

Données de validation

Données de validation principales

Généralités

Substance _____ Anions minéraux

Choix du domaine de validation :

Le domaine de validation a été choisi en fonction des valeurs en vigueur à la date des essais, mais peuvent être différentes aujourd'hui. Afin de connaître les valeurs actuelles, se reporter au document **ED984**.¹

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

Dispositif de prélèvement :

Informations complémentaires

- 1- Exemples d'éluants en fonction de la colonne utilisée
- 2- Exemples de chromatogramme obtenu
- 3- Circuit interlaboratoire - Test de comparaison de différentes techniques d'analyse
- 4- Données de validation pour tous les anions

1- Exemples d'éluants en fonction de la colonne utilisée

Éluent d'acide phtalique

- Préparer :
 - une solution mère d'acide phtalique à 100 mM dans une solution acétonitrile/méthanol (90/10),
 - une solution d'hydroxyde de lithium M dans de l'eau.

Préparer ensuite l'éluent à la concentration et au pH désirés en diluant la solution mère d'acide phtalique dans de l'eau et ajustant le pH avec la solution d'hydroxyde de lithium M (cf. tableau ci-dessous).

Éluent borate/gluconate

- Solution mère : dans une fiole jaugée de 500 mL,
 - placer 17 g d'acide borique,
 - 4,8 g d'hydroxyde de lithium monohydraté,
 - 8,8 mL d'acide gluconique en solution aqueuse à 50 %,
 - 62,5 mL de glycérol bidistillé.
- ajuster à 500 mL avec de l'eau.
- Dans une fiole jaugée de 1 L, placer 15 mL de cette solution mère et 120 mL d'acétonitrile, compléter à 1 L avec de l'eau.

Les éluants sont dégazés par bullage à l'hélium ou par action des ultrasons.

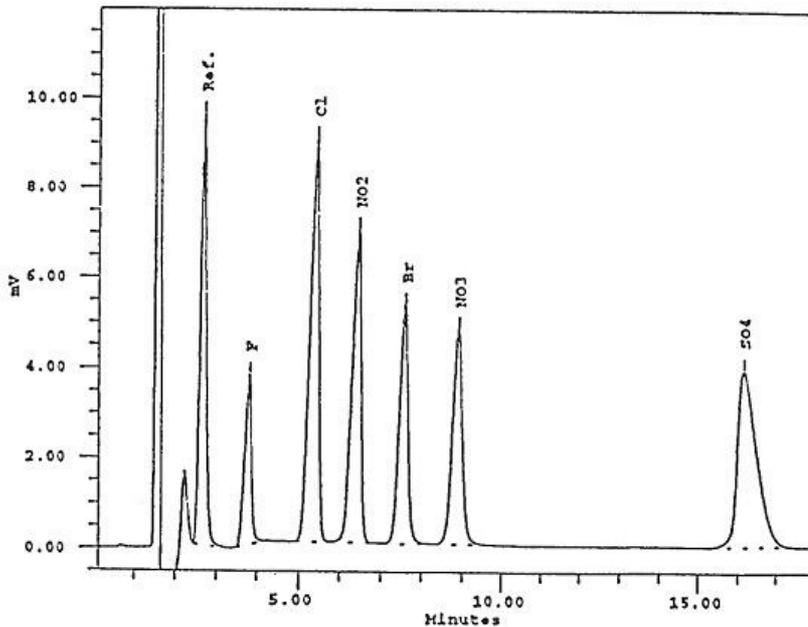
Conditions analytiques utilisées avec un chromatographe sans colonne de suppression

Fabricant	Type de colonne	Nature du support	Domaine d'utilisation	Éluent	Débit (mL/min)	Volume injecté (µL)	Détection	Ion analysé
VYDAC	302 IC	Silice	pH 2 à 9	Acide phtalique 1mM pH 4,9 (NaOH)	2	100	conductibilité électrolytique	Cl, NO ₃ , SO ₄
HAMILTON	PRP-X 100	Copolymère-styrène divinylbenzène	pH 1 à 13	Acide phtalique 0,5mM pH 4,9 (LiOH)	2	100	conductibilité électrolytique	F, Cl, NO ₃ , SO ₄
ALLTECH	Allsep™	Polymère à base méthacrylate	pH 2 à 12	Acide phtalique 4mM pH 4,2 (LiOH)	1	100	conductibilité électrolytique	Cl, NO ₃ , SO ₄
WATERS ANION HC	IC PAK	Polymère à base méthacrylate	pH 1 à 12	Borate/Gluconate (15ml de solution mère)	2	100	conductibilité électrolytique/absorption U.V.	Cl, NO ₃ , SO ₄ , Br, NO ₂ , HPO ₄

2- Exemple de chromatogramme obtenu

Conditions d'analyse

- Colonne LC ANION 04.
- Détecteur WATERS 431. Détecteur conductimétrique.
- Éluant : Acide phtalique 4 mM ; pH : 4,2.
- Débit d'éluant : 1 mL/min.
- Conductivité : 297 μ S. Sensibilité : 10 μ S.
- Volume injecté : 100 μ L.



3- Circuit interlaboratoire - Test de comparaison de différentes techniques d'analyse

Un circuit interlaboratoire a été effectué avec des laboratoires utilisant les trois techniques décrites dans ce document (Chromatographie ionique avec membrane de suppression (DIONEX), sans membrane de suppression et électrophorèse capillaire). Ces essais ont été réalisés à deux niveaux de concentration A et B en mg/L. Chaque laboratoire a analysé 3 filtres pour chaque niveau de concentration. Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

Résultats rendus par les différents laboratoires (sans distinction entre les techniques analytiques utilisées)

Code labo	Chlorure		Nitrate	
	A	B	A	B
1	3	9,4	1,85	5,7
	2,96	9,4	1,84	5,6
	3	9,4	1,84	5,8
2	2,9	9,22	2	5,75
	2,93	9,23	2	5,81
	2,95	9,07	1,93	5,73
3	2,81	8,85	1,87	5,82
	2,83	8,83	1,82	5,7
	2,84	8,93	1,87	5,83
4	2,9	9,2	1,9	5,8
	3	9,3	1,8	6
	2,9	9,2	1,9	5,9
5	2,4	7,9	1,7	5,8
	2,3	7,9	1,7	6
	2,4	7,8	1,7	6
6	3,1	9,6	2	6,1
	3,1	9,5	2	6,2
	3	9,6	2	6,2
7	3,1	8,67	1,69	5,41
	3,32	8,93	1,74	5,65
	3,13	9,03	1,75	5,7
8	2,63	8,93	1,62	5,42
	2,67	8,8	1,65	5,5
	2,63	8,53	1,7	5,42
Cible (médiane)	2,91	9,05	1,84	5,8
Moyenne	2,86	8,97	1,83	5,78

Test de comparaison des moyennes

N° laboratoires par technique		Moyenne x (chlorure A) (mg/L)	Écart-types	t à 95 % (*)	Limite de confiance : $x \pm (ts)/\sqrt{n}$	
					$x - (ts)/\sqrt{n}$	$x + (ts)/\sqrt{n}$
IC DIONEX 1-2-5-7	chlorure A	2,86	0,34	2,201	2,64	3,07
	chlorure B	8,83	0,62	2,201	8,44	9,22
	nitrate A	1,81	0,12	2,201	1,74	1,89
	nitrate B	5,75	0,16	2,201	5,64	5,85
IC sans sup. 3 et 6	chlorure A	2,95	0,14	2,571	2,8	3,09
	chlorure B	9,22	0,39	2,571	8,81	9,62
	nitrate A	1,93	0,08	2,571	1,84	2,01
	nitrate B	5,98	0,22	2,571	5,75	6,2
Électro. capil. 4 et 8	chlorure A	2,79	0,16	2,571	2,62	2,96
	chlorure B	8,99	0,29	2,571	8,68	9,3
	nitrate A	1,76	0,12	2,571	1,63	1,89
	nitrate B	5,67	0,26	2,571	5,4	5,94

(*) coefficient t de Fischer-Student pour une probabilité de 95 %

Conclusion : Cet essai montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les méthodes d'analyse.

4- Données de validation

Exemples de limites de détection instrumentales atteintes pour chacune des techniques analytiques

	Chromatographie ionique avec suppression		Chromatographie ionique sans suppression**		Électrophorèse capillaire	
	mg/L	mg/m ³ *	mg/L	mg/m ³	mg/L	mg/m ³
F ⁻	0,04	0,003	0,3	0,025	0,4	0,033
Cl ⁻	0,07	0,006	0,3	0,025	0,4	0,033
NO ₂ ⁻	0,12	0,01	-	-	0,4	0,033
NO ₃ ⁻	0,14	0,012	0,3	0,025	0,8	0,067
PO ₄ ³⁻	0,11	0,009	0,8	0,067	0,4	0,033
SO ₄ ²⁻	0,09	0,008	0,3	0,025	0,8	0,067

* Concentrations calculées pour une solution de 20 mL et pour 240 L d'air prélevés.

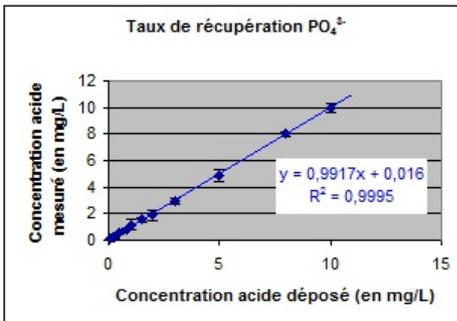
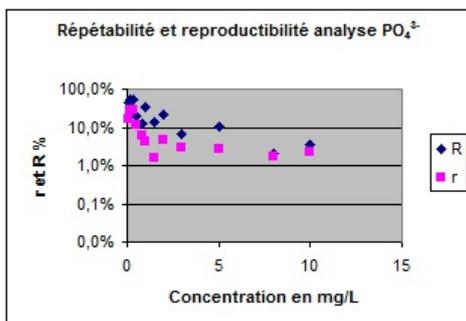
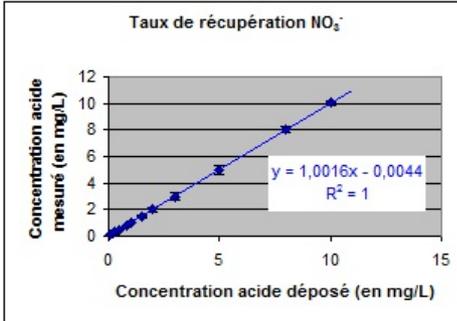
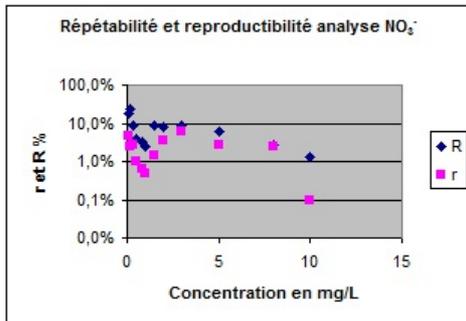
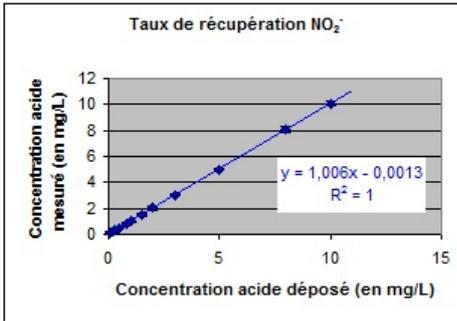
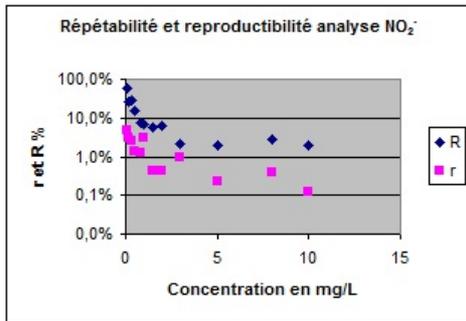
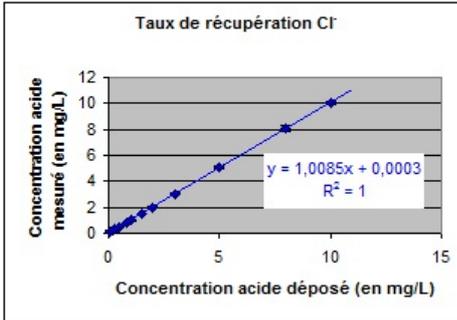
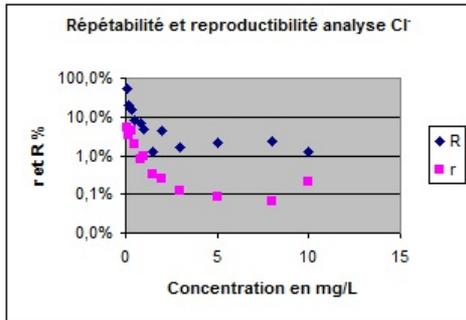
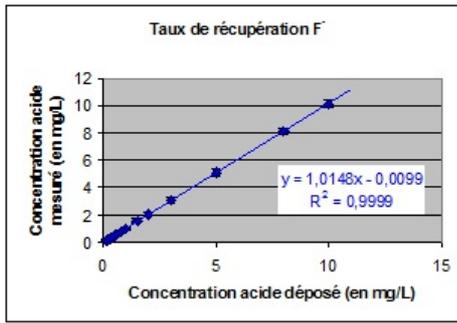
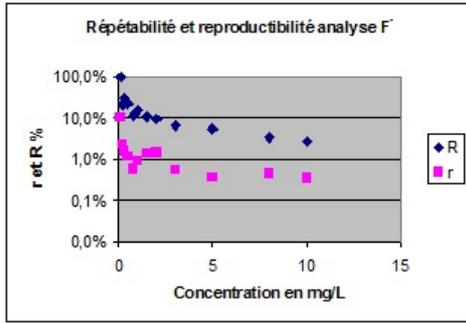
** Données obtenues avec un système différent de celui montré en exemple de chromatogramme.

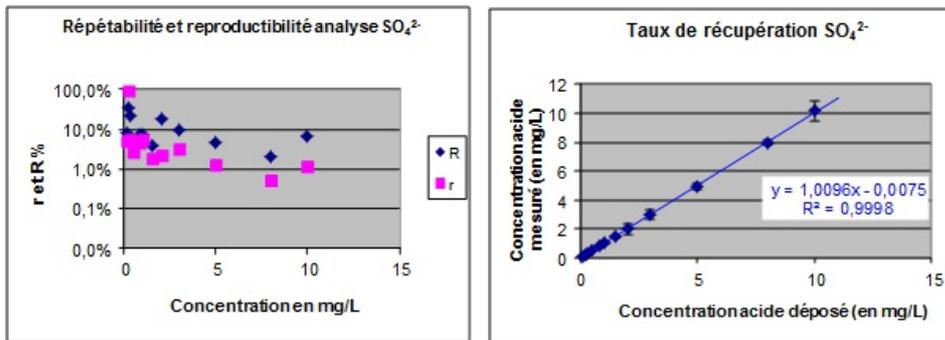
Ces limites de détection correspondent à 3 fois la concentration équivalente au bruit de fond du signal.

Répétabilité, reproductibilité et taux de récupération analytique

Un dépôt de quantités connues d'anions sur des filtres en fibre de quartz imprégnés de carbonate de sodium puis désorption et analyse de ceux-ci par chromatographie ionique comme décrit ci-dessus a été effectué.

Pour chaque anion étudié, les dépôts ont été effectués sur au moins 10 filtres différents pour chaque concentration étudiée et chaque filtre a été analysé 3 fois. La répétabilité et la reproductibilité (r et R[1]) ont été déterminées par l'analyse de la variance ($p = 0,05$). Les résultats sont présentés sous forme graphique ci-après.





[1] La répétabilité : $r = 2,83$ fois l'écart-type intra-solution et la reproductibilité $R = 2,83$ fois l'écart-type inter-solutions. Le taux de récupération indiqué sur les graphiques est relatif à la solution déposée uniquement.

Capacité de piégeage des filtres imprégnés

Le taux de récupération des acides volatils sur les filtres imprégnés de 500 μL de Na_2CO_3 à 5 % a été mesuré lors d'essais en laboratoire. La capacité de piégeage de ces filtres est nettement inférieure à la capacité théorique calculée à partir de la quantité de carbonate de sodium imprégnant le filtre mais est largement suffisante pour les quantités de ces acides rencontrées habituellement dans l'industrie. L'ajout d'un second filtre imprégné en série derrière le premier permet de doubler la capacité du dispositif de prélèvement et de veiller à l'existence d'éventuels phénomènes de claquage.

Ces essais ont été réalisés en prélevant des quantités connues des différents acides à 2 L/min. Ils ont démontré que la récupération de l'acide nitrique pouvait ne pas être quantitative pour les très faibles quantités lorsque le préfiltre est un DM800 (copolymère PVC-acrylonitrile).

La validation de la méthode a été faite sans placer de tampon sous le préfiltre. Lors de ces essais le préfiltre a résisté sans problème à la dépression créée. Si l'on souhaitait utiliser toutefois un tampon pour ce préfiltre, il faudrait s'assurer que sa présence ne perturbe pas les résultats.

Capacité des filtres imprégnés avec Na_2CO_3 à 5 % pour les acides (récupération ≥ 95 %)		
Acide (s)	FQI seul ($\mu\text{g}/\text{filtre}$)	2 FQI en série ($\mu\text{g}/\text{filtre}$)
HF	> 4800	>> 4800
HCl	> 1200	> 9200
HNO_3	> 4800	-
HCl * HNO_3	> 2300 + 2300	-
HF * HNO_3	> 2300 + 2300	-

Conservation (après prélèvement)

Les espèces prélevées et celles formées sur le filtre imprégné sont stables indéfiniment.

Remarque : En cas de prélèvement de brouillards il est prudent d'attendre quelques jours pour que la totalité des gaz dissous soit transférée vers les filtres imprégnés. Cette précaution peut s'avérer utile également si des gaz sont adsorbés sur des particules avec lesquelles ils ne réagissent pas.

Interférences

En l'absence de particules réactives, la récupération des acides volatils sur le(s) filtre(s) imprégné(s) est (sont) quantitative(s).

En dehors des interférences connues des substances pouvant réagir sur le préfiltre avec les acides prélevés (par exemple prélèvement d'HCl en présence de ZnO en galvanisation), il a été démontré qu'au cours du prélèvement l'acide chlorhydrique pouvait également réagir avec des nitrates collectés sur le préfiltre, entraînant une sous-estimation de l'acide prélevé et l'apparition d'un acide non présent initialement. De même, l'acide nitrique peut réagir avec des chlorures collectés simultanément, mais dans des proportions encore plus importantes.