

Données de validation

Données de validation principales

Généralités

Validation du tube de prélèvement

Substance _____ Acrylamide

VLEP 8h _____ 300 µg/m³

Choix du domaine de validation :

Le domaine de validation a été choisi en fonction des valeurs en vigueur à la date des essais. Afin de connaître les valeurs actuelles, se reporter au document

Outil65 ¹

¹ <https://www.inrs.fr/media.html?reflNRS=outil65>

Dispositif de prélèvement :

Débit prélèvement _____ 1 L/min

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR A EFFET PELTIER

Température d'utilisation _____ 4 °C

Volume injecté _____ 20 µL

Commentaires :

L'utilisation du refroidissement n'est pas obligatoire

1 colonne :

Colonne _____ ■ PHASE INVERSE

Nature phase _____ ■ C18

Granulométrie _____ 3,5 µm

Longueur _____ 25 cm

Diamètre _____ 4,6 mm

Commentaires :

Prévue pour une utilisation avec un éluant à forte teneur en eau

Température d'utilisation _____ 25 °C

1 détecteur :

ULTRA VIOLET(UV)

Longueur d'onde 1 (ou excitation) en nm _____ 200

Phase mobile	Pourcentage	Présence d'un tampon
EAU	5	non
METHANOL	95	non

Recommandations particulières :

Le tube utilisé pour la validation de méthode est un tube SKC 226-95 ou ORBO TM47 contenant de la résine XAD®7.

Validation Méthode Analytique

Limite de détection (LD) :

3 fois la concentration équivalente au bruit de fond mesuré dans les conditions de l'analyse d'une solution de la substance à doser. Elle correspond à 0,03 µg/ml pour 5 mL des solutions de désorption.

Limite de détection (LD) _____ 0,15

Limite de quantification (LQa) :

La limite de quantification, a été déterminée dans des conditions de fidélité intermédiaire, par dopage à la seringue de 10 dispositifs de prélèvement neufs. Les deux critères, justesse du résultat moyen et coefficient de variation sur les résultats de dosage des dix solutions de désorption, doivent être inférieurs ou égaux à 20 %.

La solution de désorption de la 1ère plage du tube et la solution de percolation du filtre en cassette sont analysées ensemble (voir paragraphe Traitement des dispositifs). Dans ces conditions, les résultats suivants ont été obtenus :

Charge VLEP/100 (3 µg/m ³ X 8h)												
1,53 µg dopé sur le dispositif												
Acrylamide dosé (µg)										moy. <i>Q_m</i>	Ecart- type	
1,833	1,196	1,263	1,563	1,300	1,591	1,583	1,569	1,388	1,671	1,496	0,20	
Justesse: 2,1%												
(écart entre <i>Q_m</i> et la valeur vraie, exprimé par-rapport à la valeur vraie)).												
CV sur les 10 résultats de dosage : 13,47%												

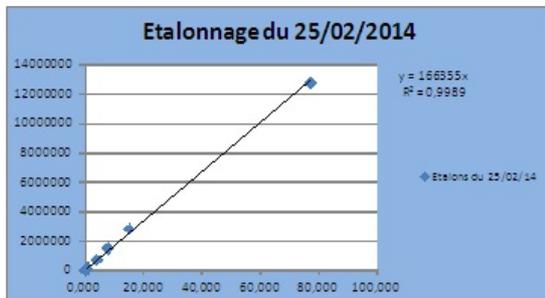
Limite de quantification (LQa) _____ 1,53

Réponse analytique - linéarité :

La fonction d'étalonnage et le domaine de concentrations associé ont été déterminés par l'analyse de 6 niveaux de concentration d'acrylamide, de 0,3 à 80 µg/mL injectées, dans des conditions de fidélité intermédiaire.

Fonction d'étalonnage moyenne (n= 15 séries d'analyses) : $y = 169417 x$, avec une variation de 4 % sur ce coefficient.

Exemple de la droite d'étalonnage obtenue



Taux de récupération

L'essai est réalisé pour 4 niveaux de charge correspondant à 2VLEP X 8, VLEP/2 X 4h, VLEP/10 X 4h et VLEP/100 X 8h, 6 échantillons au moins étant analysés par niveau de charge. Les échantillons sont désorbés dans les 24 heures. Une aliquote de chaque solution de désorption est immédiatement analysée.

La récupération est considérée comme complète pour les 4 niveaux de concentration testés, et dans les durées de conservation précisées : le rendement de conservation respecte le critère : $K_T \geq 90\%$ (avec $CV \leq 10\%$, et $CV \leq 20\%$ pour le niveau LQa).

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4
	291	33,7	8,21	1,5
KT1(%)	96	105	105	120
KT2(%)	91	97	108	78
KT3(%)	98	103	106	83
KT4(%)	101	106	106	102
KT5(%)	99	108	100	85
KT6(%)	102	107	108	104
KT Moyen(%)	97,8	104	106	98
Coefficient de variation(%)	4,1	4,1	2,9	13

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Un essai complet de conservation est réalisé pour au moins deux niveaux de concentration et trois répétitions par niveau de concentration et par type de conditions de stockage testées (adaptées aux besoins du laboratoire).

Conditions de l'essai :

Une charge q de la substance (en solution dans le solvant de désorption) est déposée directement sur la laine de verre à l'entrée de 8 tubes et entraînée sur l'adsorbant par pompage d'air propre au travers des tubes pendant au minimum 30 minutes. Pour chaque charge étudiée, deux tubes sont analysés.

Quelques données supplémentaires sont disponibles dans "Compléments de validation".

q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 14,25 μg

Conc air _____

pour _____

q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 1,32 μg

Conc air _____

pour _____

Temps de conservation

Temps 1 _____ 7 jour(s) à 20 °C

Temps 2 _____ 7 jour(s) à 20 °C puis 23 jour(s) à 4 °C

Taux de récupération T1	q1	q2
Kc1(%)	89	106
Kc2(%)	99	93
Kc3(%)	110	89
Kc Moyen(%)	99	96
Coefficient de variation (%)	10,7	9

Taux de récupération T2	q1	q2
Kc1(%)	99	105
Kc2(%)	101	102
Kc3(%)	101	110
Kc4(%)	99	
Kc5(%)	98	
Kc Moyen(%)	100	105
Coefficient de variation (%)	1	4

Données de validation - données 2

Validation de la cassette .

Taux de récupération

Une charge q de la substance (en solution dans le solvant de désorption) est déposée et répartie aussi uniformément que possible sur le filtre. De l'air propre est pompé au travers du filtre en cassette pendant au minimum 30 minutes.

Conditions de l'essai :

L'essai est réalisé pour 4 niveaux de charge, 6 échantillons étant analysés par niveau de charge. Les échantillons sont désorbés dans les 24 heures (selon le protocole décrit dans : Traitement des cassettes). Après l'éluion, le flacon plein, bouché, est à nouveau pesé. Une aliquote de l'éluat est filtrée sur filtre 0,45 μm , transférée dans un flacon pour passeur d'échantillons et analysée.

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4
	280,5	34,95	8,7	1,75
Conc air correspondante ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	600	150	30	3
Volume d'air prélevé correspondant (L)	480	240	240	480
KT1(%)	88,8	111,8	111,5	111,5
KT2(%)	95,4	111,1	114,8	111,5
KT3(%)	96,4	110,2	116,8	112,7
KT4(%)	98,9	113,7	113,7	115,4
KT5(%)	95,2	110,5	110,8	116,2
KT6(%)		108,6	112,7	116,6
KT Moyen(%)	94,9	111	113	114
Coefficient de variation(%)	4	1,5	1,9	1,9

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Un essai complet de conservation est réalisé pour au moins deux niveaux de concentration et trois répétitions par niveau de concentration et par type de conditions de stockage testées (adaptées aux besoins du laboratoire).

Conditions de l'essai :

Une charge q de la substance (en solution dans le solvant de désorption) est déposée et répartie aussi uniformément que possible sur le filtre. De l'air propre est pompé au travers du filtre en cassette pendant au minimum 30 minutes. Pour chaque charge étudiée, deux cassettes sont analysés immédiatement pour vérifier la quantité de substance chargée sur le filtre. Les autres cassettes sont alors stockées à 4°C et analysées au bout de 7 (K_{C7}) et 15 jours (K_{C15}).

Le rendement de récupération K_C est supérieur à 90 % pour chaque niveau de charge testé. La conservation est jugée satisfaisante, dans les conditions testées, sur tout le domaine d'application de la méthode.

Q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 295,4 μg
 Conc air _____ 600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
 pour _____ 480 L prélevés

Q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 1,7 µg
 Conc air _____ 3 µg/m³
 pour _____ 240 L prélevés

Temps de conservation

1. Temps 1 7 jour(s) à 4 °C

2. Temps 2 15 jour(s) à 4 °C

	q1	q2
Kc1(%)	103,9	103,6
Kc2(%)	103,2	110,6
Kc3(%)	99,3	107,2
Kc4(%)		109,2
Kc5(%)		113,7
Kc6(%)		108
Kc Moyen(%)	102,1	109
Coefficient de variation (%)	2	2,8

	q1	q2
Kc1(%)	99,6	112
Kc2(%)	102	109
Kc3(%)	103,1	109
Kc Moyen(%)	101,6	110
Coefficient de variation (%)	2	2

Informations complémentaires

1 |

Montage du dispositif et références

2 |

Validation du dispositif complet

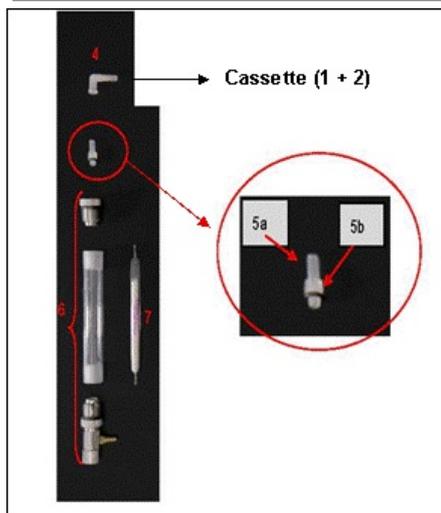
3 |

Détermination des blancs de laboratoire

4 |

Validation du dispositif après stabilisation

Montage et références du dispositif complet



N° dans la photo	Désignation	Fournisseur proposé
1	Cassette 2 éléments en polypropylène opaque diamètre 37 mm	
2	Filtre en fibre de quartz	
4	Coude Connecteur luer FM PP Cole Parmer : 13518820-X25 RACCORD COUDE F-MPP (45508-84)	Fisher Scientific
5a	Raccord Luer mâle : SPE Male Luer Fittings (AHO-6054)	Phenomenex
5b	Joint torique viton 9/32 pouce (diamètre extérieur) : Joint d'échantéité RS en Fluorocarbone élastomère, épaisseur 1,78 mm, -20 à +200 °C, (ref BS007)	Radiospare
6	Tube holder housing GILIAN 7-10*110 mm 5-8", L240	AD Air Solution
	Tube holder housing end, 5-8" for 7-10 mmOD	AD Air Solution
	Tube holder hose barb fitting	AD Air Solution
7	Tube	

Étapes réalisées au laboratoire :

- **Identifier le tube et la cassette qui lui sera associée.**
- A l'aide d'une pince, placer un filtre en fibre de quartz dans la cassette.
- Fermer la cassette.
- Ouvrir le tube (7) à ses deux extrémités à l'aide d'un système coupe-tube adapté. Il est préconisé de compacter la laine de verre de chaque côté du tube, afin de limiter les pertes de grains de résine (au cours du prélèvement ou lors de la désorption ultérieure).
- Placer le tube dans le porte-tube (6) et fermer celui-ci à l'aide des connections prévues.
- Installer le raccord luer (5a) équipé d'un joint torique (5b) sur le porte-tube, du côté de la plage de prélèvement. Rajouter au besoin le coude connecteur (4) (voir Réalisation du prélèvement -Exemples de montage de la cassette).
- Associer l'ensemble porte-tube/connecteur à la cassette.
- Tester l'étanchéité du dispositif de prélèvement à l'aide de la pompe à vide manuelle équipée d'un manomètre.
- Brancher un tube souple à la sortie du porte-tube en vue de le connecter à la pompe de prélèvement.

Les blancs de terrain prévus pour chaque série de prélèvements seront également soumis au test d'étanchéité et refermés avec le même type de bouchons que les tubes et cassettes de prélèvement.

Validation du dispositif complet

Le tube et la cassette sont validés en validation 1 et 2. Reste l'efficacité de piégeage pour l'ensemble

Six dispositifs de prélèvement complets sont dopés sur le filtre, par dépôt à la seringue de 20 µL d'une solution à 15,76 mg/mL d'acrylamide (correspondant à un prélèvement de 9 h à 2 VLEP). De l'air est pompé sur chacun des dispositifs pendant 9 heures et l'acrylamide est dosé dans les 24h sur chacun des éléments du dispositif.

Résultats de l'essai :

résultats de l'essai

	Dopage sur le filtre	Acrylamide dosé	Rendement
	q=315,2 µg	µg	M _p /q
9 h de pompage (1L/min)	cass -A* _1	0,469	98 %
	P1 -A* _1	302,831	
	P2 -A* _1	4,318	
9 h de pompage (1L/min)	cass -A* _2	0,477	104 %
	P1 -A* _2	320,698	
	P2 -A* _2	6,008	
9 h de pompage (1L/min)	cass -A* _3	1,570	102 %
	P1 -A* _3	316,45	
	P2 -A* _3	4,701	
9 h de pompage (1L/min)	cass -A* _4	0,228	100 %
	P1 -A* _4	309,207	
	P2 -A* _4	5,015	
9 h de pompage (1L/min)	cass -A* _5	0,185	101 %
	P1 -A* _5	316,442	
	P2 -A* _5	3,074	
9 h de pompage (1L/min)	cass -A* _6	0,114	100,5 %
	P1 -A* _6	315,546	
	P2 -A* _6	1,198	

La quantité d'acrylamide dosée sur les 3 éléments du dispositif (filtre + P1 + P2) est égale, après 9 heures de pompage, à la quantité totale chargée sur le dispositif avec un rendement de récupération global supérieur à 90 %.

Le dispositif de prélèvement peut donc retenir l'acrylamide pendant au moins 8 h, sur tout le domaine des concentrations mesurables.

Détermination des blancs de laboratoire

Six tubes et six filtres en cassette, non utilisés, sont analysés après désorption par 4mL d'un mélange eau/méthanol 95/5, le filtre par percolation et le tube par désorption (comme le traitement des échantillons). La moyenne et l'écart type sur les 6 résultats de dosage sont calculés et comparés avec les exigences données dans la norme NFX43-267 : 2014 [2]

Dans les deux cas la valeur du blanc est largement inférieure à un dixième de la masse calculée (15 µg) recueillie par le dispositif de prélèvement pendant 8h à 1 L/min et à la concentration de 30 µg/m³. En effet les quantités recueillies sont inférieures à 0.1 µg dans toutes les analyses.

Validation du dispositif après stabilisation

Le temps nécessaire pour stabiliser le dispositif en transférant l'acrylamide sur le tube par pompage d'air propre après le prélèvement, est déterminé pour la charge maximale (8 h de prélèvement à 2 VLEP_{8h}).

Conditions de l'essai :

Douze dispositifs complets sont dopés par 20 µL d'une solution (A*) à 15 mg/mL d'acrylamide, par dépôt à la seringue sur le filtre. De l'air est pompé au débit de 1 L/min, sur 8 dispositifs pendant des durées comprises entre 30 minutes et 4 heures. Deux dispositifs font office de témoins pour le dopage. L'acrylamide est dosé dans les 24 heures sur chacun des éléments du dispositif (filtre en cassette, 1^e plage du tube P1, 2^e plage du tube P2 ainsi que sur la laine de verre (LV) à l'entrée du tube.

L'efficacité du transfert est évaluée au travers de la quantité dosée sur la 1^o plage du tube par rapport à la quantité dosée sur la totalité du dispositif.

Résultats de l'essai :

Dopage sur le filtre		Acrylamide dosé	Quantité totale	Rendement du dopage	Transfert
q = 295,4 µg		µg	$M_p = \text{cass} + \text{LV} + \text{P1} + \text{P2}$	M_p/q	$P1/M_p$
30 min de pompage (1L/min)	cass -A*	233,37	286,3	97 %	17 %
	LV	2,59			
	P1 -A*	50,32			
	P2 -A*	< LOD			
1 h de pompage (1L/min)	cass -A*	183,72	302,6	102 %	39 %
	LV	4,87			
	P1 -A*	114,05			
	P2 -A*	< LOD			
2 h de pompage (1L/min)	cass -A*	108,96	292,3	99 %	61 %
	LV	1,88			
	P1 -A*	181,06			
	P2 -A*	0,178			
3 h de pompage (1L/min)	cass -A*	1,428	236,4	80 %	79 %
	LV	0,98			
	P1 -A*	233,74			
	P2 -A*	0,125			
4 h de pompage (1L/min)	cass -A*	0,062	271	92 %	92 %
	LV	0,081			
	P1 -A*	270,43			
	P2 -A*	0,204			
4 h de pompage (1L/min)	cass -A*	0,13	286	97 %	97 %
	LV	< LOD			
	P1 -A*	285,32			
	P2 -A*	0,28			
4 h de	cass -A*	4,12	301,9	102 %	101 %

pompage (1L/min)	LV	< LOD
	P1 -A*	296,4
	P2 -A*	0,69

Les dispositifs peuvent être stabilisés en transférant l'acrylamide sur l'adsorbant par pompage d'air propre immédiatement après le prélèvement et pendant au moins 4 heures (à 1 L/min), avec une efficacité $\geq 90\%$.

Essais de claquage du tube

Conditions des essais :

Au cours des essais précédents (dopage des dispositifs complets et pompage de 4 h ou 9 h), **les 3 parties du tube ont été systématiquement analysées :**

- tampon d'entrée (LV),
- résine de la 1^o plage et le tampon intermédiaire (P1),
- résine de la 2^o plage et le tampon de sortie (P2).

Résultats des essais :

Les résultats fournis ci-dessous correspondent aux résultats moyens obtenus pour chaque série d'essais, avec M_p = quantité d'acrylamide dosée sur l'ensemble (cassette + tube).

Niveau de charge	Dopage sur le filtre	Quantité dosée LV	Quantité dosée sur P1	Quantité dosée sur P2	Claquage du tube ?	Claquage du tube ?
	q	µg	M1 (µg)	M2 (µg)	M2/(M1+M2)	M2/M _p
VLEP _{8h} X 8h	315,2 µg	-	313,528	4,052	1,3 %	1,3 %
	271 µg	0,062	270,43	0,204	0,075 %	0,075 %
	286 µg	< LOD	285,32	0,28	0,09 %	0,09 %
	302 µg	< LOD	296,4	0,69	0,23 %	0,23 %
	Quantité dopée (q)	Quantité dosée (filtre + LV + P1)		Quantité dosée sur P2 (µg)		Claquage du tube ? M2/ M _p
	315,5 µg	278,748		0,443		0,14 %
		266,760		0,441		0,14 %
		282,682		0,367		0,12 %
		282,357		0,000		0,00 %
	312,1 µg	258,855		0,075		0,02 %
		219,549		0,060		0,02 %
		284,698		0,045		0,01 %
	306,9 µg	292,073		0,243		0,08 %
		293,686		0,315		0,10 %
		295,701		1,330		0,43 %
		271,507		2,692		0,88 %

Dans toutes les conditions testées, il est confirmé que le tube ne claqué pas : la quantité d'acrylamide récupérée dans la section secondaire, est systématiquement et largement inférieure à 5 % de la quantité d'acrylamide dosée globalement.

Le tube peut donc retenir efficacement les vapeurs d'acrylamide sur tout le domaine des concentrations mesurables.

Pour les mesurages dans l'air des lieux de travail, dans des conditions d'exposition réelles et de multi-pollution possible, il est préconisé d'analyser séparément la 2^e plage du tube et de s'assurer que la quantité de substance reste inférieure à 5 % de celle déterminée globalement sur tout le dispositif.