

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_427	Siloxane D4 M-427

Données de validation principales

Généralités

Les analyses des tubes et des filtres sont effectuées conjointement.

Substance _____ Siloxane D4

Choix du domaine de validation :

Le domaine de validation a été choisi en prévision de futures valeurs limites d'exposition 8 h et 15 min qui pourraient nécessiter de collecter sur le dispositif des quantités de D4 comprises entre 42,31 µg et 31,89 mg.

Dispositif de prélèvement :

Dispositif composé d'une cassette avec un filtre en fibre de quartz suivie d'un tube de charbon actif.

Débit prélèvement _____ 1 L/min

Conditions analytiques

1 injecteur :

SPLIT/SPLITLESS

Température d'utilisation _____ 330 °C

Division :

1/10

Volume injecté _____ 0,5 µL

1 colonne :

Colonne _____ ■ APOLAIRE

Nature phase _____ ■ 100% Diméthyl polysiloxane

Longueur _____ 20 m

Diamètre _____ 0,18 mm

Epaisseur de film _____ 0,18 µm

Température d'utilisation _____ 140 °C

Programme de température _____ oui

Commentaires _____

temps min	rampe °C/min	température °C
1		60
	50	140
3		140

1 détecteur :

IONISATION DE FLAMME (FID)

Température _____ 350 °C

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

La répétabilité a été vérifiée sur 10 injections d'une solution à 2,547 µg/mL

Répétabilité _____ < 1%

Limite de quantification (LQa) :

La limite de quantification a été déterminée par dépôt sur 10 substrats de collecte puis désorption et quantification.

- Filtre : 2,80 µg/mL soit 11,2 µg sur le filtre ; CV 2,94 %
- Tube de charbon actif : 2,66 µg/mL sur la première plage soit 10,64 µg sur le tube ; CV 4,61 %

Réponse analytique - linéarité :

La linéarité a été vérifiée jusqu'à 15 mg/mL.

Taux de récupération

Les Kt ont été déterminés suivant le "guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse d'aérosols organiques semi-volatils dans l'air des lieux de travail ¹ "

¹ <http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-gaz-particules.pdf>

Les essais sont réalisés à 20 °C et 50 % HR. Le filtre et le tube sont désorbés ensemble.

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4
Quantité collectée (µg)	42,31	74,66	1890	31890
Conc air correspondante (µg/m ³)	0,35	0,62	15,75	265
Volume d'air prélevé correspondant (L)	120	120	120	120
KT1(%)	96	97	104,1	95,5
KT2(%)	100	98,7	98,1	96,2
KT3(%)	97	96,1	99,4	94,9
KT4(%)	100	99	95,5	98,1
KT5(%)	95	96,3	100,2	95,3
KT6(%)	93	97,9	106,6	94,9
KT7(%)	95	100,1	97,6	96
KT8(%)	97		98,9	92,6
KT Moyen(%)	97	97,9	100	95,4
Coefficient de variation(%)	2,63	1,61	3,6	1,5

Efficacité de piégeage

Dopage du dispositif complet par dépôt de la quantité de D4 sur le filtre puis pompage pendant 2 et 4 heures à 20 °C et 50 % HR.

28.67 mg				Essai non Concluant (claquage) - 60.98 mg				
Quantité de D4 sur le tube (mg)	KT	Evaluation du niveau de claquage du tube de charbon actif (%)	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)	Quantité de D4 sur le tube (mg)	Quantification sur seconde plage du tube de Charbon actif	KT	Evaluation du niveau de claquage du tube de charbon actif (%)	Concentration atmosphérique équivalente - 4h à 20°C & 50%HR (mg/m3)
27,52	96,0%	0,0%	229,3	60,5	1,4	99,2%	2,3%	251,9
27,51	95,9%	0,0%	229,2	56,0	3,9	91,9%	6,4%	233,4
27,98	97,6%	0,0%	233,1	48,8	2,1	94,9%	4,2%	203,3
27,77	96,8%	0,0%	231,4	56,2	3,2	92,2%	5,2%	234,3
27,90	97,3%	0,0%	232,5	56,9	3,1	93,3%	5,1%	237,1
27,90	97,3%	0,0%	232,5	55,3	3,2	90,7%	5,3%	230,5
				57,2	2,1	93,8%	3,5%	238,3
27,8	97%	0,0%	231,4	55,8	2,7	94%	5%	232,7
0,20	1%	0,0%	1,70	3,52	0,86	3%	1%	14,67
		0,73%				6,31%		

Dopage unique du tube de Charbon actif par dépôt de la quantité de D4 sur celui-ci puis pompage pendant 2 et 4 heures à 20°C et 50 % HR.

31.89 mg				Essai non Concluant (claquage) - 62.61 mg				
Quantité de D4 sur le tube (mg)	KT	Evaluation du niveau de claquage du tube de charbon actif (%)	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)	Quantité de D4 sur le tube (mg)	Quantification sur seconde plage du tube de Charbon actif	KT	Evaluation du niveau de claquage du tube de charbon actif (%)	Concentration atmosphérique équivalente - 4h à 20°C & 50%HR (mg/m3)
30,45	95,5%	0,0%	253,7	50,8	5,6	81,1%	9,0%	211,6
30,69	96,2%	0,0%	255,8	52,0	4,1	83,0%	6,6%	216,6
30,27	94,9%	0,0%	252,3	51,9	5,5	82,9%	8,7%	216,4
31,28	98,1%	0,0%	260,7	51,7	4,4	82,6%	7,0%	215,4
30,40	95,3%	0,0%	253,3	52,1	3,9	83,2%	6,3%	216,9
30,26	94,9%	0,0%	252,2	51,4	4,9	82,1%	7,9%	214,3
30,61	96,0%		255,1	49,5	4,3	79,0%	6,9%	206,1
29,52	92,6%		246,0					
30,4	95,4%	0,0%	253,6	51,3	4,7	82%	7%	213,9
0,49	1,5%	0,0%	4,12	0,94	0,67	1%	1%	3,90
		1,62%				1,82%		

Ces résultats démontrent qu'un prélèvement pendant 4 heures à une concentration équivalente à environ 250 mg/m³, soit 60 mg sur le dispositif, induit un claquage du tube de charbon actif. Il est donc nécessaire de limiter le temps de prélèvement à 2 heures.

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Lors du prélèvement il est nécessaire de faire passer un débit d'air pur (purifié à l'aide d'un adsorbant de type charbon actif) durant 30 minutes au débit de 1 L/min à travers le dispositif afin que la totalité du siloxane D4 soit piégé sur le tube de charbon actif. Les essais de conservation sont donc réalisés avec le tube seul. Voir le paragraphe "solutions écartées" .

q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 33,34 µg

q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 29,63 mg

Temps de conservation

Temps 1 _____ 7 jour(s) à 4 °C

Temps 2 _____ 28 jour(s) à 4 °C

Taux de récupération T1	q1	q2
Kc1(%)	96,2	102,5
Kc2(%)	98,4	102,1
Kc3(%)	98,2	101,1
Kc Moyen(%)	97,6	101,9
Coefficient de variation (%)	1,2	0,68

Taux de récupération T2	q1	q2
Kc1(%)	90,2	99,3
Kc2(%)	94,1	98,9
Kc3(%)	89,9	101,4
Kc Moyen(%)	91,4	99,9
Coefficient de variation (%)	2,3	1,3

Calcul d'incertitude

Incertitudes liées au prélèvement

L'incertitude a été déterminée selon les normes EN 1076, EN 13936, EN 482 et EN 13890

Incertitude associée au volume prélevé

				Données complémentaires pour calcul		Aléatoire	Non Aléatoire
Mesurage du débit							
	Débit mesuré	<input type="checkbox"/>	générique	1	l/min		
	Nombre de mesure du débit au cours du prélèvement	<input type="checkbox"/>	générique	2	nombre		
u_{fr}	Coefficient de variation sur la lecture du débit	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	0,004	l/min	0,50%	
u_{fc}	Incertitude d'étalonnage du débit	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	0,009	l/min		1,75%
Stabilité du débit							
$u_{pfs,nr}$	Incertitude non aléatoire maximale	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	0,029	l/min		2,9%
Durée de prélèvement							
u_{dt}	incertitude non aléatoire	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	240	min		
				0,408248	min	0,2%	

Incertitude associée à l'efficacité de prélèvement

Vapeurs					
	efficacité de prélèvement	<input type="checkbox"/>	générique	Par défaut: (100-efficacité de prélèvement)	0%
Particules					
	Etalonnage du système d'essai du dispositif de prélèvement (systématique)	<input type="checkbox"/>	générique		0,50%
	Estimation de la concentration prélevée (aléatoire)	<input type="checkbox"/>	générique		4%
	Ecart par rapport à la convention d'échantillonnage	<input type="checkbox"/>	générique		7,50%
Support de prélèvement					
	Filtre	<input type="checkbox"/>	générique	negligeable	0%

Incertitude associée à la conservation et au transport

Conservation					
	voir test de conservation de la méthode	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	100 - Kc minimum	4,3%
Transport					
	Gaz / vapeur	<input type="checkbox"/>	générique	negligeable	0,0%
	Aérosol	<input type="checkbox"/>	générique	negligeable si aérosol liquide	0,0%

Bilan incertitude type composée- prélèvement

				$u_{Sr} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{Sr}} u_{Sri}^2}$	4,0%
				$u_{Snr} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{Snr}} u_{Snr i}^2}$	9,3%
				$u_s = \sqrt{u_{Sr}^2 + u_{Snr}^2}$	10,1%

Incertitudes associées au taux de récupération de la méthode (B.5)

Incertitude associée au taux de récupération

Taux de récupération analytique KT					
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	Taux de récupération globale	98,7%
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	$K_{v,ra}$: C.V. des K_T moyens	3,4%

Biais de la méthode si dépôts sur dispositifs par prélèvement- Biais analytique si dépôts sur dispositifs par seringue

Sans correction des résultats finaux par le KT

		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	Ba: Biais moyen sur l'ensemble des K_t déterminés	2,5%
		<input type="checkbox"/>	générique	k: facteur d'élargissement	2
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	n: nombre d'échantillons similaires par série	6
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	u_{pu} : incertitude relative à la pureté du constituant à doser	1,2%
		<input type="checkbox"/>	générique	$B_{max,sy}$: biais maximal du volume délivré par la seringue utilisée pour le dopage	1,0%
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	$K_{v,sy}$: C.V. du volume délivré par la seringue de dopage	5,0%
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	u_{ks} : incertitude type relative des échantillons connus	2,44%
		<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	u_{ab} : incertitude relative au biais analytique	3,06%

$$u_{ks} = \sqrt{(u_{pu})^2 + \frac{(B_{max,sy})^2}{3} + \frac{(K_{v,sy})^2}{n}}$$

$$u_{ab} = \sqrt{\left(\frac{B_a}{k}\right)^2 + \frac{(K_{v,ra})^2}{n} + (u_{ks})^2}$$

Concentration de référence

		<input type="checkbox"/>	générique	incertitude due aux composantes aléatoires associée à la concentration de référence de l'atmosphère d'essai, généralement inférieure à 3%	0%
--	--	--------------------------	-----------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Effet de l'humidité

		<input type="checkbox"/>	générique	non testé	0%
--	--	--------------------------	-----------	-----------	----

Effet de la température

<input type="checkbox"/>	générique	non testé			0%
--------------------------	-----------	-----------	--	--	----

Incertitudes associées à la variabilité de la méthode (B.6)

Fidélité de la méthode

$u_{mp} = \sqrt{(K_{v,m})^2 + \left(1 - \frac{1}{n}\right)(K_{v,p,r})^2}$	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	Kv,m: C.V. des moyennes, aussi = Kv,ra	3,4%	
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	n: nombre d'échantillon similaires par série	6	
	<input type="checkbox"/>	générique	Kvp,r: coefficient de variation global des échantillons similaires	0,0%	
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	ump: incertitude type associée à la fidélité de la méthode		3,4%

Concentration des solutions d'étalonnage

$u_{cc} = \sqrt{(u_m)^2 + (K_{v, sy})^2 + \frac{(B_{max,p})^2}{3}}$	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	um: incertitude type relative à la masse du composé pur pesé, estimée à partir de sa pureté, du certificat d'étalonnage de la balance et du coefficient de variation des affichages de la balance	0,6%	
	<input type="checkbox"/>	générique	Kv, sy: C.V. de la seringue utilisée pour préparer les solutions d'étalonnage	0%	
	<input type="checkbox"/>	générique	Bmax,p: biais max de la seringue utilisée pour préparer les solutions d'étalonnage	0%	
	<input checked="" type="checkbox"/>	Réelle	ucc: incertitude type relative associée aux concentrations des solutions d'étalonnage		0,6%

Fonction d'étalonnage

<input type="checkbox"/>	générique	Composante d'incertitude aléatoire associée à la fonction d'étalonnage peut être calculée à partir des paramètres obtenus par une régression linéaire des moindres carrés		2%	
--------------------------	-----------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	----	--

Dérive de la réponse de l'appareil

<input type="checkbox"/>	générique	negligeable			0%
--------------------------	-----------	-------------	--	--	----

Fidélité analytique

<input type="checkbox"/>	générique	incluse dans la fidélité de la méthode			0%
--------------------------	-----------	----------------------------------------	--	--	----

Bilan incertitude type composée- analyse

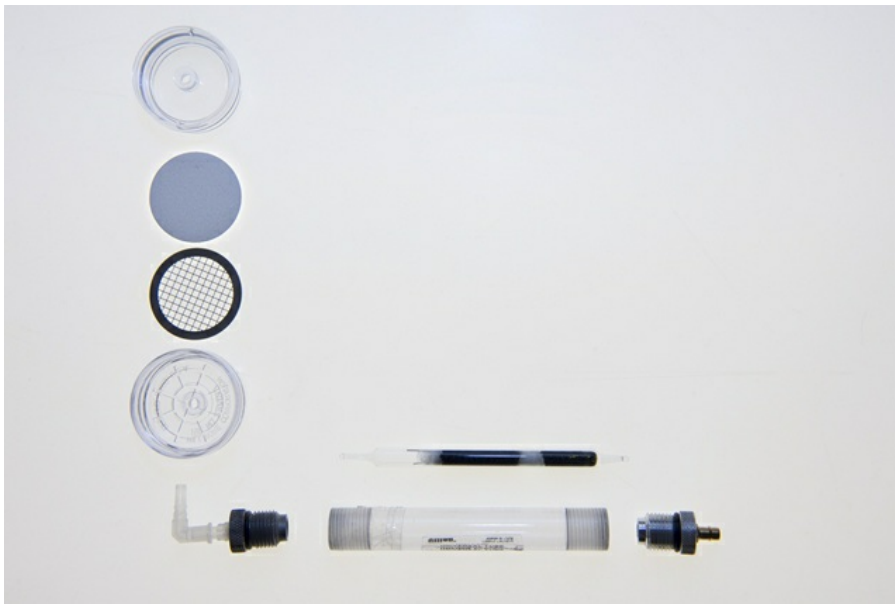
			$u_{ar} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{ar}} u_{ar_i}^2}$		3,9%
			$u_{ar} = \sqrt{\sum_{i=1}^{j_{ar}} u_{ar_i}^2}$		3,1%
			$u_a = \sqrt{u_{ar}^2 + u_{ar}^2}$		5,0%

Incertitude élargie

		k: facteur d'élargissement		2	
			U: incertitude élargie		22,6%

Informations complémentaires

Schéma éclaté du dispositif de prélèvement



Références des pièces du dispositif de prélèvement

DÉSIGNATION	FOURNISSEUR PROPOSÉ	RÉFÉRENCES FOURNISSEUR	UNITÉS DE COMMANDE
Cassette pour prélèvement d'aérosols en diamètre 37 mm	Supelco Sigma Aldrich	23369	100
Filtre QMA	Sigma Aldrich	WHA 1851-037	100
Grille inox-Filtre métallique	ATC-Fr	P118209	Lot de 10
Connecteur luer F-M PP marque Cole Parmer (45508-84)	Fischer Scientific	13518820	25
Raccord luer mâle	Phenomenex	AHO-6054	2
Joint torique viton 9/32 pouce (diamètre extérieur)	Radiospare	128-990	10
Tube holder housing GILIAN 7-10*110 mm, 5-8". L240	AD Air Solution	200113-10	Pack de 10
Tube holder housing end.5-8" for 7-10 mm OD	AD Air Solution	800064-10	Pack de 10
Tube holder hose barb fitting	AD Air Solution	800170-10	Pack de 10
Tube charbon actif	TECORA	SKC226-09	Pack de 50
Tuyau exacanal 4*8 mm	VWR	228-0515	5m

Solutions écartées

Essais de conservation écartés.

Premier essai : conservation à température ambiante puis 4 °C.

Dopage sur filtre puis passage d'air propre pendant 2h à 21 °C et 50 % RH : conservation 7 jours à température ambiante puis 21 jours à 4 °C. On constate qu'à la charge élevée, il y a une forte perte. Les conservations doivent se faire impérativement à 4 °C.

Dopage par dépôt sur filtre puis pompage 2h air propre 21°C 50%HR. - Qfiltres < Lqa

Les quantités restantes sur les filtres ont toutes été inférieures à la Lqa, du fait du pompage d'air pendant 2h (transfert sur les tubes de charbon actif) de T=0 à 8j ; T° ambiante puis 4°C jusqu'à 28 j

Filtre + Charbon actif	Faible concentration - 33,04 µg				Forte concentration - 30,59 mg			
	N°	Quantité de D4 sur le tube (µg)	Kc	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)	N°	Quantité de D4 sur le tube (mg)	Kc	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)
T = 0 j	1	31,7		0,264	6	30,4		253,0
	2	31,2		0,260	7	30,3		252,4
	Moyenne	31,4		0,262	Moyenne	30,3		252,7
	Ecart-type	0,3		0,003	Ecart-type	0,0		0,4
	C.V. (%)	0,99%			C.V. (%)	0,14%		
T = 7 j T° = 21°C	3	33,5	106,4%	0,279	8	27,2	89,7%	226,7
	4	32,9	104,6%	0,274	9	27,2	89,9%	227,1
	5	32,9	104,6%	0,274	10	27,4	90,3%	228,2
	Moyenne	33,1	105,2%	0,276	Moyenne	27,3	90,0%	227,3
	Ecart-type	0,3	0,01	0,003	Ecart-type	0,1	0,00	0,8
	C.V. (%)	1,00%			C.V. (%)	0,34%		
	Kc	105,2%			Kc	90,0%		
T = 28 j T° = 4°C	3	31,0	98,7%	0,259	8	24,7	81,3%	205,4
	4	31,9	101,3%	0,266	9	25,9	85,3%	215,5
	5	29,8	94,9%	0,249	10	26,6	87,8%	221,8
	Moyenne	30,9	98,3%	0,258	Moyenne	25,7	84,8%	214,2
	Ecart-type	1,0	0,03	0,008	Ecart-type	1,0	0,03	8,3
	C.V. (%)	3,28%			C.V. (%)	3,85%		
	Kc	98,3%			Kc	84,8%		

Deuxième essai : conservation séparée des filtres et tubes de charbon

Les dépôts de deux charges différentes sont réalisés sur filtre et tube de charbon. Ils sont ensuite conservés à 4 °C pendant 7 jours et 28 jours.

On constate de très fortes pertes de siloxane D4 sur le filtre pour la faible charge.

Il est indispensable de faire passer la totalité du siloxane D4 piégé sur le filtre vers le tube de charbon à la fin d'un prélèvement.

Résultats filtres

Filtres	Faible concentration - 33,34 µg				Forte concentration - 29,63 mg			
	N°	Quantité de D4 sur le tube (µg)	Kc	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)	N°	Quantité de D4 sur le tube (mg)	Kc	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)
T = 0 j	1	31,9		0,3	6	27,3		227,3
	2	31,1		0,3	7	26,9		223,9
	Moyenne	31,5		0,3	Moyenne	27,1		225,6
	Ecart-type	0,5		0,0	Ecart-type	0,3		2,4
	C.V. (%)	1,68%			C.V. (%)	1,07%		
T = 7 j T° = 4°C	3	8,17	25,9%	0,068	8	29,6	108,5%	246,7
	4	11,25	35,7%	0,094	9	30,2	110,6%	251,4
	5	7,43	23,6%	0,062	10	29,8	109,1%	248,1
	Moyenne	8,9	28,4%	0,075	Moyenne	29,8	109,4%	248,7
	Ecart-type	2,0	6,4%	0,0	Ecart-type	0,3	0,01	2,4
	C.V. (%)	22,65%			C.V. (%)	0,97%		
	Kc	28,4%			Kc	109,4%		
T = 28 j T° = 4°C	3	7,1	22,4%	0,059	8	30,6	112,1%	254,9
	4	9,2	29,1%	0,076	9	29,9	109,7%	249,4
	5	7,4	23,5%	0,062	10			
	Moyenne	7,9	25,0%	0,1	Moyenne	30,3	110,9%	252,1
	Ecart-type	1,1	0,04	0,0	Ecart-type	0,5	0,02	3,9
	C.V. (%)	14,31%			C.V. (%)	1,55%		
	Kc	25,0%			Kc	110,9%		

Résultats tubes

Charbon Actif	Faible concentration - 33,34 µg				Forte concentration - 29,63 mg			
	N°	Quantité de D4 sur le tube (µg)	Kc	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)	N°	Quantité de D4 sur le tube (mg)	Kc	Concentration atmosphérique équivalente - 2h à 20°C & 50%HR (mg/m3)
T = 0 j	1	33,2		0,276	6	28,6		238,6
	2	34,0		0,283	7	28,1		234,2
	Moyenne	33,6		0,280	Moyenne	28,4		236,4
	Ecart-type	0,6		0,0	Ecart-type	0,4		3,1
	C.V. (%)	1,78%			C.V. (%)		1,31%	
T = 7 j T° = 4°C	3	32,31	96,2%	0,269	8	29,1	102,5%	242,2
	4	33,06	98,4%	0,275	9	29,0	102,1%	241,4
	5	32,99	98,2%	0,275	10	28,7	101,1%	239,1
	Moyenne	32,8	97,6%	0,273	Moyenne	28,9	101,9%	240,9
	Ecart-type	0,4	0,01	0,0	Ecart-type	0,2	0,01	1,6
	C.V. (%)		1,27%		C.V. (%)		0,68%	
	Kc		97,6%	Kc		101,9%		
T = 28 j T° = 4°C	3	30,3	90,2%	0,253	8	28,2	99,3%	234,8
	4	31,6	94,1%	0,263	9	28,1	98,9%	233,9
	5	30,2	89,9%	0,252	10	28,8	101,4%	239,8
	Moyenne	30,7	91,4%	0,256	Moyenne	28,3	99,9%	236,1
	Ecart-type	0,8	0,02	0,0	Ecart-type	0,4	0,01	3,2
	C.V. (%)		2,57%		C.V. (%)		1,35%	
	Kc		91,4%	Kc		99,9%		