

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** ¹

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

Dispositif de prélèvement :

Validation Méthode Analytique

Répétabilité :

Pour déterminer la répétabilité des mesures, on a calculé l'écart-type relatif de 10 mesures d'un étalon dans la matrice fibre de quartz (1 QMA 37 mm dans 15 mL) réparties sur 3 heures d'analyse.

Ces mesures ont été effectuées au moyen d'un spectromètre ICP à visée axiale.

Répétabilité des mesures pendant 3 h d'analyse

Élément	Longueur d'onde utilisée pour l'essai (en nm)	Concentration de la solution (en mg/L)	Concentration pour 4 h à 2 L/min (en mg/m ³)	RSD (mesures sur 3 heures) (en %)
As	1 890	1,5	0,047	2,1 %
Ba	2 335	2,5	0,078	2,8 %
Be	3 131	0,1	0,0016	2,1 %
Cd	2 144	0,3	0,0078	2,1 %
Co	2 286	0,8	0,023	1,7 %
Cr	2 668	2,5	0,078	2,0 %
Fe	2 444	20,0	0,63	1,8 %
Mn	1 921	5,0	0,16	2,0 %
Ni	1 748	5,0	0,16	1,7 %
Pb	2 203	1,0	0,031	2,0 %

Répétabilité _____ 0%

Limite de détection (LD) :

Les limites de détection et de quantification des éléments dépendent à la fois de la technique analytique et du média filtrant analysé.

Le tableau ci-dessous donne les résultats de l'analyse par ICP à visée radiale de 5 filtres par lot pour 8 lots de filtres. (Ce tableau est reproduit dans la norme NF X 43-275, annexe C).

Analyse de filtres en fibre de quartz QMA 37 mm

Élément	QF (a) (moyenne) (en µg/filtre)	r (b) répétabilité intra-lot (en µg/filtre)	R (c) reproductibilité inter-lot (en µg/filtre)	LD _i (d) limite de détection instrumentale (en µg/filtre)
Al	156,2	6,3	45,3	7,4
Ba	2,9	0,8	7,6	0,7
Ca	200	8,5	68,6	29,3
Cd	-0,1	0,7	0,7	1
Co	0	0,7	0,8	1,3
Cr	0,5	0,7	1,2	1,6
Cu	0	0,6	0,8	0,7
Fe	4,4	2,6	3	0,7
Mn	-0,4	0,7	0,7	0,9
Mo	3,7	0,9	1,9	1
Ni	0,4	1,2	1,6	3,6
Pb	1,1	3,3	4,1	3,4
Sb	-0,6	2,6	2,5	3,2
Se	0,7	3,8	4,7	3,8
Ti	0,2	0,9	1	0,9
Zn	2,3	0,8	6	0,7

(a) QF = Quantité moyenne de l'élément dans un filtre vierge

(b) r = Répétabilité au sens ISO 5725 1981, prise égale à 2,83 fois l'écart-type intra-lot de filtres, donc $r = 2,83 \times s_v$

(c) R = Reproductibilité au sens ISO 5725 1981, prise égale à 2,83 fois l'écart-type inter-lots de filtres. Cette reproductibilité n'est pas prise en compte pour le calcul de la limite de détection, puisque des filtres vierges issus du même lot doivent servir de blancs de laboratoire lors des analyses

(d) LD_i = Limite de détection instrumentale (LD_i = 3 × S₀) obtenue le jour de l'analyse au moyen d'un ICP radial

De ces données on peut déduire les éléments nécessaires à la détermination des limites de détection et de quantification.

Éléments de calcul pour les limites de détection et de quantification.

Élément	1 ^{re} série d'analyses			2 ^e série d'analyses	Meilleure série
	S_V (e) (en µg/filtre)	S_0 (f) (en µg/filtre)	S_F (g) (en µg/filtre)	S_0 (h) (en µg/filtre)	S_B (i) (en µg/filtre)
Al	2,2	2,5	0		2,47
As				0,17	0,17
Ba	0,3	0,2	0,16	0,34	0,28
Be				0,0005	0,00
Ca	3,0	9,8	0		9,77
Cd	0,2	0,3	0	0,0039	0,00
Co	0,2	0,4	0	0,017	0,02
Cr	0,2	0,5	0	0,024	0,02
Cu	0,2	0,2	0		0,23
Fe	0,9	0,2	0,89	0,31	0,92
Mn	0,2	0,3	0	0,012	0,01
Mo	0,3	0,3	0		0,33
Ni	0,4	1,2	0	0,027	0,03
Pb	1,2	1,1	0,27	0,073	0,28
Sb	0,9	1,1	0		1,07
Se	1,3	1,3	0,45		1,34
Ti	0,3	0,3	0,11		0,32
Zn	0,3	0,2	0,16		0,28

(e) $S_V = r / 2,83$ cf. (b) ci-dessus

(f) S_0 = écart-type de mesures de l'étalon 0 dans la matrice fibre de quartz réparties sur environ 3 heures : analyses effectuées au moyen d'un ICP à visée radiale $LD_i / 3$

(g) $S_F = \sqrt{(S_V^2 - S_0^2)}$ (remarque : si $S_0 > S_V$, alors $S_F = 0$)

(h) S_0 = écart-type de mesures de l'étalon 0 dans la matrice fibre de quartz réparties sur environ 3 heures : analyses effectuées au moyen d'un ICP à visée axiale

(i) $S_B = \sqrt{(S_F^2 + S_0^2)}$ en prenant la plus basse des S_0 disponibles

Le tableau ci-dessous montre les limites de détection et de quantification respectivement égales à 3 et 10 fois l'écart-type du blanc de laboratoire S_B en cas d'utilisation de l'ICP pour l'analyse.

Limites de détection et de quantification par ICP pour des prélèvements théoriques de 15 minutes et de 4 h à 2 L/min et 15 mL de solution.

Élément	Limite de détection (3 x 5 β) (en mg/m ³)		Limite de quantification (10 x 5 β) (en mg/m ³)		VLEP-8h (VLCT) (en mg/m ³)
	pour 15 min à 2 L/min	pour 4 h à 2 L/min	pour 15 min à 2 L/min	pour 4 h à 2 L/min	
Al	0,25	0,015	0,82	0,05	10
As	0,017	0,001	0,06	0,004	0,200
Ba	0,029	0,002	0,10	0,006	0,5 *
Be	0,00005	0,000003	0,00018	0,00001	0,002
Ca	1,0	0,06	3,3	0,2	10
Cd	0,0004	0,00002	0,0013	0,00008	0,050 (0,050)
Co	0,0017	0,0001	0,006	0,0003	0,050 **
Cr	0,002	0,0002	0,008	0,0005	0,5
Cu	0,023	0,001	0,078	0,005	0,2 ***
Fe	0,092	0,006	0,31	0,02	10
Mn	0,001	0,0001	0,004	0,0003	1
Mo	0,033	0,002	0,11	0,007	5 *
Ni	0,003	0,0002	0,009	0,0006	1 et 0,100 *
Pb	0,028	0,002	0,095	0,006	0,100
Sb	0,11	0,007	0,36	0,028	0,500
Se	0,13	0,008	0,45	0,028	0,200 **
Ti	0,032	0,002	0,11	0,007	10
Zn	0,028	0,002	0,9	0,006	5 et 1 *

* Composés solubles

** Valeur ACGIH (pas de valeur limite en France...)

*** Fumées

Taux de récupération

- La mesure du taux de récupération analytique a été effectuée en déposant sur des filtres vierges des quantités connues de trois solutions contenant des éléments à analyser à des concentrations ayant entre elles un facteur 10 et en analysant ces filtres par ICP à visée axiale.
- Un seul filtre par concentration a été analysé.
- La concentration théorique en mg/m³ pour un prélèvement de 4 h à 2 L/min et un volume de 15 mL de solution figure également dans le tableau ci-dessous à titre d'information.
- La solution intermédiaire a été choisie pour correspondre à l'ordre de grandeur de la VLEP-8h. Les concentrations basses et hautes permettent d'avoir des idées sur ce qui se passe pour des concentrations différentes ou des durées de prélèvements beaucoup plus longues ou beaucoup plus courtes.
- Les deux lignes supplémentaires en bas du tableau donnent la moyenne et l'écart-type des taux de récupération des différents éléments considérés au niveau du dixième de la VLEP-8h, de la VLEP-8h et de 10 fois la VLEP-8h.

Taux de récupération de solutions déposées à 3 niveaux de concentration.

Élément	Point bas			Point intermédiaire			Point haut			VLEP-8h mg/m ³
	Attendu µg/filtre mg/m ³	Trouvé µg/filtre mg/m ³	Taux de récupération %	Attendu µg/filtre mg/m ³	Trouvé µg/filtre mg/m ³	Taux de récupération %	Attendu µg/filtre mg/m ³	Trouvé µg/filtre mg/m ³	Taux de récupération %	
As	2,63	2,09	80 %	26,3	25,4	97 %	263	248	95 %	
	0,005	0,004		0,055	0,053		0,55	0,52		0,200
Ba	3,75	3,67	98 %	37,5	39,4	105 %	375	369	99 %	
	0,008	0,008		0,078	0,082		0,78	0,77		0,5 *
Be	0,075	0,080	106,0 %	0,750	0,770	102,6 %	7,50	7,37	98,2 %	
	0,00016	0,00017		0,0016	0,0016		0,016	0,015		0,002
Cd	0,450	0,470	104 %	4,50	4,52	101 %	45,0	43,3	96 %	
	0,001	0,001		0,009	0,009		0,09	0,09		0,050
Co	1,20	1,22	101 %	12,0	11,9	99 %	120	115	96 %	
	0,003	0,003		0,025	0,025		0,25	0,24		0,05 **
Cr	3,75	3,72	99,1 %	37,5	38,6	103,0 %	375	366	97,5 %	
	0,008	0,008		0,078	0,080		0,78	0,76		0,500
Fe	30,0	31,4	104,7 %	300	306	101,9 %	3000	2923	97,4 %	
	0,063	0,065		0,625	0,637		6,25	6,09		10,0
Mn	7,50	7,79	103,8 %	75,0	75,4	100,5 %	750	723	96,4 %	
	0,016	0,016		0,156	0,157		1,56	1,51		1,00
Ni	7,50	7,59	101,2 %	75,0	76,6	102,2 %	750	724	96,5 %	
	0,016	0,016		0,156	0,160		1,56	1,51		1,00
Pb	1,50	1,58	105,6 %	15,0	14,9	99,3 %	150	143	95,5 %	
	0,003	0,003		0,031	0,031		0,31	0,30		0,100
Moyenne			100 %			101 %			97 %	
Écart-type			7,8 %			2,4 %			1,2 %	

* Composés solubles

** Valeur ACGIH (pas de valeur limite en France...)

Les données de validation ci-dessus sont données à titre indicatif et les mesures doivent être répétées pour chaque laboratoire avec l'appareillage dont il dispose, ou lors de tout changement du matériel.

Une 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

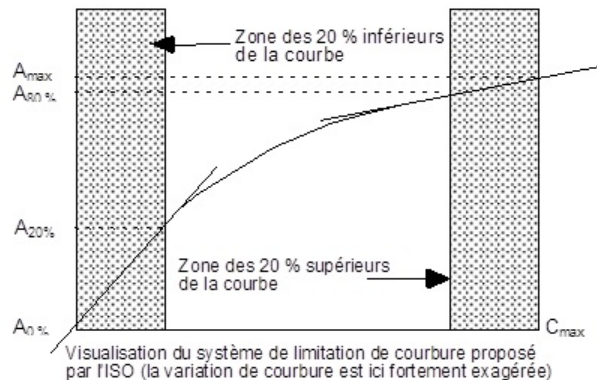
1- Critère de courbure

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 $C_{\max}/10$ et C_{\max} .
- En mode absorbance, faire l'auto-zéro sur 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 : $C_F \pm t_s F$ (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 $\mu\text{g/L}$ 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 ;

- o 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 éta₀. 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}) :
 - o si C est comprise dans l'intervalle C_{qc} ± IC_{qc} : poursuivre les dosages ;
 - o si C est comprise dans l'intervalle C_{qc} ± 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) ;
 - o au-delà de l'intervalle C_{qc} ± 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 AccuCapTM 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 AccuCapTM 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.