

## Données de validation

### Données de validation principales

#### Généralités

Substance \_\_\_\_\_ Métaux - Métalloïdes

#### 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** <sup>1</sup>

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

#### Dispositif de prélèvement :

#### Validation Méthode Analytique

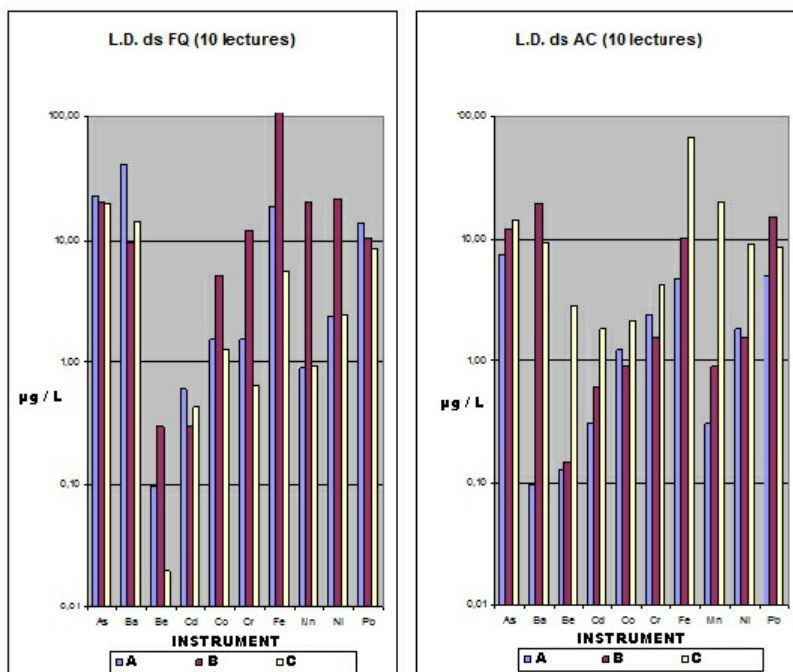
Répétabilité \_\_\_\_\_ 0%

#### Limite de détection (LD) :

##### Limites de détection et de dosage

Les limites de détection et de dosage des éléments dépendent à la fois de la technique analytique et du média filtrant analysé puisque celui-ci participe à la composition des solutions analysées.

La matrice des solutions de membranes en ester de cellulose permet d'obtenir des limites de détection instrumentales bien meilleures que lors des analyses de filtres en fibre de quartz. Les graphiques ci-dessous montrent à titre d'exemple les performances comparées obtenues sur 3 spectromètres ICP-AES distincts pour des solutions de filtres en fibre de quartz (FQ) et en ester de cellulose (AC) selon la présente méthode. Les limites de détection instrumentales court terme présentées (L.D.) sont égales à 3 fois l'écart-type (en µg/L) de 10 lectures consécutives effectuées sur une même solution à blanc (étalon zéro). Il ne s'agit pas d'une limite de détection "méthode" puisqu'il ne s'agit pas de l'analyse de 10 membranes distinctes.



Le tableau ci-dessous donne la concentration moyenne et l'écart-type (en µg/support) d'un certain nombre d'éléments obtenus par analyse de n AccuCap™ vierges (blancs) au cours de différentes séries d'analyse.

Résultats d'analyse d'AccuCap™ vierges et Limite de Détection méthode (\*)

|           | n  | Moyenne<br>( $\mu\text{g}/\text{support}$ ) | écart-type<br>( $\mu\text{g}/\text{support}$ ) | LD <sub>m</sub><br>( $\mu\text{g}/\text{support}$ ) |
|-----------|----|---|--|---|
| <b>Al</b> | 42 | 0,28  | 0,34   | 1,0   |
| <b>Ba</b> | 16 | 0,35  | 0,42   | 1,3   |
| <b>Be</b> | 16 | 0,02  | 0,00   | 0,03  |
| <b>Cd</b> | 42 | 0,02  | 0,01   | 0,03  |
| <b>Cr</b> | 42 | 0,11  | 0,14   | 0,4   |
| <b>Cu</b> | 26 | 0,08  | 0,14   | 0,4   |
| <b>Fe</b> | 34 | 0,65  | 0,78   | 2,3   |
| <b>La</b> | 16 | 0,02  | 0,01   | 0,03  |
| <b>Mn</b> | 42 | 0,03  | 0,02   | 0,1   |
| <b>Ni</b> | 42 | 0,08  | 0,11   | 0,3   |
| <b>Pb</b> | 42 | 0,10  | 0,19   | 0,6   |
| <b>Sn</b> | 16 | 1,69  | 1,64   | 4,9   |
| <b>Ti</b> | 16 | 0,14  | 0,26   | 0,8   |
| <b>Zn</b> | 25 | 0,38  | 0,35   | 1,0   |

(\*) Données obtenues sur spectromètre d'émission à plasma Varian 720 ES

#### Remarques

- Les données de validation ci-dessus sont fournies à titre indicatif et les mesures doivent être répétées pour chaque laboratoire avec l'appareillage dont il dispose, ou lors de toute modification de la procédure (réactifs, matériel, etc.).
- La bonne sensibilité d'une méthode ne doit pas conduire à utiliser des temps de prélèvements plus courts, mais ceux-ci doivent être guidés par une bonne stratégie de prélèvement.

## Informations complémentaires

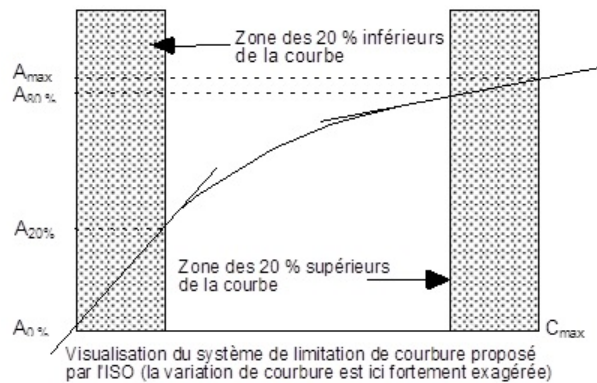
### 1- Critère de courbure

### 2- Protocole d'analyse

### 3- Eléments de choix du filtre de prélèvement

#### 1- Critère de courbure

- Préparer 10 étalons dans le milieu considéré de concentrations réparties uniformément entre  $C_{\text{max}/10}$  et  $C_{\text{max}}$ .
- En mode absorbance, faire l'auto-zéro sur  $\text{ETA}_0$  puis mesurer les 10 étalons.



On appellera critère de courbure la valeur égale à :

$$\frac{A_{\max} - A_{80\%}}{A_{20\%} - A_{0\%}}$$

avec :  $A_{0\%} : 0$

$A_{80\%}$  : absorbance de la solution dont la concentration est de 80 % de  $C_{\max}$

$A_{20\%}$  : absorbance de la solution dont la concentration est de 20 % de  $C_{\max}$

Ce critère doit être supérieur ou égal à 0,7.

Dans le cas contraire, modifier (par lecture sur la courbe) le choix de l'étalon maximal jusqu'au résultat souhaité.

Déduire de cet essai les points de la gamme, répartis régulièrement de sorte que :

$$ETA_5 = 5 \text{ } ETA_1$$

$$ETA_4 = 4 \text{ } ETA_1$$

$$ETA_3 = 3 \text{ } ETA_1$$

$$ETA_2 = 2 \text{ } ETA_1$$

Choisir un  $ETA_5$  tel que son absorbance soit supérieure ou égale à 0,2 et que  $ETA_5$  soit inférieur ou égal à  $ETA_{\max}$ .

Le critère de courbure de la gamme de travail sera donc :

$$\frac{A(ETA_5) - A(ETA_4)}{A(ETA_1) - A(ETA_0)} \geq 0,7$$

où A représente les absorbances respectives des étalons.

## 2- Protocole d'analyse

Le protocole ci-après doit guider l'analyste pour la prise en compte des problèmes de blanc filtre et de dérive éventuelle de la droite d'étalonnage. Ce protocole peut être bien entendu adapté en fonction notamment de la précision recherchée.

- Etalonner l'appareil.
- Vérifier, par dosage de l'eau déionisée, que la valeur du blanc filtre utilisé pour préparer les étalons est comprise dans l'intervalle :  $C_F \pm ts_F$  ( $t$  : coefficient de Fischer-Student),  $C_F$  (concentration moyenne de l'élément dans les filtres) et  $s_F$  (écart-type entre ces concentrations) étant déterminés selon la méthode générale de la fiche "Le calcul d'incertitude dans les méthodes de mesurage de l'exposition professionnelle". Dans le cas contraire, arrêter le dosage et vérifier les étalons, les réglages de l'appareil, et/ou si le lot de filtres ou un des réactifs est pollué. Cette étape est équivalente au dosage des éléments dans l'étalon zéro par la technique des ajouts dosés.
- Pendant l'analyse, vérifier à intervalles réguliers (tous les 5 à 10 échantillons) que la courbe d'étalonnage n'a pas dérivé. Dans ce but, doser dans un premier temps l'étalon zéro  $ETA_0$  puis l'étalon de contrôle  $ETA_{qc}$ . Si la concentration trouvée pour  $ETA_0$  et/ou pour  $ETA_{qc}$  n'est pas dans l'intervalle de confiance (IC) qui peut être : une valeur prédéfinie (par exemple 1 µg/L pour  $ETA_0$  et 5 % pour  $ETA_{qc}$ ), ou l'intervalle de confiance ( $C \pm ts$  avec  $t$  (95 %) calculé sur un minimum de 6 mesures de  $ETA_0$  et  $ETA_{qc}$  (cf. la méthode générale : "Le calcul d'incertitude dans les méthodes de mesurage de l'exposition professionnelle"). Réajuster la pente soit en utilisant un point bas et un point haut, soit en ré-étalonnant l'appareil.

La dernière étape peut être réalisée comme suit.

- Doser  $ETA_0$  (concentration attendue  $C_0 = 0$ , concentration mesurée  $C$ , intervalle de confiance  $IC_0$ ) :
  - si  $C$  est comprise dans l'intervalle  $C_0 \pm IC_0$  : poursuivre les dosages ;
  - si  $C$  est exclue de cet intervalle, après vérification de la valeur trouvée en effectuant un second dosage de la même solution, faire un auto-zéro et doser à nouveau  $ETA_0$ . Si la valeur obtenue sort toujours de l'intervalle de confiance, arrêter les dosages et vérifier les étalons, les réglages de l'appareil, le nébuliseur...
- Doser  $ETA_{qc}$  (concentration attendue  $C_{qc}$ , concentration mesurée  $C$ , intervalle de confiance  $IC_{qc}$ ) :
  - si  $C$  est comprise dans l'intervalle  $C_{qc} \pm IC_{qc}$  : poursuivre les dosages ;
  - si  $C$  est comprise dans l'intervalle  $C_{qc} \pm 2 IC_{qc}$  : après vérification de la valeur trouvée en effectuant un second dosage de la même solution, réajuster la pente de la courbe (avec un point bas et un point haut ou refaire l'étalonnage) ;
  - au-delà de l'intervalle  $C_{qc} \pm 2 IC_{qc}$  : arrêter les dosages et vérifier les étalons, les réglages de l'appareil, le nébuliseur...

## 3- Eléments de choix du filtre de prélèvement

De manière générale, les limites de détection obtenues lors de l'utilisation de membranes en ester de cellulose, seules ou incluses dans des AccuCap™ sont nettement meilleures que celles obtenues lors de l'utilisation de filtres en fibre de quartz.

Cette constatation ne doit pas faire oublier les autres paramètres à prendre en compte lors du choix du support de prélèvement :

- Si une analyse gravimétrique doit être faite simultanément à l'analyse chimique, l'emploi des AccuCap™ doit être privilégié car il permet d'approcher la mesure de la fraction inhalable pour la pesée, ce que la pesée d'un filtre en fibre de quartz ou d'une membrane en ester de cellulose ne permet pas.
- La perte de charge des membranes en ester de cellulose est nettement supérieure à celle des filtres en fibre de quartz. Ceci implique :
  - des risques plus importants de colmatage dans une atmosphère fortement empoussiérée
  - des risques plus importants de fuites à l'intérieur des cassettes, ce qui impose une vigilance accrue quant à la surveillance de ces fuites
- Il est souhaitable de placer les membranes sur un tampon de cellulose pour le prélèvement, ce qui impose l'ouverture de la cassette avant la mise en solution de la membrane et donc augmente les risques de pollution accidentelle
- Les poussières peu adhérentes présentent un risque accru de rebondissement sur les membranes, ce qui peut accroître le phénomène "parois" et augmenter le risque de pertes de matière lors de l'ouverture des cassettes

L'équivalence des différentes méthodes Métaux et Métalloïdes a été démontrée lors d'une série de prélèvements en entreprise (voir DEMANGE M., ELCABACHE J.-M. et BOULET A. Mise en solution à froid des membranes en ester de cellulose dans le cadre de l'analyse des aérosols, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 2003, Volume 48, No. 6, pp 362-371.) mais elle doit être confirmée par des essais comparatifs dans un certain nombre d'autres cas.