

;;

Données de validation

Données de validation principales

Généralités

Résultats des mesures effectuées selon les recommandations et les indications des référentiels normatifs européens et du guide de **Mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques**^{1 1} (Date des essais : février 2011 à septembre 2012).

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

Validation de méthode réalisée par génération de mercure gazeux et dosage en spectrométrie d'absorption atomique.

Des essais complémentaires ont été réalisés pour le mercure particulaire (Cf. données de validation - compléments).

Substance _____ Mercure

Existe-t-il une VLEP ? _____ oui

VLEP 8h _____ 20 µg/m³

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**.^{2 2}

²<https://www.inrs.fr/media.html?reflNRS=outil65>

Les essais sont réalisés pour répondre à la nouvelle valeur limite d'exposition professionnelle contraignante (**VLEP-8h**) pour le mercure et composés inorganiques bivalents du mercure, y compris l'oxyde de mercure et le chlorure mercurique, de **20 µg.m⁻³**.

Le domaine de validation s'étend de 0,1xVLEP à 2xVLEP, soit de 2 à 40 µg.m⁻³.

Dispositif de prélèvement :

Mesure de la perte de charge

Méthode appliquée :

Les essais ont été réalisés avec des pompes GilAir[®] LFS 113 pour le débit à 0,2 L/min et des pompes Gilair 3 pour les débits de 1 et 2 L/min.

Les mesures de perte de charge ont été effectuées sur 20 tubes.

Débit d'air	Tubes 200 mg		Tubes 500 mg	
	0,2 L/min	1 L/min	1 L/min	2 L/min
Perte de charge (kPa ± 2σ)	0,8 ± 0,2	4,0 ± 1,0	4,0 ± 1,0	7,5 ± 0,8

Conclusion : Pour les tubes de 500 mg à 2 L/min, malgré une perte de charge inférieure à 10kPa (norme EN 1076), le débit ne reste pas stable. Il est donc recommandé de travailler à un débit de 1 L/min pour ces tubes.

Débit 1 _____ 1 L/min

Perte de charge _____ 4 KPa

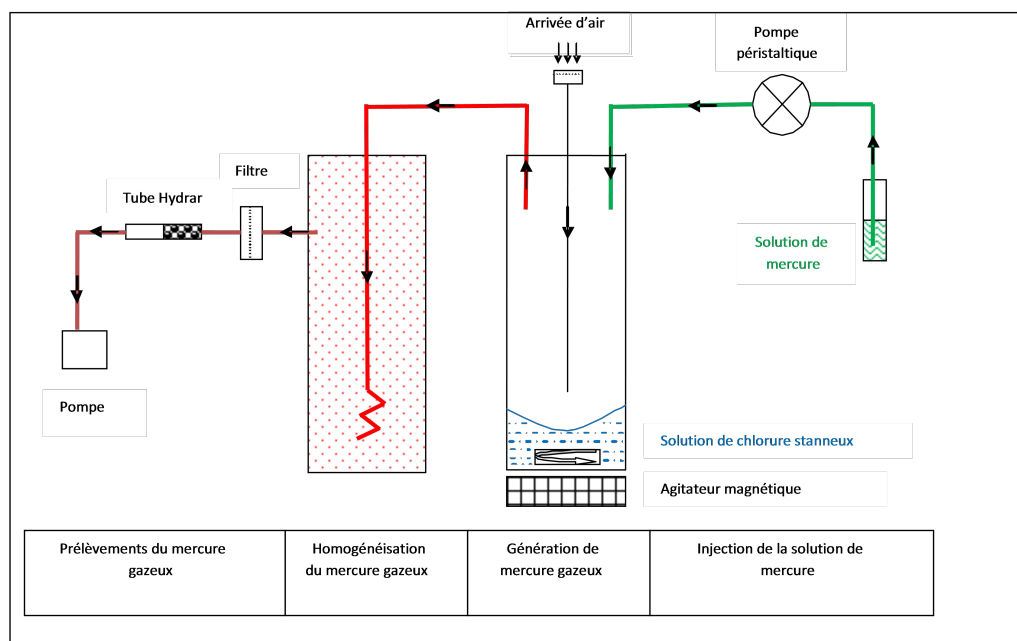
Débit 2 _____ 2 L/min

Perte de charge 2 _____ 7,5 KPa

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

Schéma de génération du mercure gazeux :



La solution de mercure (en vert sur le schéma) est envoyée dans une chambre de réaction contenant le chlorure stanneux (en bleu sur le schéma). Le mercure gazeux formé est aspiré dans une chambre d'homogénéisation (en rouge sur le schéma). La chambre de réaction est dotée de 5 orifices sur lesquels sont connectés les tubes Hydrar[®] eux-mêmes reliés à 5 pompes de prélèvement. Les tubes contenant 500 mg d'Hydrar[®] ont été testés derrière une cassette 37 mm équipée d'un filtre en fibre de quartz.

Dispositif de prélèvement

Tube Hydrar[®] 200 mg ou tube Hydrar[®] 500 mg + cassette Millipore diamètre 37 mm équipée d'un filtre en fibre de quartz (Whatman-QMA).

Solubilisation

Le mercure est mis en solution dans un mélange contenant 2 mL HNO₃ + 2 mL HCl. Les solutions sont jaugées à 25 mL avec de l'eau ultra pure avant dosage.

Conditions analytiques

- Les analyses sont réalisées par absorption atomique sans flamme par génération de vapeur froide (SAA Varian 280Z – kit Varian VGA90).
- Etalonnage externe.

Préparation des étalons

Les solutions étalon sont préparées à partir d'une ou deux solution(s) mère(s) à 1 g/L. Si l'on souhaite utiliser une ou des dilution(s) intermédiaire(s), préparer plusieurs solutions indépendantes, de façon à pouvoir repérer une éventuelle erreur de dilution.

Se référer au paragraphe étalonnage de la méthode.

Répétabilité :

Les **rendements** obtenus pour les dispositifs de prélèvement dopés sont supérieurs à **90 %** et la **répétabilité** de la méthode pour les supports de collecte dopés est inférieure à **10 %** (Voir taux de récupération).

Répétabilité _____ < 10%

Limite de détection (LD) :

	Tubes Hydrar [®] 200 mg	Tubes Hydrar [®] 500 mg	Cassette Ø 37 mm
LD _m (ng Hg/tube)	1,57	1,88	3

La limite de détection de la méthode (LD_m) est déterminée par LD_m = 3 écart-type de 10 blancs de laboratoire.

Limite de détection (LD) _____ 1,88 ng

Limite de quantification (LQa) :

	Tubes Hydrar [®] 200 mg	Tubes Hydrar [®] 500 mg	Cassette Ø 37 mm
LQ _m (ng Hg/tube)	5,23	6,28	10
LQ _m dans l'air (µg/m ³) (Prélèvement de 8h)	0,0545 (0,2 L/min)	0,0131 (1 L/min)	0,0208 (1 L/min)

La limite de quantification de la méthode (LQ_m) est déterminée par LQ_m = 10 écart-type de 10 blancs de laboratoire.

Réponse analytique - linéarité :

La linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à 10 ng/mL. Les gammes d'étalonnage sont réalisées de 0,25 à 1 ng/mL pour les faibles concentrations et de 0,5 à 10 ng/mL pour les plus fortes.

Taux de récupération

Tube 200 mg :

Quantité de Hg générée par tube (ng)	Concentration massique équivalente pour 96 L de Hg (µg/m ³)	Fraction de VLEP	n	R moyen Hg (%)	CV Hg (%)
12	0,1	0,006	3	104,5 %	8,0 %
240	2,5	0,13	4	96,6 %	6,8 %
3840	40,0	2	6	92,8 %	7,1 %

Tube 500 mg + cassette :

Quantité de Hg générée par tube (ng)	Concentration massique équivalente pour 480 L de Hg (µg/m ³)	Fraction de VLEP	n	R moyen Hg (%)	CV Hg (%)
60	0,1	0,006	3	101,7 %	2,4 %
1200	2,5	0,13	3	98,9 %	1,6 %
19200	40,0	2	2	94,2 %	1,1 %

Remarque : De 0,7 à 1,7 % de Hg peut être retrouvée sur la cassette associée au tube de 500 mg.

Conclusion : Les résultats obtenus pour les dispositifs de prélèvement dopés répondent aux exigences du guide de Mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques avec R_{moyen} > 90 % et CV < 10 %.

Essai de claquage

Essai de claquage :

Deux tubes sont placés en série. La quantité de mercure captée sur le deuxième tube est rapportée à la quantité de mercure générée.

Tube 200 mg :

Quantité de Hg générée par tube (µg)	Concentration pour 8h de prélèvement (96 L) (µg/m ³)	Fraction de VLEP	R _{t1} sur tube amont (%)	R _{t2} sur tube aval (%)
3,84	40	2	101,96	0,06
7,68	80	4	100,95	0,41
15,36	160	8	100,71	0,03
23,04	240	12	99,21	0,05

Tube 500 mg + cassette Millipore :

Quantité de Hg générée par tube (µg)	Concentration pour 8h de prélèvement (480 L) (µg/m ³)	Fraction de VLEP	R _{k7} sur cassette Millipore en %	R _{t1} sur tube amont (%)	R _{t2} sur tube aval (%)
19,2	40,00	2	0,01	94,03	1,36
38,4	80,00	4	0,03	96,52	1,27
57,6	120,00	6	0,01	95,92	2,92
76,8	160,00	8	0,01	98,69	1,72
154	320,83	16	0,00	96,00	1,38

Conclusion : La quantité retrouvée sur le tube aval est inférieure à 5 %. Il n'y a donc pas de claquage du tube pour des quantités de mercure au moins équivalentes à 12 fois la VLEP-8h.

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Les essais de conservations sont réalisés sur 3 semaines à 22°C.

Les rendements obtenus à J+21 (tubes 200 mg) et J+22 (tubes 50 mg + cassettes) sont résumés dans les tableaux suivants, J représentant le jour de la génération de mercure.

Tube 200 mg

Quantité de Hg générée par tube (ng)	Concentration massique équivalente pour 96 L de Hg (µg/m ³)	Fraction de VLEP	R _{c-J+21}
12	0,1	0,006	92 %
240	2,5	0,13	97 %
3840	40,0	2	95 %

Essais complémentaires pour 12 ng de mercure par tube, prélevé à 22°C

Quantité de Hg générée par tube (ng)	Temps (jours)	R _{c-J+i}
12	3	93 %
	7	95 %
	10	99 %
	21	92 %

Tube 500 mg + cassette Millipore

Quantité de Hg générée par tube (ng)	Concentration massique équivalente pour 480 L de Hg (µg/m ³)	Fraction de VLEP	R _{c-J+22}
60	0,1	0,006	108 %
1200	2,5	0,13	98 %
19200	40,0	2	95 %

Essais complémentaires pour 60 ng de mercure par tube, prélevé à 22°C

Quantité de Hg générée par tube (ng)	Temps (jours)	R _{c-J+i}
60	4	103 %
	6	95 %
	11	114 %
	22	108 %

Conclusion : Il n'y a pas de perte significative de Hg après 3 semaines de conservation. Toutefois, pour les très faibles concentrations, il est préférable de doser les tubes dans les 10 jours suivant le prélèvement (R_{moyen} = 92 %).

Temps de conservation

Temps 1 _____ 10 jour(s)(s) à 22 °C

Calcul d'incertitude

Performances de la méthode par rapport aux exigences de la norme NF EN 482.

Rappel : VLEP-8h = 20 µg.m⁻³

Paramètre	Objectif	Résultat*		
Non ambiguïté	1 seule concentration			
Sélectivité	Interférences	Non étudié		
Temps de pondération	durée de prélèvement ≤ tps de référence VLEP			
Étendue de mesurage	0,1-2 VLEP-8h	0,01 - 2 VLEP	0,01 - 2 VLEP	
Conditions environnementales	T, HR, P	Influence T° - Influence P et HR non étudiée		
Dispositif de prélèvement		Tube 200 mg 0,2 L/min	Tube 500 mg 1 L/min	cassette 1 L/min
Perte de charge (ΔP)	ΔP ≤ 10kPa (type A)	1	4	nd
Identification échantillons				
Marquage des dispositifs				
Instructions d'utilisation				
Prélèvement				
Volume prélevé	< 1/3 volume claquage	12 VLEP / 8h	16 VLEP / 8h	16 VLEP / 8h
		99 %	96 %	0 %
Conservation du dispositif à 22°C	écart récupération (t ₀ - t) < 10 %	8 %	8 %	
Analyse				
LQ analytique (LQ _a)	m _{LQ} < 0,1.LV.q.t (VLEP-8h) 192 ng pour 200 mg 960 ng pour 500 mg	5,23 ng	6,28 ng	9,97 ng
Rendement de récupération analytique	R ≥ 75 %	92,8 - 104,5 %	94,2 - 101,7 %	98,4 - 105,7 %
	CV ≤ 10 %	6,8 - 8 %	1,1 - 2,4 %	0,8 - 4,3 %
Valeur du blanc	m _B < 0,1 m _{LQ} 19,2 ng pour 200 mg 96,0 ng pour 500 mg	0,19 ng	2,71 ng	9,32 ng
Incertitude élargie**	50 % (0,1 - < 0,5 VLEP)	25,4 %		28,8 %
	30 % (0,5 - 2 VLEP)			

Conclusion : La méthode est donc conforme aux exigences des référentiels normatifs, y compris l'incertitude élargie de la méthode en accord avec les exigences de la norme NF EN 482.

Performances de la méthode par rapport aux exigences des normes NF EN 1076 et NF EN 13890.

Rappel : VLEP-8h = 20 µg/m³

EN 1076:2010 - ANNEXE B
Tube Hydrar[®] 200 mg 0,01 - 2 VLEP-8h

Contribution à l'incertitude	Incertitude (%)		Remarques
	aléatoire	non aléatoire	
Volume d'air prélevé			
Mesure du débit, u_{fr} - débitmètre à lame de savon (0 à 0,25 L/min)	0,4 %		EN 482:2012, Tableau B.1
Étalonnage du débit, u_{fc} - débitmètre à lame de savon (0 à 0,25 L/min)		0,4 %	EN 482:2012, Tableau B.1
Stabilité du débit de pompe, u_{pfs}		2,9 %	EN 482:2012
Durée du prélèvement, u_{ts} - 480 min.		0,1 %	EN482:2012 B.2.1.4
Efficacité du prélèvement, u_{se}		0,0 %	Pour une quantité Hg équivalente à 12 VLEP, $R_a > 99\%$ Volume de prélèvement recommandé < 2/3 du volume de claquage
Conservation et transport, u_{st}			
Conservation 21 jours à 22°C (aucune perte pendant le stockage)		4,6 %	EN1076:2010 B 4 - Différence max de R_a après conservation de 21 jours à 22°C pour 12 ng de Hg sur tubes 200 mg = 8 %
Conservation 10 jours à t_{amb} (aucune perte pendant le stockage)		0,4 %	EN1076:2010 B 4 - Différence max de R_a après conservation de 10 j à 22°C pour 12 ng de Hg sur tubes 200 mg = 1 %
Transport, les exigences de l'EN 13205 et l'ISO 15767 pour des pertes inférieures à 5 % sont satisfaites		0,0 %	EN1076:2010 B 4
	$u_{s,r}$	0,4 %	
	$u_{s,nr}$		5,5 %
	u_s	5,5 %	
Rendement de récupération de la méthode			
Rendement de récupération analytique			
— B_a		98,0 %	
— $K_{v,ra}$		6,08 %	
— u_{ks}		5,0 %	
Biais analytique, u_{ab}			
— (B_a/k)		1,0 %	
— $(K_{v,ra}/h)$	3,0 %		
— u_{ks}		5,0 %	Estimé égal à 5 %
Effet de l'humidité relative, u_h		0,0 %	Non déterminé

Effet de la température, u_T		3,7 %	Biais à 2 VLEP
Variabilité de la méthode			
Fidélité de la méthode, u_{mp}	8,7 %		Calculée à partir de l'essai de reproductibilité
Solutions d'étalonnage, u_{cc}		1,3 %	Estimées à partir d'autres sources
Fonction d'étalonnage	2,0 %		
Dilution des solutions d'échantillon	0,6 %		Pipette 1 % et flacon 0.2 %
Dérive de la réponse de l'appareillage, u_{dr}		0,0 %	Correction dérive
Fidélité analytique	0,0 %		Incluse dans les échantillons similaires
$u_{a,r}$	9,5 %		
$u_{a,nr}$		6,4 %	
u_a		11,4 %	
Incertitude type composée u_c			
$u_{C,r} = \sqrt{(u_{a,r}^2 + u_{s,r}^2)}$	9,5 %		
$u_{C,nr} = \sqrt{(u_{a,nr}^2 + u_{s,nr}^2)}$		8,5 %	
$u_C = \sqrt{(u_{C,r}^2 + u_{C,nr}^2)}$		12,7 %	
Incertitude élargie U			
$U = 2 \times u_C$		25,4 %	

EN 1076:2010 (ANNEXE B) et EN 13890:2009 (ANNEXE B)
Tube Hydrar[®] 500 mg 0,01 - 2 VLEP

Contribution à l'incertitude	Incertitude (%)		Remarques
	aléatoire	non aléatoire	
Volume d'air prélevé			
Mesure du débit, u_{fr} - débitmètre à lame de savon (0,2 à 6 L/min)	0,10 %		EN 482:2012, Tableau B.1
Étalonnage du débit, u_{fc} - débitmètre à lame de savon (0,2 à 6 L/min)		0,12 %	EN 482:2012, Tableau B.1
Stabilité du débit de pompe, u_{pfs}		2,9 %	EN 482:2012
Durée du prélèvement, u_{ts} - 480 min.		0,1 %	EN482:2012 B.2.1.4
Efficacité du prélèvement, u_{se}			
		0,5 %	EN13890:2009 B 3.4.1 fraction inhalable

Étalonnage du système d'essai du dispositif de prélèvement			
Estimation de la concentration prélevée	4,0 %		EN13890:2009 B 3.4.1 fraction inhalable
Écart par rapport à la convention d'échantillonnage		7,5 %	EN13890:2009 B 3.4.1 fraction inhalable
Efficacité du prélèvement, $u_{se,v}$ pour la phase vapeur		0,0 %	Pour une quantité Hg équivalente à 16 VLEP, $R_a = 96 \%$ Volume de prélèvement recommandé < 2/3 du volume de claquage
Conservation et transport, u_{st}			
Conservation 21 jours à 22°C (aucune perte pendant le stockage)		4,4 %	EN1076:2010 B 4 - Différence max de Rsi après conservation de 21 jours à 22°C pour 60 ng de Hg sur tubes 500 mg = 8 %
Transport, les exigences de l'EN 13205 et l'ISO 15767 pour des pertes inférieures à 5 % sont satisfaites		2,9 %	EN13890:2009 B 4.2 (fraction inhalable)
	$u_{s,r}$	4,0 %	
	$u_{s,nr}$	9,6 %	
	u_s	10,4 %	
Rendement de récupération de la méthode pour les vapeurs			
Rendement de récupération analytique			
	$-B_a$	98,2 %	
	$-K_{v,ra}$	3,9 %	
	$-u_{ks}$	5,0 %	
Biais analytique, u_{ab}			
	$-(B_a/k)$	0,9 %	
	$-(K_{v,ra}/\sqrt{n})$	2,4 %	
	$-u_{ks}$	5,0 %	Estimé égal à 5 %
	Effet de l'humidité relative, u_h	0,0 %	Non déterminé
	Effet de la température, u_T	0,1 %	Biais à 2 VLEP
Rendement de récupération de la méthode pour les particules			
Rendement de récupération analytique			
	$-B_a$	101,9 %	
	$-K_{v,ra}$	2,7 %	
	$-u_{ks}$	5,0 %	
Biais analytique, u_{ab}			

$-(B_{a/k})$		-0,9 %	
$-(K_{v,ra}/\sqrt{n})$	1,9 %		
$-u_{ks}$		5,0 %	Estimé égal à 5 %
Effet de l'humidité relative, u_h		0,0 %	Non déterminé
Effet de la température, u_T		0,0 %	Non déterminé
Variabilité de la méthode pour les vapeurs			
Fidélité de la méthode, u_{mp}	4,1 %		Calculée à partir de l'essai de reproductibilité
Solutions d'étalonnage, u_{cc}		1,3 %	Estimées à partir d'autres sources
Fonction d'étalonnage	2,0 %		
Dilution des solutions d'échantillon	0,6 %		Pipette 1 % et flacon 0.2 %
Dérive de la réponse de l'appareillage, u_{dr}		0,0 %	Correction dérive
Fidélité analytique	0,0 %		Incluse dans les échantillons similaires
Variabilité de la méthode pour les particules			
Fidélité de la méthode, u_{mp}	3,1 %		Calculée à partir de l'essai de reproductibilité
Solutions d'étalonnage, u_{cc}		1,3 %	Estimées à partir d'autres sources
Fonction d'étalonnage	2,0 %		
Dilution des solutions d'échantillon	0,6 %		Pipette 1 % et flacon 0.2 %
Dérive de la réponse de l'appareillage, u_{dr}		0,0 %	Correction dérive
Fidélité analytique	0,0 %		Incluse dans les échantillons similaires
$u_{a,r}$	6,7 %		
$u_{a,nr}$		7,4 %	
u_a		10,0 %	
Incertitude type composée u_c			
$u_{c,r} = \sqrt{(u_{a,r}^2 + u_{s,r}^2)}$	7,8 %		
$u_{c,nr} = \sqrt{(u_{a,nr}^2 + u_{s,nr}^2)}$		12,1 %	
$u_c = \sqrt{(u_{c,r}^2 + u_{c,nr}^2)}$		14,4 %	
Incertitude élargie U			
$U = 2 \times u_c$		28,8 %	

Informations complémentaires

- 1 - Effet de la température pendant le prélèvement
- 2 - Mercure solide prélevé sur les cassettes placées en amont

1- Effet de la température pendant le prélèvement

La température de la chambre de génération est réglée à l'aide d'un bain thermostatique pour travailler soit à 10, soit à 40°C. La température est contrôlée par insertion d'un thermomètre dans l'enceinte.

Photo du montage utilisé :



Les mises en solution et les dosages sont réalisés à J+1.

	Quantité de Hg générée par tube (ng)	Rendement pour $\theta=10^{\circ}\text{C}$	Rendement pour $\theta=40^{\circ}\text{C}$
Tube 200 mg Débit 0,2 L/min	12 ng	98 %	115 %
	240 ng	96 %	103 %
	3,84 μg	97 %	104 %
Tube 500 mg Débit 1 L/min	60 ng	101 %	118 %
	1,2 μg	106 %	107 %
	19,2 μg	107 %	108 %

Conclusion : Il n'y a pas d'influence de la température lors du prélèvement sur les capacités de piégeage du dispositif.

2 - Mercure solide prélevé sur les cassettes placées en amont

Des essais complémentaires ont été réalisés par dépôt de deux sels de mercure, HgCl_2 et HgO sur des filtres en fibre de quartz. Les sels utilisés ne permettant pas le dépôt de particules aux concentrations désirées directement sur le filtre, c'est une méthode de reconstitution de la matrice qui a permis la réalisation de ces essais.

La méthodologie utilisée est décrite ci-dessous :

1 - Préparation des solutions pour le dosage

Une solution mère A est préparée dans un tube graduée, par dissolution d'une masse de sel de mercure pesée précisément, dans 2 mL d' HNO_3 + 2 mL HCl . La solution obtenue est jaugée à 40 mL avec de l'eau.

Une aliquote de solution A est placée dans un second tube dans lequel sont ajoutés 2 mL d'HNO₃ + 2 mL HCl. La solution A' obtenue est jaugée à 40 mL avec de l'eau. Cette solution de travail est ensuite diluée pour obtenir des solutions filles permettant de réaliser des dépôts de 60 ng, 1200 ng et 19,2 µg de mercure par filtre.

2 - Préparation des échantillons

Dans chaque cassette de prélèvement munie d'un filtre en fibres de quartz, est déposé un volume de solution fille préalablement déterminé. Après ajout de 2 mL d'HNO₃ + 2 mL HCl, l'échantillon est laissé à reposer 1 heure.

La solution obtenue est ensuite filtrée dans un tube gradué. Après rinçage de la cassette de prélèvement la solution est jaugée à 45 mL avec de l'eau.

Ces essais sont effectués sur 7 échantillons par type de sel et par concentration.

3 - Résumé des résultats

Dépôt de HgO

Quantité de Hg déposée par tube (ng)	Concentration massique équivalente de Hg pour 480 L d'air (µg/m ³)	Fraction de VLEP	n	R	CV
60	0,12	0,006	7	105,7 %	2,9 %
1194	2,49	0,12	7	103,1 %	4,3 %
19111	39,81	1,99	7	101,1 %	1,2 %

Dépôt de HgCl₂

Quantité de Hg déposée par tube (ng)	Concentration massique équivalente de Hg pour 480 L d'air (µg/m ³)	Fraction de VLEP	n	R	CV
61	0,13	0,006	7	104,2 %	2,1 %
1214	2,53	0,13	7	98,6 %	1,3 %
19202	40,00	2,00	7	98,4 %	0,8 %

Conclusion : Les rendements obtenus et leurs coefficients de variation sont conformes aux exigences définies pour les métaux et métalloïdes.