cr(III). Une conclusion de ces observations est que le pH idéal d'extraction du Cr(VI) devrait se situer autour de pH 8 [43]. Fortuitement, on a constaté également qu'une augmentation de l'alcalinité ne produit pas d'oxydation signi-

ficative du Cr(III). On a attribué cette observation à une faible cinétique de réaction à la température utilisée pour l'extraction (<100 °C). Le procédé de dissolution alcaline ci-dessus a été modifié plus tard lors de la promulgation, aux États-Unis, d'une méthode officielle d'évaluation du Cr(VI) dans les échantillons d'air des lieux de travail [44]. La méthode modifiée, qui propose une extraction dans une solution d'extraction carbonate plus forte, a été développée afin d'offrir une plus grande stabilité et une meilleure efficacité d'extraction des composés de chromate moins solubles.

L'ÉCHANTILLONNAGE

La réduction du Cr(VI) peut se produire par réaction avec plusieurs des matériaux polymères entrant dans la composition des filtres servant au prélèvement d'air. De plus, les réactifs et/ou les oligomères libres des médias filtrants peuvent également réagir avec les composés prélevés et conduire à de faibles taux de récupération du Cr(VI). Le choix rigoureux du média filtrant servant à collecter le Cr(VI) est primordial car le média filtrant ne doit absolument pas réagir avec le Cr(VI). Les filtres cellulose et les filtres en fibres de verre contenant des liants ne conviennent généralement pas, car ces types de filtres peuvent produire une réduction significative du Cr(VI). Les médias filtrants qui conviennent généralement pour le prélèvement du Cr(VI) dans l'air sont le chlorure de polyvinyle (PVC), le fluorure de polyvinyle (PVF), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères acryliques de PVC et de PVF, et les filtres en fibre de quartz. Cependant, même des filtres fabriqués à partir de ces médias devraient être examinés systématiquement avant leur emploi ; par exemple, quelques filtres en PVC se sont révélés réducteurs pour le Cr(VI) [45].

Indépendamment de la réaction potentielle avec les médias filtrants, le Cr(VI) peut également être réduit en Cr(III) sur le filtre servant à l'échantillonnage par réaction avec d'autres substances se trouvant dans l'air des lieux de travail. Par exemple, le Cr(VI) peut réagir avec de la poussière contenant des composés oxydables tels que le métal des opérations de meulage, de la matière particulaire organique, etc. Cela peut particulièrement

poser problème lors de la mesure du Cr(VI) dans les brouillards d'acide chromique [46], le Cr(VI) étant réduit facilement dans un environnement acide. Les plastifiants de l'échantillonneur pourraient également causer une réduction non désirée du Cr(VI). Il est donc clairement souhaitable que le contenant du filtre (en plus du filtre lui-même) soit chimiquement inerte vis-à-vis de la réduction du Cr(VI).

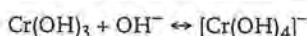
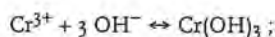
Lors du prélèvement de brouillards d'acide chromique, il y a un avantage à abaisser le potentiel d'oxydation du Cr(VI) en imprégnant le filtre avec une solution alcaline. Par exemple, les filtres peuvent être imbibés dans une solution d'hydroxyde sodium et séchés avant leur utilisation pour l'échantillonnage [46]. Le Cr(VI) a alors moins tendance à réagir avec les composés organiques des médias filtrants et/ou les agents réducteurs et la poussière présents dans l'air [27]. Le milieu alcalin peut également améliorer la stabilité de l'échantillon si l'aérosol prélevé est fortement acide. Les médias filtrants tels que le PVC et le PTFE peuvent être inadaptés au traitement alcalin puisqu'ils sont hydrophobes, donc peu mouillables. Les membranes en copolymères acryliques de PVC et de PVF présentent, elles, une mouillabilité convenable lorsqu'elles sont immergées dans la solution de NaOH. L'imprégnation alcaline du filtre est recommandée dans les circonstances telles que le prélèvement de brouillards d'acide chromique, mais cette solution reste imparfaite vis-à-vis d'un problème bien souvent insurmontable.

Une autre façon d'atténuer l'instabilité de l'échantillon est d'exécuter l'analyse *in situ* [47, 48]. Si l'analyse sur place ne peut empêcher la réduction instantanée du Cr(VI) pouvant se produire pendant le prélèvement, la mesure sur le terrain peut minimiser la réduction à plus long terme, susceptible de se produire sur le filtre pendant le transport et le stockage de l'échantillon [47]. Outre le prélèvement sur filtres, l'utilisation d'impingers ou de barboteurs pour piéger les aérosols fortement réactifs peut être envisagée [49-52]. Malheureusement, les impingers et les barboteurs sont peu adaptés à l'échantillonnage individuel, et leur efficacité d'échantillonnage est souvent faible [53]. Des trains d'impingers ou de barboteurs peuvent cependant présenter un intérêt pour le prélèvement d'ambiance du Cr(VI) dans l'air des lieux de travail en ce qui concerne les aérosols réactifs [49, 50].

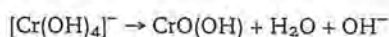
LA PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

OXYDATION DU Cr(III)

On s'est aperçu qu'une solution d'extraction très alcaline utilisée pour la dissolution des composés de Cr(VI) dans les échantillons d'air prélevé sur filtre entraîne l'oxydation des composés de Cr(III) [54]. Le comportement chimique des ions de Cr(III) en solution alcaline s'exprime par :

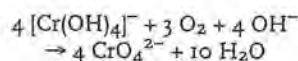


Le complexe hydroxo de $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ est sensible à la chaleur et tend à se décomposer de façon irréversible lorsqu'on s'approche de la température d'ébullition de l'eau :



Par conséquent, une augmentation de l'alcalinité diminuera la tendance du complexe à se décomposer.

Comme réaction d'oxydation du complexe hydroxo par l'air, on a envisagé : [54]



Pendant la digestion de l'échantillon, le complexe hydroxo est impliqué dans les deux réactions précédentes : (a) la décomposition et (b) l'oxydation. Le premier processus est prépondérant, mais, quand l'alcalinité de la solution augmente, la décomposition de $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ diminue et davantage de Cr(VI) peut être formé par oxydation. Cette oxydation peut être contrecarrée par l'addition d'hydroxyde de magnésium, lequel forme un précipité qui adsorbe le composé hydroxyde de chrome (III), CrO(OH) [54]. En conséquence, la décomposition est favorisée et l'oxydation réduite au minimum. Il faut également noter que $[\text{Cr(OH)}_4]^-$ se décompose plus aisément à des températures élevées ; l'extraction à une température plus basse est donc préférée.

La recommandation d'emploi de l'hydroxyde de magnésium pour empêcher l'oxydation du Cr(III) par l'air a été adoptée plus tard par l'Occupational

Safety and Health Administration (OSHA) aux États-Unis quand cette organisation promulgua une nouvelle méthode de détermination du Cr(VI) [55]. Dans sa méthode de dosage du Cr(VI) dans l'air des lieux de travail, le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH, États-Unis) a choisi d'éviter l'oxydation du Cr(III) par l'air en dégazant la solution d'extraction avec de l'azote pur et en purgeant l'espace libre au-dessus de la solution avec du N_2 pendant toute la procédure d'extraction [56]. D'habitude, il n'est pas nécessaire de prendre des mesures pour empêcher l'oxydation par l'air. L'effet de l'oxydation par O_2 de l'air n'est en effet importante que si la concentration de Cr(III) dans la solution d'échantillon est significative, si la concentration de Cr(VI) est basse (bien qu'elle puisse encore être significative par rapport à la valeur limite ou au seuil d'action considéré) et si les conditions d'extraction sont favorables à l'oxydation (c.-à-d. haute température et alcalinité).

En plus de l'oxydation par O_2 de l'air, le Cr(III) peut théoriquement être oxydé en Cr(VI) par des réactions redox avec d'autres substances qu'on peut trouver dans l'atmosphère des lieux de travail. Le bioxyde de manganèse [57], qui est présent dans beaucoup de fumées de soudage, en est un exemple. Comme dans le cas de l'oxydation par l'air, si une oxydation chimique par l'intermédiaire d'une réaction redox se produit, elle se produira d'autant plus que les températures seront plus élevées. En résumé, ces processus redox non désirés, impliquant des espèces de Cr(III) dissoutes, peuvent être évités par l'addition d'hydroxyde de magnésium (pour former les précipités qui adsorbent l'hydroxyde de chrome (III), [54, 55] ou par dégazage de la solution [56].

D'autres solutions d'extraction alcalines ont été employées pour dissoudre des composés de Cr(VI). On a observé que le mélange sulfate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium diminue de manière significative l'oxydation du Cr(III) dans des échantillons de cendres volantes ; cette propriété avantageuse a été attribuée à la formation d'un complexe hexa-coordonné stable au point de vue cinétique, $[\text{Cr(NH}_3)_6]^{3+}$ [58]. L'utilisation d'une solution tampon sulfate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium pour extraire le Cr(VI) des filtres prélevés dans l'air des lieux de travail et d'autres échantillons a également été

TABLEAU II

Efficacité des procédures d'extraction pour la dissolution de composés de Cr(VI) représentatifs de différentes solubilités [48, 59, 68, 69, 75]
Effectiveness of extraction procedures for the dissolution of representative Cr(VI) compounds of varying solubility

Procédure d'extraction & solution d'extraction alcaline	Taux de récupération du Cr(VI) (% m/m) ^a			
	K ₂ CrO ₄ ^b	SrCrO ₄ ^c	BaCrO ₄ ^d	PbCrO ₄ ^d
Digestion sur plaque chauffante :				
(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,05 M / NH ₄ OH 0,05 M	95 ± 1	99 ± 1	61 ± 6	(0,1) ^e
Na ₂ CO ₃ 3% (m/v) / NaOH 2% (m/v)	98 ± 2	105 ± 2	111 ± 10	104 ± 2
Extraction ultrasonique :				
(NH ₄) ₂ SO ₄ 0,05 M / NH ₄ OH 0,05 M	96 ± 12	99 ± 3	29 ± 1	(0,1) ^e
Na ₂ CO ₃ 3% (m/v) / NaOH 2% (m/v)	93 ± 4	102 ± 3	63 ± 20	97 ± 6

a [les valeurs placées après ± sont des écarts-types (n ≥ 6)]

b Hydrosoluble

c Légèrement soluble

d Insoluble

e [En dessous de la limite de quantification]

décrite [47, 48]. Cependant, on a découvert que cette solution n'est pas assez basique pour une extraction efficace du Cr(VI) des composés de chromates insolubles, c.-à-d. le jaune de chrome et le chromate de baryum [59]. Ces observations sur la solubilité des composés de Cr(VI) sont discutées plus en détail ci-dessous.

EXTRACTION DES COMPOSÉS SOLUBLES DE Cr(VI)

La toxicité des composés étant liée à leur solubilité, la possibilité de déterminer séparément les composés solubles de Cr(VI) suscite un intérêt croissant. Des solutions d'extraction telles que l'eau ultrapure [43, 60-65], l'acide sulfurique 0,5 M [54, 55] et des solutions d'extraction à base d'acétate de sodium [39] et de carbonate du sodium à 1 % [54] ont été employées pour extraire les composés solubles de Cr(VI), mais aucune d'entre elles ne donne entière satisfaction pour le but recherché. Pour des raisons de pH évoquées ci-dessus, les extractions avec l'acide sulfurique 0,5 M ou l'acétate de sodium (pH=4) donnent de faibles résultats pour des espèces solubles de Cr(VI) si les échantillons contiennent les substances pouvant réduire le Cr(VI), en particulier s'ils contiennent du Fe(II). Cette constatation concerne également l'extraction avec de l'eau. Pour surmonter les problèmes d'extraction avec l'eau ou H₂SO₄ 0,5 M, une solution de Na₂CO₃ à 1 % a été utilisée ; en effet, employer une solution

alcaline d'extraction diminue le risque d'oxydo-réduction du Cr(VI) avec, par exemple, du Fe(II). Cependant, la solution Na₂CO₃ à 1 % peut ne pas extraire strictement le Cr(VI) hydrosoluble, puisqu'on peut s'attendre à ce qu'elle dissolve, dans une certaine mesure, les composés insolubles de Cr(VI). Une solution tampon de sulfate d'ammonium / hydroxyde d'ammonium de remplacement a donc été proposée pour l'extraction des formes solubles du Cr(VI) [65]. Ce mélange offre les effets stabilisateurs d'un tampon légèrement basique (pH = 8). Bien que l'on s'attende à ce qu'une lixiviation légère avec le mélange sulfate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium permette la dissolution des composés solubles de Cr(VI), on manque, à l'heure actuelle, de données inter-laboratoires soutenant cette thèse.

DISSOLUTION DES COMPOSÉS INSOLUBLES DE Cr(VI)

Les formes insolubles du Cr(VI) (représentées par exemple par le chromate de plomb et le chromate de baryum) sont complètement dissoutes par les solutions d'extraction carbonate les plus alcalines (c.-à-d. carbonate de sodium 3 % / hydroxyde de sodium 2 %), que ce soit par digestion sur plaque chauffante ou extraction ultrasonique (cf. Tableau II). Si l'extraction ultrasonique est moins efficace pour le chromate de baryum, elle donne de bons résultats pour le chromate de plomb (cf. Tableau II). Dans les méthodes nationales comme dans les normes publiées, c'est l'extraction sur

plaque chauffante par le mélange NaOH 3 % / Na₂CO₃ 2 % qui est la plus couramment prescrite pour dissoudre les composés insolubles de chromate dans des échantillons d'air de lieu de travail [27, 28, 51, 54, 56, 60, 66, 67]. L'OSHA recommande des solutions carbonate de différentes concentrations pour dissoudre les chromates insolubles dans différents types d'échantillons d'air prélevé, par exemple, les fumées de soudage et les peintures à base de chromate pulvérisées [55]. Selon une volonté commune internationale, ces techniques optionnelles sont proposées en tant que procédures alternatives de dissolution pour les composés insolubles de chromate dans les normes nouvellement promulguées [66, 67].

DISSOLUTION DES COMPOSÉS LÉGÈREMENT SOLUBLES DE Cr(VI)

Les formes légèrement solubles de Cr(VI) (représentées par exemple par le chromate de strontium) se dissolvent bien dans la solution d'extraction sulfate d'ammonium 0,05 M / hydroxyde d'ammonium 0,05 M, que ce soit par digestion sur plaque chauffante ou par extraction ultrasonique (cf. Tableau II) [68, 69]. Cependant, cette solution d'extraction n'est pas suffisamment efficace pour dissoudre les composés insolubles de Cr(VI) (cf. Tableau II) : notez que le taux de récupération du chromate de baryum est faible et que le chromate de plomb n'est pas dissous. Néanmoins, des formes légèrement solubles de Cr(VI) peuvent être produites dans l'air de certains environnements de travail, par exemple, lors d'opérations de peinture au pistolet, de tannage du cuir ou certaines opérations de soudage. La solution (NH₄)₂SO₄ 0,05 M / NH₄OH 0,05 M peut donc être utile dans les situations où on sait qu'aucun composé insoluble de Cr(VI) n'est présent dans l'atmosphère d'essai. C'est ainsi qu'une méthode de terrain du NIOSH utilisant l'extraction ultrasonique dans la solution (NH₄)₂SO₄ 0,05 M / NH₄OH 0,05 M a été récemment publiée [70]. L'extraction ultrasonique et la digestion sur plaque chauffante dans l'une ou l'autre des solutions d'extraction (c.-à-d. Na₂CO₃ 3 % / NaOH 2 % ou (NH₄)₂SO₄ 0,05 M / NH₄OH 0,05 M) ont permis une récupération quantitative du Cr(VI) d'un matériau de référence certifié (CRM), le CRM 545 de l'Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) [47, 48] (fumées de soudage sur filtres

avec teneur certifiée en Cr(VI) [71, 72]). Ce CRM contient à la fois des composés solubles et légèrement solubles de Cr(VI).

RECOMMANDATIONS SUR LES SOLUTIONS D'EXTRACTION

À la lumière des observations précédentes, on peut tirer quelques recommandations générales concernant le choix des médias d'extraction à employer en fonction du but recherché. Pour évaluer le Cr(VI) hydrosoluble dans les échantillons d'air sur filtre, il est d'habitude recommandé d'employer un mélange tampon $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH pour l'extraction, puisque l'extraction des composés de chrome dans l'eau pure n'est pas satisfaisante. Pour déterminer directement le Cr(VI) total dans les échantillons d'air des lieux de travail, l'extraction par un mélange de Na_2CO_3 / NaOH est recommandée si on soupçonne la présence de formes insolubles du Cr(VI). Rappelons que l'utilisation de N_2 ou de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ devrait être envisagée pour empêcher l'oxydation du Cr(III) par l'air lorsqu'on utilise la méthode avec Na_2CO_3 / NaOH . Cependant, si on sait qu'aucun composé de chromate insoluble n'est présent dans l'atmosphère d'essai, la solution d'extraction $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH a une efficacité suffisante pour dissoudre la totalité des composés de Cr(VI).

On peut déterminer séparément les formes solubles et insolubles en utilisant d'abord un mélange $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH pour extraire le Cr(VI) soluble, puis une solution de Na_2CO_3 / NaOH pour dissoudre les chromates insolubles. La concentration en Cr(VI) total s'obtient en additionnant les résultats obtenus à partir de l'analyse séparée des formes solubles et insolubles du Cr(VI).

MÉTHODES D'EXTRACTION PRESCRITES PAR L'ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION (ISO)

L'Organisation Internationale de Normalisation (ISO) a prescrit, dans un projet de norme internationale (DIS) [66], des méthodes d'extraction pour les composés de Cr(VI) de différentes solubilités. Ces procédures sont décrites ci-dessous.

Extraction du Cr(VI) soluble

Pour déterminer le Cr(VI) soluble, la méthode ISO/DIS prescrit l'utilisation de l'eau déionisée ou de la solution sulfate

d'ammonium/hydroxyde d'ammonium pour l'extraction. Cependant, le choix de la solution d'extraction devra prendre en compte les considérations suivantes :

(1) Les deux méthodes d'extraction ne donnent pas nécessairement des résultats équivalents, puisque la solution tampon de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH devrait mieux dissoudre les composés légèrement solubles de Cr(VI) que l'eau pure. Cependant, si l'on désire mesurer seulement le Cr(VI) hydrosoluble et non les composés légèrement solubles de Cr(VI), l'extraction des échantillons d'air sur filtre par l'eau est le choix évident.

(2) L'extraction par l'eau pourrait donner des résultats trop faibles pour le Cr(VI) soluble dans le cas où les échantillons contiendraient des substances capables de réduire le Cr(VI) : le Fe(II), par exemple. Lors de l'analyse d'échantillons susceptibles de contenir des métaux pouvant réduire le Cr(VI) (échantillons de fumée de soudage, par exemple), la solution d'extraction $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH est alors recommandée.

(3) Si l'on croit que seuls des composés solubles de Cr(VI) sont présents dans l'atmosphère d'essai et que la méthode d'extraction envisagée risque de donner des résultats biaisés pour le Cr(VI) soluble, une approche alternative consiste à déterminer le Cr(VI) total (en utilisant soit Na_2CO_3 / NaOH soit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH pour l'extraction) et à supposer que tout le Cr(VI) mesuré se trouve sous la forme soluble.

Dissolution du Cr(VI) insoluble

Pour déterminer les composés de Cr(VI) insolubles, la méthode ISO/DIS prescrit la digestion sur plaque chauffante ou l'extraction ultrasonique à l'aide de la solution Na_2CO_3 3 % / NaOH 2 %. Le choix de la solution d'extraction devra prendre en compte les considérations suivantes :

(1) si des composés solubles de Cr(III) sont présents dans l'échantillon, ils pourraient être oxydés en Cr(VI) pendant la dissolution dans la solution Na_2CO_3 3 % / NaOH 2 %, en particulier avec la méthode sur plaque chauffante, conduisant de ce fait à une surestimation des résultats de Cr(VI). Dans le cas où l'échantillon d'essai est susceptible de contenir du Cr(III) soluble, l'extraction ultrasonique doit donc être préférée à l'extraction sur plaque chauffante, car le risque d'oxydation du Cr(III) est plus faible à une moindre température d'extraction.

(2) Si des mesures sont effectuées dans le seul but de comparer les composés insolubles ou totaux de Cr(VI) avec

une valeur limite, le Cr(VI) soluble n'a normalement pas besoin d'être déterminé séparément. Cependant, si l'atmosphère d'essai est susceptible de contenir des composés solubles de Cr(III) et que la méthode d'extraction ultrasonique n'est pas employée, on peut appliquer la méthode d'extraction du Cr(VI) soluble avant d'extraire le Cr(VI) insoluble sur plaque chauffante (même si aucune valeur limite réglementaire d'exposition au Cr(VI) soluble n'est en vigueur). De cette façon, des composés solubles de Cr(III) seraient enlevés de l'échantillon avant que la méthode d'évaluation du Cr(VI) insoluble soit appliquée.

(3) Pour éviter une surestimation éventuelle due à une conversion du Cr(III), une autre stratégie serait d'employer l'hydroxyde de magnésium comme réactif de précipitation pour empêcher l'oxydation par l'air du Cr(III) soluble, comme décrit dans la méthode OSHA [55]. Encore une fois, il existe une autre technique pour réduire au minimum l'oxydation du Cr(III) soluble, par exemple la suppression par dégazage de l'oxygène dissous pendant tout le procédé d'extraction, comme décrit par le NIOSH [56].

Il est clair que les effets de matrice peuvent influencer les mesures de spéciation de chrome [73] et que la prise en compte de toutes les complications potentielles résultant de la méthode de préparation de l'échantillon est difficile. Par exemple, l'extraction ultrasonique de certaines matrices organiques dans la solution d'extraction au carbonate peut produire les peroxydes, lesquels peuvent alors induire l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) [74]. Autre exemple : il a été montré que, sur des filtres échantillons dopés avec du Cr(VI) soluble et d'autres sels métalliques solubles, y compris du Cr(III) soluble, une réaction a eu lieu conduisant à la formation d'espèces insolubles de Cr(VI) [70, 76]. Par conséquent, il est souhaitable de connaître quelque peu la composition du matériel source donnant naissance à l'aérosol de Cr(VI) dans les lieux de travail afin de choisir le meilleur procédé de préparation des échantillons avant la mesure du Cr(VI).

Autres méthodes d'extraction

D'autres solutions alcalines efficaces ont été employées pour extraire le Cr(VI) à partir des échantillons d'air de lieu de travail. Par exemple, le projet de méthode ISO propose la solution tampon phosphate comme milieu d'extraction [66] ; cette solution a été prescrite dans une méthode allemande pour

déterminer le Cr(VI) dans les échantillons d'air de lieu de travail collectés sur des filtres en fibres de verre sans liant [77]. Le mélange chlorhydrate de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (Tris-HCl) / hydroxyde de sodium est un autre système tampon qui s'est révélé efficace pour extraire les composés de Cr(VI) [48]. Outre l'extraction des composés de Cr(VI) avec une solution de phosphate, le procédé de la norme allemande essaie également d'éliminer d'éventuels biais positifs dus à l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) en dérivant l'espèce trivalente pendant l'extraction. Cela est accompli par l'intermédiaire de la réaction sélective du Cr(III) avec de l'acide pyridine-2,6-dicarboxylique (PDCA), qui est ajouté au tampon d'extraction. Bien que l'avantage de la dérivation de Cr(III) soit évident, les inconvénients cités font que le procédé est compliqué et l'appareil analytique exigé complexe [77].

TECHNIQUES DE SÉPARATION ET D'ANALYSE DU Cr(VI) DANS L'AIR

La séparation et l'isolement du Cr(VI) avant la mesure analytique sont nécessaires pour de nombreux types d'échantillons prélevés dans les atmosphères de lieux de travail. Comme nous l'avons vu plus haut, dans quelques matrices d'échantillons, d'autres espèces métalliques peuvent interférer lors de l'analyse du Cr(VI). Par exemple, lorsqu'on mesure le Cr(VI) selon la méthode à la DPC, la séparation du Cr(VI) des extraits d'échantillons contenant du Fe(II) est cruciale avant toute analyse spectrophotométrique. En effet, si le Cr(VI) extrait n'était pas isolé du Fe(II) avant l'acidification et la réaction de l'espèce hexavalente avec la DPC, le milieu acide (nécessaire à la réaction Cr(VI)-DPC) faciliterait la réduction du Cr(VI) par le fer bivalent. De toute évidence, cette réaction redox indésirable aurait pour conséquence un faible taux de récupération du Cr(VI).

Autre exemple : lors de l'analyse des extraits d'échantillon par spectrométrie atomique, la séparation de Cr(VI) est d'habitude exigée en cas de présence éventuelle de Cr(III). En effet, la spectrométrie atomique ne différenciant pas le

Cr(III) du Cr(VI), il est nécessaire de procéder à une séparation des deux espèces avant la mesure, lorsqu'elles sont susceptibles d'être toutes les deux présentes. En raison de la présence éventuelle de métaux interférents susceptibles de produire du Cr(VI) dans de nombreux lieux professionnels, la détermination du Cr(VI) dans des échantillons d'air nécessite bien souvent un schéma de séparation en amont de la mesure analytique. Les procédures de séparation peuvent également aider à éliminer des interférences spectrales dues à d'autres métaux pouvant se trouver dans l'échantillon d'essai.

La technique de séparation et d'isolement du Cr(VI) dans les échantillons environnementaux la plus largement

répandue est la chromatographie ionique (IC). En effet, la plupart des méthodes normalisées, qui ont été promulguées pour mesurer le Cr(VI) dans les aérosols, préconisent la chromatographie ionique pour la séparation [55, 56, 60, 66, 67, 77]. Comme il est dit précédemment, le Cr(VI) est facilement séparé des autres espèces métalliques parce qu'il existe sous forme anionique à pH < 10, alors que d'autres espèces métalliques, y compris le Cr(III), existent comme cations dans la solution légèrement alcaline. D'autres techniques de séparation telles que l'échange anionique, l'extraction en phase solide, la précipitation et diverses méthodes d'extraction (cf. Tableau III) ont été employées avec succès pour isoler le Cr(VI) des échantillons d'extraits d'air.

TABLEAU III

Différentes méthodes analytiques pour la détermination du Cr(VI) dans les échantillons d'air
Various analytical methods for determining Cr(VI) in air samples

Matrice de l'échantillon	Méthode(s) analytique(s) ^a	Référence(s)
Fumée de soudage	DPC ^b (Essai inter-laboratoires)	30, 31
Fumée de soudage	Solubilisation sélective des espèces de Cr / DPC	43, 52, 54, 62
Fumée de soudage	Diverses (Essai interlaboratoire): IC/DPC, ETAAS ^d , ICP-AES ^e , ICP-MS ^f , IDMS ^g	72
Poussière de soudage	DPC	36
Poussière de soudage	Solubilisation sélective des espèces de Cr/DPC, Voltamétrie	37
Soudage	Chromatographie avec échange d'anions / ETAAS	78
Brouillard de traitement de surface	DPC	29, 46
Brouillard de traitement de surface	Précipitation des espèces de Cr/spectrométrie à rayons X	79
Brouillard acide, fumée de soudage	DPC, AAS ^h	39
Brouillard acide, fumée de soudage	Solubilisation sélective des espèces de Cr/DPC	59
Aérosols métalliques	DPC, AAS	38
Aérosols de peinture	IC/ détection conductimétrique, ICP-AES	45
Peinture au pistolet, sablage, poussière de soudage, etc.	Extraction en phase solide avec échange d'anions / DPC (méthode de terrain)	47, 48, 69
Air ambiant	ICP-MS	80
Aérosols	IC/DPC	23, 49, 50, 68, 69
Aérosols	IDMS, IC/DPC	81
Aérosols	Échange d'anions/IDMS	82
Aérosols	Échange d'anions automatisé/DPC (portable)	83
Air collecté sur filtres	FIA/DPC	34
Air collecté sur filtres	Extraction sur membrane liquide/DPC	84

a [Toutes les analyses n'utilisent pas une séquence séparation / isolation]

b Méthode par spectrophotométrie à la 1,5-diphénylcarbazine

c Chromatographie ionique

d Spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique

e Spectrométrie d'émission atomique - Plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry)

f Spectrométrie de masse - plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma - mass spectrometry)

g Spectrométrie de masse avec dilution isotopique (Isotope dilution mass spectrometry)

h Spectrométrie d'absorption atomique

i Analyse par injection de flux (Flow-injection analysis)

Une grande variété de méthodes de détection analytique pour la mesure du Cr(VI) dans des échantillons d'essai ont été publiées ; le *Tableau III* en présente quelques-unes. La méthode spectrophotométrique à la 1,5-diphénylcarbazide, très populaire, a été largement utilisée pour des applications courantes. Néanmoins, d'autres méthodologies, y compris des techniques spectrométriques et électro-analytiques, ont été également appliquées à la détermination du Cr(VI) dans des échantillons d'air. Des méthodes de spectrométrie atomique, telles que la spectrométrie par absorption atomique électrothermique (ETAAS) et la spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES), ont été employées de manière intensive, car ces techniques instrumentales offrent des limites de détection assez basses pour permettre des mesures de chrome à l'état de traces. La spectrométrie par absorption atomique de flamme (FAAS) n'offre quant à elle généralement pas de limites de détection assez basses pour le Cr(VI) par rapport aux valeurs limites d'exposition applicables.

La spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS), qui a été employée pour le suivi du Cr(VI) de l'air ambiant, offre des limites de détection instrumentales très basses [80]. Mais cette technique n'a pas encore été très largement utilisée pour la mesure du Cr(VI) dans l'air des lieux de travail. Le coût élevé de l'ICP-MS (comparé, par exemple, à l'ETAAS et l'ICP-AES) tend à confiner cette technique à un travail plus spécialisé que des mesures courantes des espèces de chrome dans les échantillons atmosphériques. Pourtant, comme les niveaux d'action concernant les composés de Cr(VI) des aérosols s'abaissent, des méthodes extrêmement sensibles telles que l'ICP-MS devraient devenir d'un usage plus courant.

La spectrométrie de masse avec dilution isotopique (IDMS) constitue une autre technique d'analyse intéressante. Elle a été appliquée à la spéciation du Cr(VI) dans des échantillons de fumée de soudage préparés pour le développement d'un matériau de référence certifié [72]. L'IDMS et les techniques qui lui sont liées utilisant des isotopes marqués, l'investigateur peut suivre le devenir des espèces marquées de chrome de différentes valences s'engageant dans les réactions redox [81, 82]. L'IDMS peut aussi être employée pour corriger des

TABLEAU IV

Exemples de méthodes de mesure du Cr(VI) dans les échantillons non atmosphériques
Example methods for Cr(VI) measurement in non-atmospheric samples

Matrice(s)	Méthode(s) analytique(s) ^a	Référence(s)
Cuir tanné	DPC ^b	8
Écaillés de peinture, cendres volantes, sols, etc.	FIA ^c /DPC	34, 85, 86
Sols	IC ^d /DPC	63, 73
Sable lavé à l'acide	Extraction sur membrane liquide/DPC	84
Sols, sédiments	Voltamétrie	87-89
Ciment	Diverses (essais inter-laboratoires) : DPC, AAS ^e ICP-AES ^f	90
Oxydes métalliques	Extraction en phase solide/AAS	91
Acier, revêtements	Spectrométrie des rayons X mous	92
Résidu de minerai de Cr, cendres volantes, etc.	IDMS ^g	93, 94
Eau	Échange d'anions /IDMS	95
Eau	Extraction en phase solide/détection dans l'ultraviolet	96
Eau	Préconcentration/DPC	97-99
Eau résiduaire	Échange d'anions/DPC	100
Echantillons aqueux	FIA/ détection fluorimétrique	101, 102
Echantillons aqueux	IC/ICP-AES	103
Echantillons aqueux	IC/ICP-MS ^h	104-108
Solutions aqueuses	Voltamétrie	87, 109-111
Solutions aqueuses	FIA/AAS	112-114
Solutions aqueuses	FIA/électrode avec capteur à barrette	115
Solutions aqueuses	Chélation/HPLC ⁱ /capteur à barrette de diode	116
Solutions aqueuses	Réflectance (DPC colorimétrie)	117, 118
Solutions aqueuses	Spectroscopie Laser photoacoustique	119, 120

a (Toutes les analyses n'utilisent pas une séquence séparation / isolation)

b Méthode par spectrophotométrie à la 1,5-diphénylcarbazide

c Analyse par injection de flux (Flow-injection analysis)

d Chromatographie ionique

e Spectrométrie d'absorption atomique

f Spectrométrie d'émission atomique - Plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry)

g Spectrométrie de masse avec dilution isotopique (Isotope dilution mass spectrometry)

h Spectrométrie de masse - plasma à couplage inductif (Inductively coupled plasma - mass spectrometry)

i Chromatographie en phase liquide haute performance (High-performance liquid chromatography)

biais résultant des transformations inter-espèces pendant la préparation d'échantillons. Par exemple, des expériences ont été menées, consistant à doper des échantillons avec des concentrations connues de ⁵³Cr trivalent et/ou hexavalent et à employer la spectrométrie de masse à ionisation thermique [81] (TIMS) ou ICP-MS [82] pour détecter les isotopes de chrome. Il est ainsi possible de suivre le devenir d'espèces de chrome individuelles (c.-à-d. ⁵²Cr et ⁵³Cr) s'engageant dans des réactions redox pendant les procédés de préparation témoin. On a montré ainsi définitivement que le Cr(III) peut être oxydé en Cr(VI) dans des conditions d'extraction alcaline chaude. En outre, l'IDMS a confirmé que le

Cr(VI) peut être réduit en Cr(III) dans des milieux acides et en présence d'agents réducteurs. Des techniques d'IDMS ont été développées pour corriger les biais analytiques résultant de ces transformations d'espèce [81, 82]. Malgré tout, l'IDMS est principalement utilisé pour des études de recherche, la plupart des laboratoires analytiques de service la considérant comme une technique peu rapide, peu accessible et peu aisée pour des mesures courantes de Cr(VI).

Certes, des techniques de spectrométrie atomique, de même que des méthodes de rayons X sont également utilisées pour mesurer des concentrations en chrome totales dans des échan-

tillons d'air, souvent dans les cas où on suppose que toute l'espèce de chrome collectée existe sous la forme hexavalente dans l'atmosphère prélevée. Cependant, comme il a été dit précédemment, la spéciation chimique exige d'habitude une étape de séparation avant la mesure par spectrométrie atomique. Si les mesures électro-analytiques peuvent parfois remédier au besoin d'isolement chimique de Cr(VI) avant l'analyse, la spectrophotométrie par la méthode à la DPC et/ou des méthodes spectrométriques atomiques de mesure telles qu'ETAAS et ICP-AES offrent une cadence analytique plus élevée.

TECHNIQUES DE SPÉCIATION DU Cr(VI) DANS DES MATRICES ENVIRONNEMENTALES ET LES MILIEUX VOISINS

Bien que le principal sujet de cet article soit la détermination du Cr(VI) dans les échantillons d'atmosphère des lieux de travail, il est approprié d'aborder brièvement la mesure du Cr(VI) dans d'autres matrices témoins telles que les milieux environnementaux. En effet, la perturbation des milieux environnementaux et/ou des produits industriels présentant des concentrations significatives de chromates peut être à l'origine d'expositions des ouvriers, et il arrive bien souvent que les méthodes chimiques de spéciation développées pour l'analyse des échantillons liquides ou solides environnementaux et/ou industriels soient modifiées pour analyser des échantillons atmosphériques. Les études de spéciation chimique, dans les matrices environnementales et d'autres médias, pourraient être d'un apport inestimable dans la compréhension de la chimie se produisant pendant le prélèvement et l'analyse de l'air des lieux de travail. En outre, des méthodes développées pour la détermination du Cr(VI) dans les échantillons non atmosphériques peuvent souvent être modifiées et appliquées à la spéciation du chrome dans des échantillons d'air des lieux de travail.

Le *Tableau IV* présente un récapitulatif de méthodes analytiques employées pour déterminer le Cr(VI) dans une variété de matrices témoins

(non atmosphériques). Comme pour les échantillons particuliers d'aérosols, la digestion alcaline est devenue une technique standard d'extraction du Cr(VI) à partir des matrices environnementales solides [121], par exemple des déchets solides [122]. La méthode de mesure à la DPC pour les échantillons environnementaux est également d'usage courant [123]. De nombreuses méthodes de séparation des espèces trivalente et hexavalente ont été développées (*cf. Tableau IV*). De ces techniques de séparation, l'IC (chromatographie ionique) est assurément la méthode d'analyse de spéciation d'échantillons environnementaux et autres la plus populaire, non seulement pour l'espèce de chrome mais aussi pour d'autres ions métalliques [124]. Des méthodes d'analyse par injection de flux (FIA) ont également été développées, par exemple une FIA utilisant la préparation d'échantillon en ligne avec des détecteurs photométriques [85, 86], fluorimétriques [101, 102] ou électrochimiques [115]. Les techniques de FIA sont intéressantes car elles peuvent être utilisées sur le terrain pour la mesure du Cr(VI).

Comme dans les échantillons obtenus à partir de l'air, les transformations d'espèce peuvent se produire pendant la préparation des échantillons environnementaux (non atmosphériques) et liés ; l'IDMS (avec détection ICP-MS) a permis de procéder à des investigations sur l'oxydation du Cr(III) et/ou la réduction du Cr(VI) [93-95]. Ainsi, grâce à cette technique, on a mis en évidence que des biais provenant de l'oxydation du Cr(III) pendant l'extraction peuvent excéder 150 % dans quelques échantillons solides [94]. Des limites de détection très basses peuvent être atteintes par des techniques telles que l'ICP-MS, ce qui permet à l'analyste de mesurer des traces d'isotopes spécifiques, par exemple ^{50}Cr , ^{52}Cr et ^{53}Cr . À cet effet, l'ICP-MS s'est révélée particulièrement utile pour la mesure de traces des espèces de chrome dans les échantillons liquides [104, 105]. Contrairement aux prélèvements atmosphériques, cependant, les échantillons environnementaux sont moins soumis à la transformation des espèces de chrome pendant la collection d'échantillons. Une technique permettant de stabiliser l'espèce de chrome pendant l'extraction par formation de complexe a également été développée [125], méthode qui pourrait offrir le moyen d'empêcher la transformation

des espèces de Cr(III)/Cr(VI) pendant la préparation d'échantillon.

CONCLUSION

Le besoin en méthodes de prélèvement et d'analyse fiables pour déterminer le Cr(VI) dans l'air des lieux de travail et dans les échantillons liés a suscité récemment une flambée d'intérêt pour la spéciation du chrome. Les efforts visant à normaliser des procédures de mesure ont porté particulièrement sur les méthodes offrant des avantages tels que : (1) limites de détection basses, (2) sélectivité élevée, (3) minimisation de transformation d'espèce due aux réactions redox, (4) fiabilité et facilité d'emploi, et (5) un coût relativement faible. L'objet de cette étude était de mettre l'accent sur les avantages et les limitations des techniques de mesure du Cr(VI) les plus répandues.

La disponibilité de CRMs représentatifs contenant du Cr(VI) et des essais d'aptitude organisés pour le Cr(VI) contribueraient à une meilleure traçabilité et une meilleure évaluation des performances analytiques. Mais les matériaux d'évaluation des performances sont chers à produire en particulier pour les composés de Cr(VI), instables dans de nombreuses matrices. La participation à des essais analytiques de compétence peut représenter un coût prohibitif pour beaucoup de laboratoires. On peut espérer cependant que la promulgation de nouvelles normes, issues d'un consensus concernant la détermination du Cr(VI) dans les aérosols, améliorera la comparabilité des résultats analytiques entre les laboratoires. Là où les méthodes normalisées ne peuvent pas fournir à l'analyste toute l'information désirée (par exemple, les résultats relatifs à la conversion des formes trivalentes et hexavalentes), on peut envisager des techniques plus spécialisées (quoique d'un coût plus élevé et/ou d'utilisation plus complexe).

ABRÉVIATIONS

AAS	Spectrométrie d'absorption atomique (Atomic Absorption Spectrometry)	ICP-MS	Spectrométrie de masse – plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)
ACGIH	American Conference of Governmental Industrial Hygienists (États-Unis)	IDMS	Spectrométrie de masse avec dilution isotopique (Isotope Dilution Mass Spectrometry)
CEN	Comité européen de normalisation (European Committee for Standardization)	INRS	Institut national de recherche et de sécurité (France)
CRM	Matériau de référence certifié (Certified Reference Material)	IRMM	Institute for Reference Materials and Measurements (Belgique)
DIS	Projet de norme internationale (Draft International Standard)	ISO	International Organization for Standardization
ADN	Acide désoxyribonucléique	NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health (États-Unis)
DPC	1,5-Diphénylcarbazine	NIWL	National Institute for Working Life (Arbetslivsinstitutet, Suède)
EPA	Environmental Protection Agency (États-Unis)	OSHA	Occupational Safety and Health Administration (États-Unis)
ETAAS	Spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (ElectroThermal Absorption Spectrometry)	PDCA	Acide Pyridine-2,6-dicarboxylique
FAAS	Spectrométrie d'absorption atomique avec flamme (Flame Atomic Absorption Spectrometry)	PTFE	Polytétrafluoroéthylène
FIA	Analyse par injection de flux (Flow-Injection Analysis)	PVC	Polychlorure de vinyle
HPLC	Chromatographie en phase liquide haute performance (High-Performance Liquid Chromatography)	PVF	Polyfluorure de vinyle
HSL	Health and Safety Laboratory (Royaume-Uni)	TIMS	Spectrométrie de masse à ionisation thermique (Thermal Ionization Mass Spectrometry)
IC	Chromatographie ionique (Ion chromatography)	TLV	Valeurs limites seuil de l'ACGIH (Threshold Limit Value®)
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique - Plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry)	Tris-HCl	Hydrochlorure de Tris (hydroxyméthyl) aminoéthane
		TWA	Moyenne pondérée par le temps (Time-weighted average)

Remerciements :

Nous souhaitons remercier nos collègues qui, sous les auspices de l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), ont contribué à ce travail pendant le développement de la norme internationale sur le Cr(VI) dans l'air. Nous sommes particulièrement reconnaissants envers Juan Porcel (Espagne), Rich Danchik (États-Unis), Norihiko Kohyama (Japon), Mary Eide (États-Unis), Mitsutoshi Takaya (Japon), Yngvar Thomassen (Norvège), Rick Cee (États-Unis) et Dietmar Breuer (Allemagne). Nous remercions également Robert Streicher, Roger Jenkins, Martin Abell et Paul Schlecht qui ont apporté des critiques constructives au cours de l'élaboration du manuscrit. Enfin, nous avons beaucoup apprécié le travail de correction et de reformulation des relecteurs aussi bien sur la version anglaise que sur la version française.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] US Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), *Toxicological Profile for Chromium*; ATSDR, Atlanta, 2000.
- [2] H. J. GIBB, P. S. J. LEES, P. F. PINSKY, and B. C. ROONEY - *Am. J. Ind. Med.*, 2000, 38, 115.
- [3] T. F. MANCUSO - *Am. J. Ind. Med.*, 1997, 31, 129.
- [4] C. T. DILLON, P. A. LAY, A. M. BONIN, N. E. DIXON, T. J. COLLINS, and K. KOSTKA - *Carcinogenesis*, 1993, 14, 1875.
- [5] International Agency for Research on Cancer (IARC), *Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans - Chromium, Nickel and Welding* (Vol. 49); IARC, Lyon, France, 1990.
- [6] US National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), *Criteria for a Recommended Standard - Occupational Exposure to Chromium (VI)*; NIOSH, Cincinnati, 1975.
- [7] M. B. HANSEN, S. RYDIN, T. MENNÉ, and J. DUUS JOHANSEN - *Cont. Dermat.*, 2000, 47, 127.
- [8] O. NYGREN and J. E. WAHLBERG - *Analyst*, 1998, 123, 935.
- [9] D. A. BASKETTER, G. BRATICOVANGOSA, W. KAESTNER, C. LALLY, and W. J. BONTINCK - *Cont. Dermat.*, 1993, 28, 15.
- [10] F. BARUTHIO - *Biol. Trace Elem. Res.*, 1992, 32, 145.
- [11] US Occupational Safety and Health Administration (OSHA), *OSHA Regulatory Agenda - Occupational Exposure to Hexavalent Chromium*; OSHA, Washington, DC, 1998.
- [12] R. B. HAYES - *Cancer Caus. & Contr.*, 1997, 8, 371.
- [13] H. J. CROSS, S. P. FAUX, S. SADHRA, T. SORAHAN, L. S. LEVY, T. C. AW, R. BRAITHWAITE, C. McROY, L. HAMILTON, and I. CALVERT - *Criteria Document for Hexavalent Chromium*; International Chromium Development Association (ICDA), Paris, 1997.
- [14] NIOSH & OSHA, *Occupational Health Guidelines for Chromic Acid and Chromates*; NIOSH, Cincinnati, 1981.
- [15] F. A. COTTON, G. WILKINSON, C. A. MURILLO, and M. BOCHMANN - *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th ed.; Wiley, New York, 1999; p. 736.
- [16] G. J. HATHAWAY, N. H. PROCTOR, J. P. HUGHES, and M. L. FISCHMAN - *Chemical Hazards in the Workplace*, 3rd ed.; Van Nostrand Reinhold, New York, 1991; p. 178.
- [17] US Environmental Protection Agency (EPA), *Literature Review on Occurrence and Methodology for Determination of Nickel, Chromium, Manganese, and Arsenic Species in Air* (EPA-600/4-84-026); EPA, Research Triangle Park, NC, 1984.
- [18] P. O'BRIEN and A. KORTENKAMP - *Transit. Met. Chem.*, 1995, 20, 636.
- [19] G. DARRIE - in *Trace Element Speciation for Environment, Food and Health*. L. EBDON, L. PITTS, R. CORNELIS, H. CREWS, O. F. X. DONARD, and P. QUEVAUVILLER - Eds. Royal Society of Chemistry (RSC), Cambridge, UK, 2001.
- [20] P. O'BRIEN and A. KORTENKAMP - *Environ. Hlth. Persp.*, 1994, 102 (Suppl. 3), 3.
- [21] R. W. BELL and J. C. HIPFNER - *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1997, 47, 905.
- [22] S. A. KATZ and H. SALEM - *The Biological and Environmental Chemistry of Chromium*; VCH, New York, 1994.
- [23] M. FALERIOS, K. SCHILD, P. SHEEHAN, and D. J. PAUSTENBACH - *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1992, 42, 40.
- [24] P. B. BONIN, W. L. FLOWER, R. F. RENZI, and L. W. PENG - *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 1995, 45, 902.
- [25] R. B. HAYES - *Biological and Environmental Aspects of Chromium*, Elsevier, Amsterdam, 1982.
- [26] American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), *Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, Biological Exposure Indices*, ACGIH, Cincinnati, 2003 [mise à jour annuelle].
- [27] UK Health and Safety Executive (HSE), *Methods for the Determination of Hazardous Substances, Hexavalent Chromium in Plating Mists - Colorimetric Field Method Using 1,5-Diphenylcarbazide* (MDHS 52/3); HSE Books, Sudbury, UK, 1998.
- [28] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, Method No. 7600 - Chromium, Hexavalent; NIOSH, Cincinnati, 1994.
- [29] G. CARELLI, R. LA BUA, D. PORCELLI, and A. IANNACCONE - *Scand. J. Work Environ. Hlth.*, 1981, 7, 56.
- [30] O. P. BHARGAVA, H. E. BUMSTED, F. I. GRUNDER, B. L. HUNT, G. E. MANNING, R. A. RIEMANN, J. K. SAMUELS, V. TATONE, S. J. WALDSCHMIDT, and P. HERNANDEZ - *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1983, 44, 433.
- [31] J. MORETON, J. BETTELLEY, H. MATHERS, A. NICHOLLS, P. W. PERRY, D. B. RATCLIFFE, and L. SVENSSON - *Ann. Occup. Hyg.*, 1983, 27, 137.
- [32] M. T. ABELL and J. R. CARLBERG - *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1974, 35, 229.
- [33] F. FEIGL and V. ANGER - *Spot Tests in Inorganic Analysis*, 6th ed.; Elsevier, Amsterdam, 1972; p. 188.
- [34] J. WANG, K. ASHLEY, E. R. KENNEDY, and C. NEUMEISTER - *Analyst*, 1997, 122, 1307.
- [35] G. P. ROWLAND - *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1939, 11, 442.
- [36] S. DYG, T. ANGLOV, and J. M. CHRISTENSEN - *Anal. Chim. Acta*, 1994, 286, 273.
- [37] G. SPINI, A. PROFUMO, C. RIOLO, G. M. BEONE and E. ZECCA - *Toxicol. Environ. Chem.*, 1994, 41, 209.
- [38] C. N. GRAY, A. GOLDSTONE, P. R. M. DARE, and P. J. HEWITT - *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1983, 44, 384.
- [39] G. BLOMQUIST, C.-A. NILSSON, and O. NYGREN - *Scand. J. Work Environ. Hlth.*, 1983, 9, 489.
- [40] J. O. NRAGU and E. NIEBOER, Eds. - *Chromium in the Natural and Human Environments*; Wiley, New York, 1988.
- [41] S. I. SHUPACK - *Environ. Hlth. Persp.*, 1991, 92, 7.
- [42] M. POURBAIX - *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*; National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, 1974.
- [43] E. THOMSEN and R. H. STERN - *Scand. J. Work Environ. Hlth.*, 1979, 5, 386.
- [44] OSHA *Analytical Methods Manual*, Method ID-103, Hexavalent Chromium; OSHA, Salt Lake City, 1982 [withdrawn 1998].
- [45] D. MOLINA and M. T. ABELL - *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1987, 48, 830.
- [46] R. D. FOSTER, A. M. HOWE, S. J. COTTRELL, and C. NORTHAGE - *An Investigation of the Exposure of Workers to Hexavalent Chromium in the Air of Plating Works*, HSL Report IR/L/IS/95/15; Health and Safety Laboratory (HSL), Sheffield, UK, 1996.
- [47] D. MARLOW, J. WANG, T. J. WISE, and K. ASHLEY - *Am. Lab.*, 2000, 32(15), 26.
- [48] J. WANG, K. ASHLEY, D. MARLOW, E. C. ENGLAND, and G. CARTON - *Anal. Chem.*, 1999, 71, 1027.
- [49] B. FINLEY, K. FEHLING, M. FALERIOS, and D. J. PAUSTENBACH - *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 1993, 8, 191.

- [50] P. SHEEHAN, R. RICKS, S. RIPPLE, and D. J. PAUSTENBACH – *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1992, 46, 327.
- [51] American Society for Testing and Materials (ASTM) D5281, *Standard Test Method for Collection and Analysis of Airborne Hexavalent Chromium*; in *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 11.01; ASTM, Philadelphia, 1992.
- [52] B. PEDERSEN, E. THOMSEN, and R. M. STERN – *Ann. Occup. Hyg.*, 1987, 31, 325.
- [53] A.M. HOWE et al. – Meeting of ISO/TC 146/SC 2/WG 2, Umeå, Sweden, Feb. 2003.
- [54] V. J. ZATKA – *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 1985, 46, 327.
- [55] OSHA *Analytical Methods Manual*, Method ID-215, *Hexavalent Chromium in Workplace Atmospheres*; OSHA, Salt Lake City, 1998.
- [56] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, Method No. 7604, *Chromium, Hexavalent*; NIOSH, Cincinnati, 1994.
- [57] L. E. EARY and D. RAI – *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 1187.
- [58] C. P. KARWAS – *J. Environ. Sci. Hlth. A*, 1995, 30, 1223.
- [59] W. F. GOODMAN, A. M. HOWE, and M. MARTINEZ – *Revision of MDHS 61 (Total Hexavalent Chromium in Air) – Investigation of Sample Dissolution Methods*, HSL Report IEAS/01/02; HSL, Sheffield, UK, 2002.
- [60] Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), *Chrome Hexavalent (Fiche 059)*, in *Métiologie des Polluants, Évaluation de l'Exposition Professionnelle, Méthodes de Prélèvement et d'Analyse de l'Air*, INRS, Paris, 2003 [mise à jour annuelle].
- [61] K. ASHLEY – *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 2001, 16, 850.
- [62] F. DIEBOLD, G. HUBERT, M. DEMANGE, J.-M. ELCABACHE, J.-C. LIMASSET, J.-L. EDMÉ, M. MÈREAU, and J.-M. HAGUENOER – *Évaluation de l'exposition des soudeurs au chrome et au nickel pour différents procédés de soudage à l'arc* (no 167 – ND 2047); INRS, Paris, 1997.
- [63] B. R. JAMES, J. C. PETURA, R. J. VITALE, and G. R. MUSSOLINE – *Environ. Sci. Technol.*, 1995, 29, 2377.
- [64] R. FAIRFAX and M. BLOTZER – *Appl. Occup. Environ. Hyg.*, 1994, 9, 683.
- [65] B. R. JAMES and J. BARTLETT – *J. Environ. Qual.*, 1983, 12, 177.
- [66] International Organization for Standardization (ISO), Draft International Standard (DIS) 16740, *Workplace Air – Determination of Hexavalent Chromium in Airborne Particulate Matter – Method by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement using Diphenylcarbazide*; ISO, Geneva, 2003.
- [67] ASTM D6832, *Standard Test Method for the Determination of Hexavalent Chromium in Workplace Air by Ion Chromatography and Spectrophotometric Measurement using 1,5-Diphenylcarbazide*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- [68] K. ASHLEY, R. ANDREWS, L. CAVAZOS, and M. DEMANGE – *J. Anal. At. Spectrom.*, 2001, 16, 1147.
- [69] J. M. BOIANO, M. E. WALLACE, W. K. SIEBER, J. H. GROFF, J. WANG, and K. ASHLEY, *J. Environ. Monit.*, 2000, 2, 329.
- [70] M. DEMANGE and N. CARABIN (INRS) – Poster présenté à la conférence Spect'Atom, Pau, France, 2003.
- [71] NIOSH *Manual of Analytical Methods*, Method No. 7703, *Hexavalent Chromium by Portable Visible Spectrophotometry*; NIOSH, Cincinnati, 2003.
- [72] K. VERCOUTERE, R. CORNELIS, J. M. CHRISTENSEN, K. BYRIALSEN, and P. QUEVAUVILLER – *The Certification of the Contents of Cr(VI) and Total Leachable Cr Loaded on a Filter (CRM 545)*; European Commission, Luxembourg, 1997.
- [73] K. VERCOUTERE, R. CORNELIS, S. DYK, L. MEES, J. M. CHRISTENSEN, K. BYRIALSEN, B. AAEN, and P. QUEVAUVILLER – *Mikrochim. Acta*, 1996, 123, 109.
- [74] R. J. VITALE, G. R. MUSSOLINE, J. C. PETURA, and B. R. JAMES – *J. Environ. Qual.*, 1994, 23, 1249.
- [75] A. M. HOWE, et al. (HSL) – non publié, 2003.
- [76] K. HAZELWOOD, P. L. DRAKE, K. ASHLEY, and D. MARCY (NIOSH) – *J. Occup. Environ. Hyg.*, 2004 (en cours de publication).
- [77] Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), *Methods for the Determination of Hexavalent Chromium* (No. 3), in *Analysis of Hazardous Substances in Air*, Vol. 4; A. Kettrup, Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 1993.
- [78] J. ŠCANČAR and R. MILAČIČ – *Analyst*, 2002, 127, 629.
- [79] J. A. HURST – *Anal. Chim. Acta*, 1996, 334, 331.
- [80] Y. LI, N. K. PRADHAN, R. FOLEY, and G. K. C. LOW – *Talanta*, 2002, 57, 1143.
- [81] K. TIREZ, W. BRUSTEN, A. CLUYTS, J. PATYN, and N. DE BRUCKER – *J. Anal. At. Spectrom.*, 2003, 18.
- [82] R. NUSKO and K. G. HEUMANN – *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357, 1050.
- [83] G. SAMANTA, C. B. BORING, and P. K. DASGUPTA – *Anal. Chem.*, 2001, 73, 2034.
- [84] K. NDUNG'U, N.-K. DJANE, F. MALCUS, and L. MATHIASSEN – *Analyst*, 1999, 124, 1367.
- [85] J. L. LUQUE-GARCÍA and M. D. LUQUE DE CASTRO – *Analyst*, 2002, 127, 1115.
- [86] J. W. GRATE and R. H. TAYLOR – *Field Anal. Chem. Technol.*, 1996, 1, 39.
- [87] M. KOROLCZUK – *Anal. Chim. Acta*, 2000, 414, 165.
- [88] M. KOROLCZUK – *Electroanalysis*, 2000, 12, 837.
- [89] K. B. OLSEN, J. WANG, J. SETLADJI, and J. LU – *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 2074.
- [90] J. KRISTIANSEN, J. M. CHRISTENSEN, and K. BYRIALSEN – *Analyst*, 1997, 122, 1155.
- [91] E. VASSILEVA, K. HADJIVANOV, T. STOYCHEV, and C. DAIEV – *Analyst*, 2000, 125, 693.
- [92] E. PAPPERT, J. FLOCK, and J. A. C. BROEKAERT – *Spectrochim. Acta B*, 1999, 54, 299.
- [93] D. HUO and H. M. KINGSTON – *Anal. Chem.*, 2000, 72, 5047.
- [94] D. HUO, Y. LU, and H. M. KINGSTON – *Environ. Sci. Technol.*, 1998, 32, 3418.
- [95] R. NUSKO and K. G. HEUMANN – *Anal. Chim. Acta*, 1994, 286, 283.
- [96] M. BITTNER and J. A. C. BROEKAERT – *Anal. Chim. Acta*, 1998, 364, 31.
- [97] A. PADARASKAS, A. JUDZENTIENE, E. NAUJALIS, and V. PALIULIONYTE – *J. Chromatogr. A*, 1998, 808, 193.
- [98] K. WRÓBEL, K. WRÓBEL, P. L. LÓPEZ-de-ALBA, and L. LÓPEZ-MARTÍNEZ – *Talanta*, 1997, 44, 2129.
- [99] V. OSOSKOV, B. KEBBEKUS, and D. CHESBRO – *Anal. Lett.*, 1996, 29, 1829.
- [100] E. CASTILLO, M. GRANADOS, and J. L. CORTINA – *J. Chromatogr. A*, 2002, 963, 205.

- [101] D. XIAO, K. WANG, and W. XIAO – *Analyst*, 2001, 126, 1387.
- [102] E. K. PALEOLOGOS, S. I. LAFIS, S. M. TZOUWARA-KARAYANNI, and M. I. KARAYANNIS – *Analyst*, 1998, 123, 1005.
- [103] S.-H. NAM, M.-J. KIM, S.-W. OH, J. H. LEE, and Y.-K. PAK – *Am. Lab.*, 2001, 33 (8), 40.
- [104] F. VANHAECKE, S. SAVERWYNS, G. DE WANNEMACKER, L. MOENS, and R. Dams – *Anal. Chim. Acta*, 2000, 419, 55.
- [105] S. SAVERWYNS, K. VAN HECKE, F. VANHAECKE, L. MOENS, and R. DAMS – *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, 363, 490.
- [106] C. M. ANDRLE, N. JAKUBOWSKI, and J. A. C. BROEKAERT – *Spectrochim. Acta B*, 1997, 52, 189.
- [107] C. BARNOWSKI, N. JAKUBOWSKI, D. STUEWER, and J. A. C. BROEKAERT – *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 1155.
- [108] M. J. POWELL, D. W. BOOMER, and D. R. WIEDERIN – *Anal. Chem.*, 1995, 67, 2474.
- [109] J. WANG, J. WANG, J. LU, B. TIAN, D. MacDONALD, and K. OLSEN – *Analyst*, 1999, 124, 349.
- [110] J. WANG, J. LU, D. JUO, and B. TIAN – *Anal. Chim. Acta*, 1997, 354, 275.
- [111] P. R. TEASDALE, M. J. SPENCER, and G. G. WALLACE – *Electroanalysis*, 1989, 1, 541.
- [112] S. NIELSEN, and E. H. HANSEN – *Anal. Chim. Acta*, 2000, 422, 47.
- [113] P. A. SULE and J. D. INGLE – *Anal. Chim. Acta*, 1996, 326, 85.
- [114] M. SPERLING, S. XU, and B. WELZ – *Anal. Chem.*, 1992, 64, 3101.
- [115] J. MORTENSEN, A. LEGIN, A. IPATOV, A. RUDNITSKAYA, Y. VLASOV, and K. HJULER – *Anal. Chim. Acta*, 2000, 403, 273.
- [116] S. CATHUM, C. E. BROWN, and W. WONG – *Anal. Bioanal. Chem.*, 2002, 373, 103.
- [117] M. TUBINO, A. V. ROSSI, and M. E. A. De MAGALHÃES – *Anal. Lett.*, 1997, 30, 281.
- [118] L. C. WATERS, R. W. COUNTS, A. PALAUSKY, and R. A. JENKINS – *J. Hazard. Mater.*, 1995, 43, 1.
- [119] N. S. FOSTER, J. E. AMONETTE, and S. T. AUTREY – *Appl. Spectrosc.*, 1999, 53, 735.
- [120] N. S. FOSTER, S. T. AUTREY, J. E. AMONETTE, J. R. SMALL, and E. W. SMALL – *Am. Lab.*, 1999, 31(4), 96S.
- [121] P. JITARU, K. TIREZ, and N. De BRUCKER – *State of the Art Document – Chromium VI Speciation in Solid Matrices*; Comité Européen de Normalisation (CEN), Brussels, 2001.
- [122] EPA, *Alkaline Digestion of Hexavalent Chromium – Method 3060A*, in *Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods*, SW-846, 3rd ed. EPA, Washington, DC, 1995.
- [123] EPA, *Chromium, Hexavalent (Colorimetric), Method 7196A*, in *Test Methods for Evaluating Solid Waste – Physical/Chemical Methods*, SW-846, 3rd ed. EPA, Washington, DC, 1995.
- [124] C. SARZANINI and M. C. BRUZZONITI – *Trends Anal. Chem.*, 2001, 20, 304.
- [125] E. K. PALEOLOGOS, C. D. STALIKAS, S. M. TZOUWARA-KARAYANNI, G. A. PILIDIS, and M. I. KARAYANNIS – *J. Anal. At. Spectrom.* 2000, 15, 287.