

::

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_113	Acide fluorhydrique et composés particulaires fluorés M-113
METROPOL_53	Anions minéraux M-53

Données de validation principales

Généralités

Les informations complémentaires suivantes sont données pour tous les anions minéraux.

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}

¹ <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20984>

Informations complémentaires

- 1- Circuit interlaboratoire - Test de comparaison de différentes techniques d'analyse
- 2- Exemples de chromatogramme obtenu
- 3- Données de validation pour tous les anions

1- 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

	2,4	7,9	1,7	5,8
5	2,3	7,9	1,7	6
	2,4	7,8	1,7	6
	3,1	9,6	2	6,1
6	3,1	9,5	2	6,2
	3	9,6	2	6,2
	3,1	8,67	1,69	5,41
7	3,32	8,93	1,74	5,65
	3,13	9,03	1,75	5,7
	2,63	8,93	1,62	5,42
8	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.

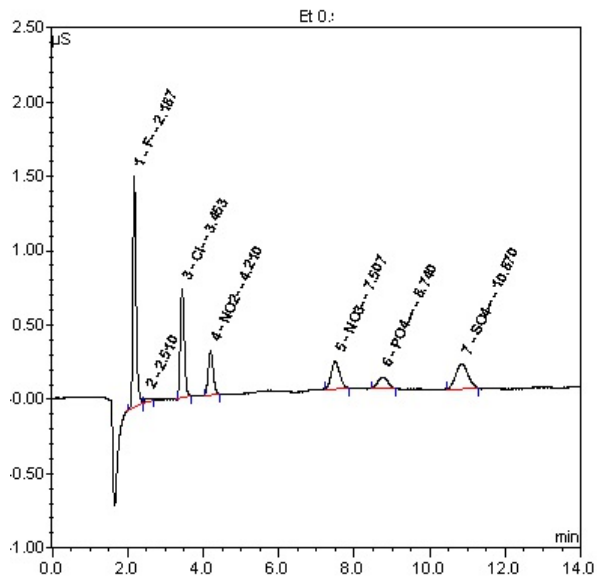
2- Exemples de chromatogramme obtenus

Conditions d'analyse

- Appareil DIONEX DX 600 - détecteur conductimétrique.
- Colonne DIONEX pour anions AS12A + précolonne AG12A.
- Suppresseur ASRS - Ultra 4 mm.
- Boucle de 25 μ L.
- Éluant : NaHCO_3 2,7 mM + Na_2CO_3 0,3 mM. Débit : 1,5 mL/min.
- Régénérant : H_2SO_4 25 mN (12,5 mM).
- Sensibilité : 30 μ S.
- Logiciel Peaknet.

Chromatogramme 1

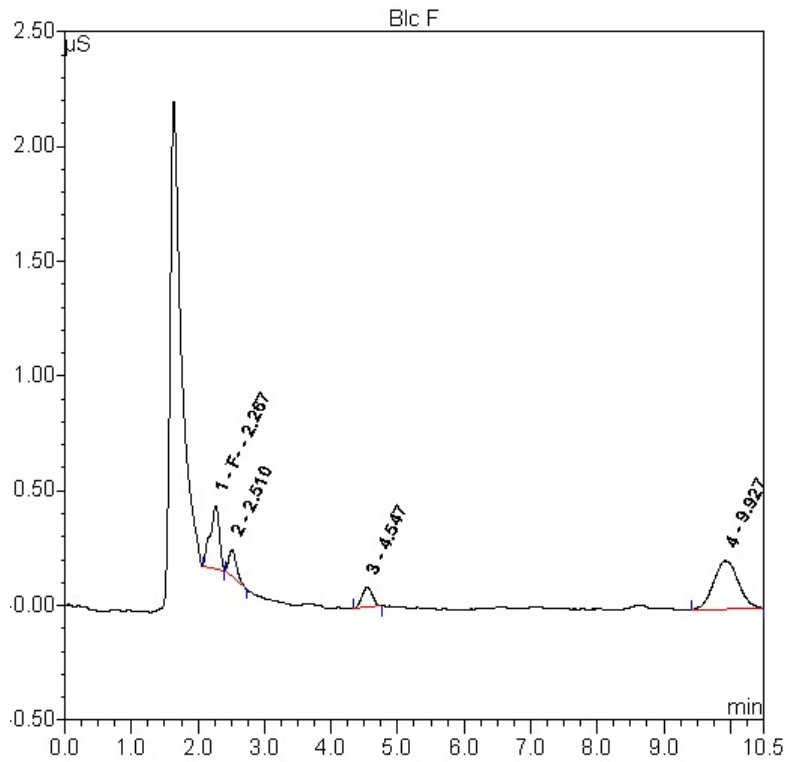
Solution de calibration avec filtre membrane dans l'eau



N°	Composé	Concentration (mg/L)	Temps de rétention (min)	Aire (μ S.min)	Hauteur (μ S)
1	F ⁻	0,52	2,19	0,153	1,555
3	Cl ⁻	0,52	3,45	0,092	0,732
4	NO ₂ ⁻	0,51	4,21	0,045	0,294
5	NO ₃ ⁻	0,52	7,51	0,047	0,183
6	PO ₄ ³⁻	0,48	8,74	0,023	0,076
7	SO ₄ ²⁻	0,51	10,87	0,063	0,168

Chromatogramme 2

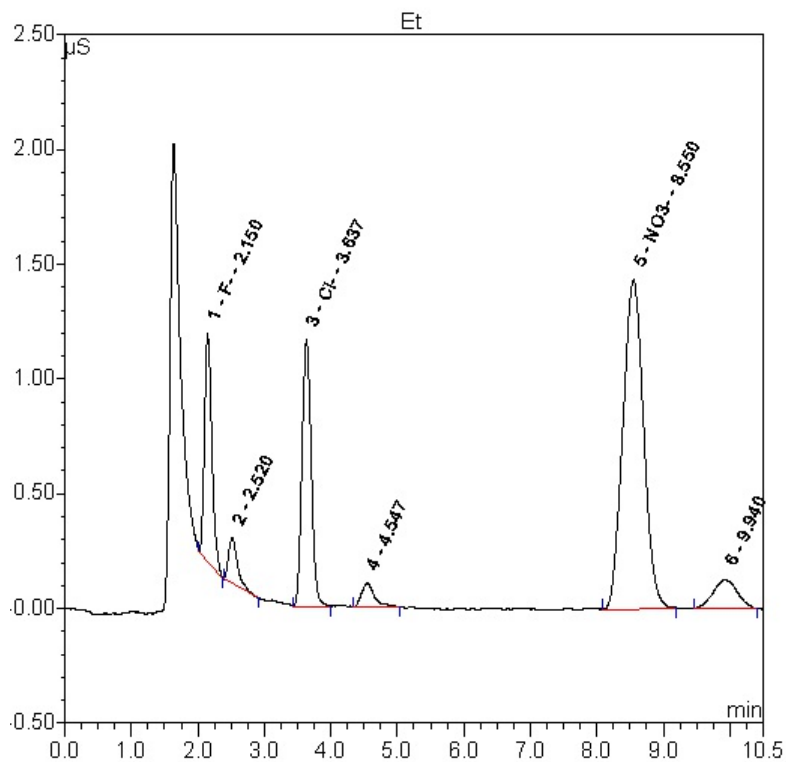
Solution de blanc de laboratoire : éluant avec filtre imprégné de Na_2CO_3



N°	Composé	Concentration (mg/L)	Temps de rétention (min)	Aire ($\mu\text{S}\cdot\text{min}$)	Hauteur (μS)
1	F-	0,1	2,27	0,044	0,272

Chromatogramme 3

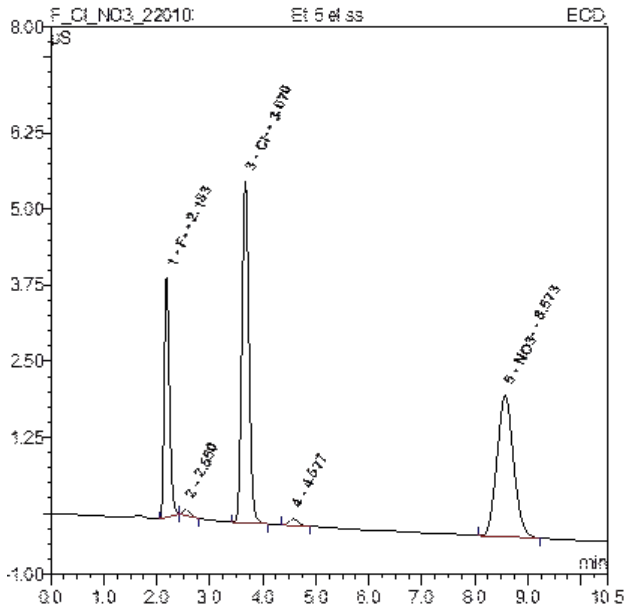
Solution étalon dans l'éluant avec filtre imprégné de Na_2CO_3



N°	Composé	Concentration (mg/L)	Temps de rétention (min)	Aire (µS.min)	Hauteur (µS)
1	F-	0,41	2,15	0,127	0,989
3	Cl-	1,03	3,64	0,187	1,161
5	NO ₃ -	4,99	8,55	0,516	1,432

Chromatogramme 4

Solution étalon à 5 mg/L dans l'éluant



N°	Composé	Concentration (mg/L)	Temps de rétention (min)	Aire (µS.min)	Hauteur (µS)
1	F-	5	2,18	0,45	3,941
3	Cl-	5	3,67	0,869	5,6
5	NO ₃ -	5	8,57	0,842	2,317

3- Données de validation

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

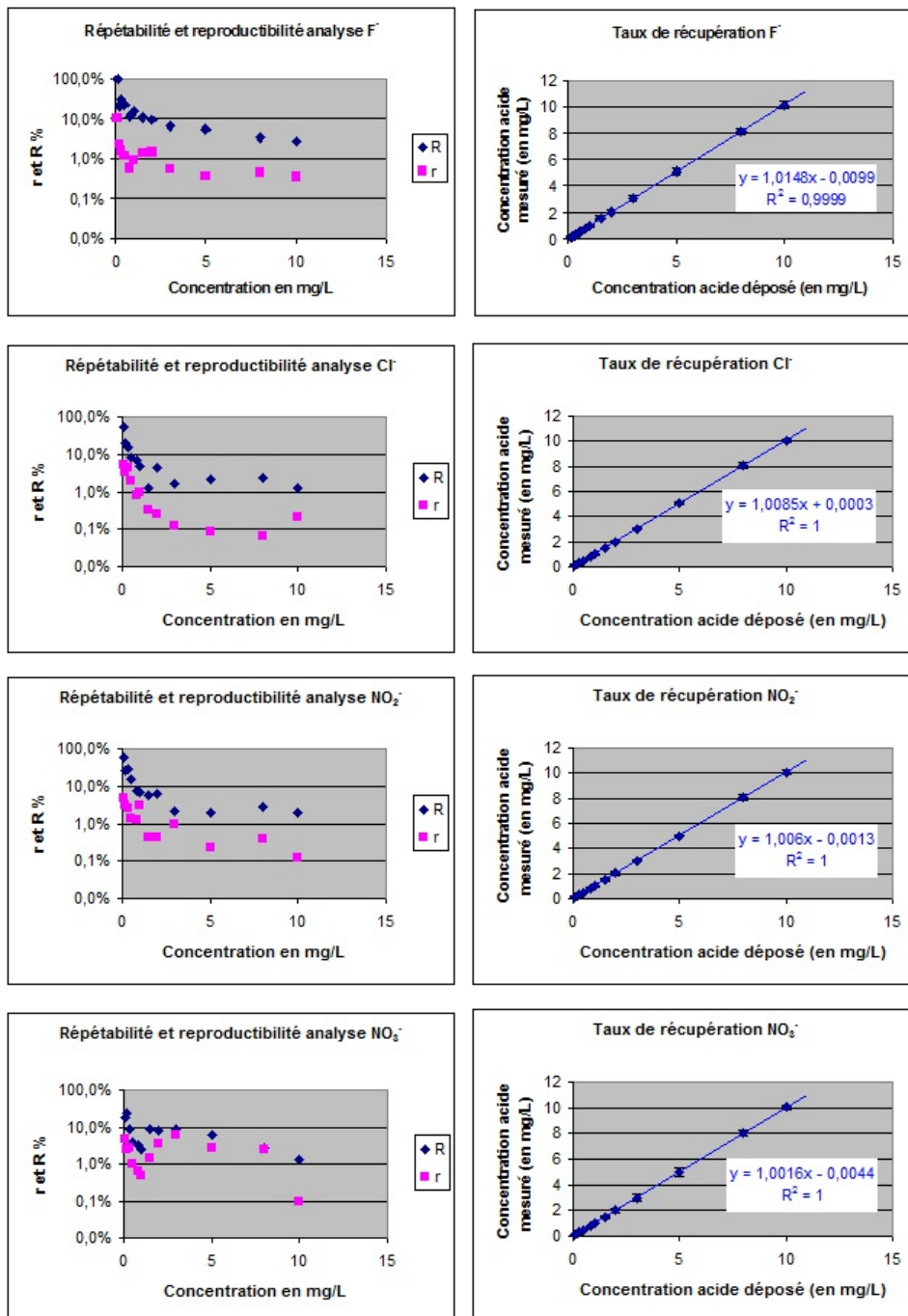
	Chromatographie ionique avec suppression		Chromatographie ionique sans suppression**		Électrophorèse capillaire	
	mg/L	mg/m ³ *	mg/L	mg/m ³	mg/L	mg/m ³
F-	0,04	0,003	0,3	0,025	0,4	0,033
Cl-	0,07	0,006	0,3	0,025	0,4	0,033
NO ₂ -	0,12	0,01	-	-	0,4	0,033
NO ₃ -	0,14	0,012	0,3	0,025	0,8	0,067
PO ₄ ³⁻	0,11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

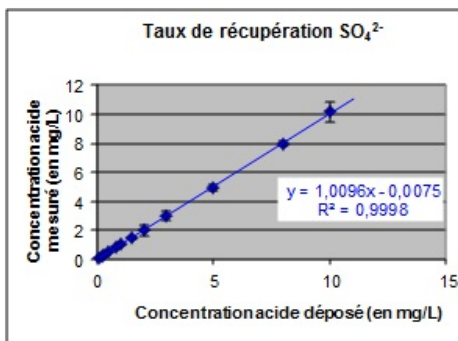
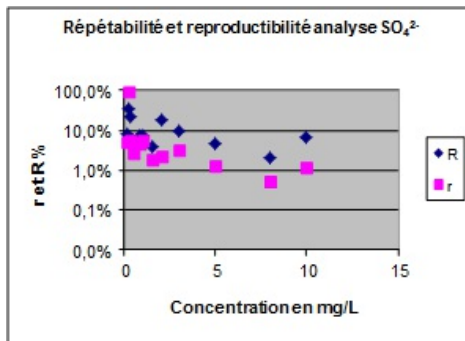
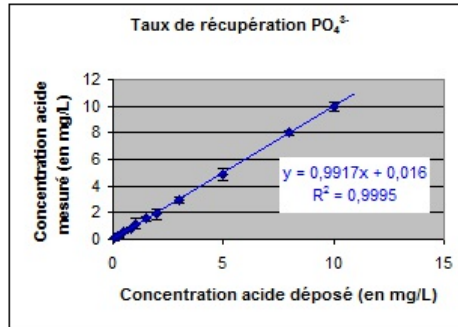
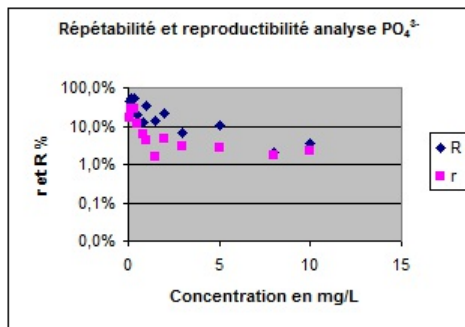
- * Concentrations calculées pour une solution de 20 mL et pour 240 L d'air prélevés.
 - ** Données obtenues avec un système différent de celui montré en exemple de chromatogramme.
- Ces limites de détection correspondent à 3 fois la concentration équivalente au bruit de fond du signal

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 $\geq 95\%$)		
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.