

Données de validation

Données de validation principales

Généralités

Ces données de validations sont valables pour toutes les nitrosamines. Elles proviennent d'essais réalisés pour un mélange des 7 nitrosamines étudiées..

Substance _____ N-Nitrosodiméthylamine

Choix du domaine de validation :

Il n'existe pas de valeur limite d'exposition en France. Par contre, trois valeurs allemandes établies en 2007 par la TRGS (Réglementation technique relative aux substances dangereuses) peuvent servir de guide aux mesures préventives et métrologiques. Ces valeurs, définies en fonction du secteur d'activité, sont à comparer à la somme des nitrosamines pour lesquelles la présente méthode a été validée :

- 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'usinage des métaux, l'application de produits anti-corrosion, les fonderies,
- 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la vulcanisation des pneumatiques,
- 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le reste de l'industrie du caoutchouc (mélangeage, vulcanisation, stockage...),
- 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le filage du polyacrylate à partir du diméthylformamide (DMF),
- 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les secteurs producteurs ou utilisateurs d'amines de l'industrie chimique,
- 0,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le reste de l'industrie chimique,
- 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'industrie du tannage et du cuir.

Dispositif de prélèvement :

Conditions analytiques

1 injecteur :

SPLIT/SPLITLESS

Commentaires :

Débit de fuite 2,5 mL/min

2 colonnes :

Longueur _____ 2,5 m

Diamètre _____ 0,53 mm

Commentaires :

Précolonne

Colonne _____ ■ POLAIRE

Nature phase _____ ■ Poly Ethylène Glycol

Longueur _____ 30 m

Diamètre _____ 0,53 mm

Epaisseur de film _____ 0,5 µm

Programme de température _____ oui

Commentaires _____

Ti °C	Tf °C	rampe °C/min	durée min
75			0,30
75	112	35	
112	160	15	
	160		2

1 détecteur :

TEA (THERMO ENERGY ANALYSER)

Température _____ 270 °C

Recommandations particulières :

- Température de l'interface 270°C
- Température du four 460°C
- Débit de l'oxygène du générateur d'ozone : 8mL/min
- Refroidissement du photomultiplicateur environ -14°C

Validation Méthode Analytique

Stratégie d'extraction et désorption pour les mélanges :

Volume optimal de solvant pour la désorption. 1,5 mL de solvant suffisent pour désorber la totalité de la nitrosamine retenue sur le Florisil ®

	Volume de désorption	NDMA µg/support	NMEA µg/support	NDEA µg/support	NDPA µg/support	NDBA µg/support	NPip µg/support	NPvr µg/support	NMor µg/support
Echantillon A									
1 ^{ère} désorption	1,40 ml	3,67 98,4 %	3,68 98,6 %	3,61 98,7 %	3,58 98,7 %	3,28 98,4 %	3,45 98,7 %	3,34 98,1 %	3,26 98,3 %
2 ^{ème} désorption	1,01 ml	0,05 1,4 %	0,05 1,4 %	0,05 1,3 %	0,05 1,3 %	0,05 1,7 %	0,04 1,3 %	0,06 1,7 %	0,06 1,7 %
3 ^{ème} désorption	0,73 ml	0,01 0,2 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,01 0,2 %	0,00 0,0 %
Echantillon B									
1 ^{ère} désorption	1,47 ml	2,82 98,2 %	2,80 98,2 %	2,79 98,1 %	2,82 98,0 %	2,64 98,5 %	2,75 98,1 %	2,62 97,8 %	2,56 97,9 %
2 ^{ème} désorption	0,95 ml	0,04 1,4 %	0,04 1,4 %	0,04 1,5 %	0,04 1,6 %	0,04 1,6 %	0,05 1,7 %	0,05 1,8 %	0,04 1,7 %
3 ^{ème} désorption	0,72 ml	0,01 0,3 %	0,01 0,4 %	0,01 0,5 %	0,01 0,5 %	0,00 0,0 %	0,01 0,3 %	0,01 0,5 %	0,01 0,4 %
Echantillon C									
1 ^{ère} désorption	1,52 ml	2,46 99,4 %	2,45 100 %	2,44 100 %	2,34 100 %	2,15 100 %	2,27 100 %	2,22 99,4 %	2,12 99,2 %
2 ^{ème} désorption	0,95 ml	0,01 0,6 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,01 0,6 %	0,02 0,8 %
3 ^{ème} désorption	0,66 ml	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %

Réponse analytique - linéarité :

La linéarité du détecteur TEA est vérifiée de 0,025 à 25 µg/m³ pour 1 m³ d'air prélevé (2 L/min 8h)

Taux de récupération

Dopage par une quantité connue de nitrosamine à l'état gazeux, 40 L prélevés, 30 % HR. Percolation à l'acétone.

K _T	NDMA	NMEA	NDEA	NDPA	NDBA	NPip	NPvr	NMor
1,25 µg/m ³	101,4 % 99,0 % 97,0 %	97,3 % 99,1 % 93,0 %	97,1 % 96,5 % 95,7 %	99,4 % 95,6 % 98,4 %	98,6 % 98,3 % 97,9 %	98,9 % 97,5 % 97,8 %	93,1 % 96,7 % 91,8 %	93,1 % 90,9 % 88,7 %
	2,2	3,1	1,5	1,1	1,3	3,0	2,8	3,7
2,5 µg/m ³	96,8 % 98,4 % 99,8 %	95,4 % 98,3 % 97,4 %	96,8 % 96,8 % 98,2 %	93,2 % 97,8 % 96,1 %	92,2 % 94,8 % 94,2 %	94,1 % 91,7 % 97,6 %	88,7 % 95,0 % 90,9 %	86,7 % 88,0 % 89,4 %
	1,5	1,1	0,9	1,5	2,8	2,3	3,2	1,7
6 µg/m ³	90,0 % 93,2 % 94,9 %	88,7 % 92,7 % 92,3 %	89,7 % 92,1 % 92,3 %	89,5 % 91,1 % 91,2 %	88,1 % 89,2 % 89,2 %	87,4 % 89,9 % 90,9 %	84,6 % 90,5 % 86,3 %	81,7 % 86,2 % 87,1 %
	2,5	3,4	3,0	1,7	2,2	2,9	1,6	3,2
10 µg/m ³	103,5 % 99,0 % 101,2 %	103,0 % 101,2 % 98,0 %	101,2 % 100,2 % 97,7 %	97,8 % 99,4 % 96,5 %	91,4 % 95,8 % 91,3 %	96,3 % 89,8 % 91,3 %	93,9 % 94,8 % 91,8 %	91,4 % 92,2 % 89,5 %
	2,3	2,5	1,8	2,4	2,6	2,3	1,5	2,3
Moyenne	97,8 %	96,4 %	96,4 %	95,0 %	92,2 %	94,2 %	89,3 %	87,8 %
Écart-type	3,8	3,8	3,2	3,1	3,8	3,3	3,2	2,9

Essai de claquage

Essai de claquage :

Même dans les conditions extrêmes (concentrations jusqu'à 10 fois la TRK de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, volume prélevé supérieur à 300 L), les conditions de claquage du dispositif de prélèvement ne sont pas atteintes :

3 dispositifs de prélèvement dopés 6 fois consécutivement avec une quantité connue de nitrosamines à l'état gazeux, passage de 60 litres d'air entre chaque dopage (360 L), humidité (HR) : 30 %, concentration de l'ordre de 7 à $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Désorption à l'acétone, vitesse d'écoulement de l'ordre de 2 mL/min.

	NDMA $\mu\text{g}/\text{support}$	NMEA $\mu\text{g}/\text{support}$	NDEA $\mu\text{g}/\text{support}$	NDPA $\mu\text{g}/\text{support}$	NDBA $\mu\text{g}/\text{support}$	NPip $\mu\text{g}/\text{support}$	NPyr $\mu\text{g}/\text{support}$	NMor $\mu\text{g}/\text{support}$
Echantillon A								
Tube de tête	3,73	3,73	3,66	3,62	3,34	3,50	3,41	3,32
Tube de queue	0,03 0,8 %	0,02 0,5 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %
Echantillon B								
Tube de tête	2,87	2,85	2,84	2,87	2,68	2,80	2,68	2,61
Tube de queue	0,05 1,6 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %
Echantillon C								
Tube de tête	2,47	2,45	2,44	2,34	2,15	2,27	2,24	2,14
Tube de queue	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %	0,00 0,0 %

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Des essais ont été menés par génération d'atmosphères contrôlées en NDMA et NMor. 5 séries de 6 tubes sont ainsi prélevées et analysées à J=0, J=14, J=34

Les essais de conservation sont effectués à 22°C et -25°C.

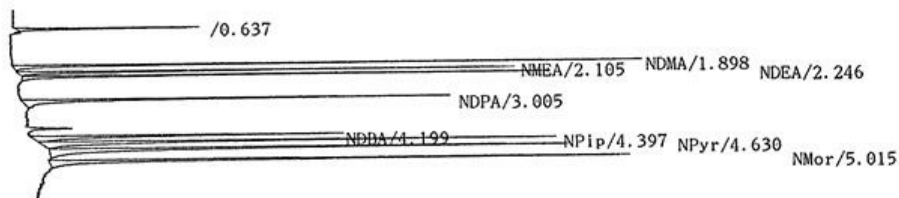
Aucune perte notable n'a été remarquée ($K_c \sim 100 \pm 10 \%$). Par précaution, les tubes seront tout de même conservés à -25°C dès leur retour au laboratoire.

Informations complémentaires

Exemple de chromatogrammes d'un mélange de nitrosamines.

- Colonne CP WAX 52 CB de 30 m x 0,53 mm.
- Précolonne de 2,5 m.
- Injecteur splitless, débit de fuite 2,5 mL/min.
- Débit d'oxygène de l'ozoniseur : 5 mL/min.
- Température : four : 490°C, interface : 250°C.

La température initiale du four est fixée à 75°C pendant 0,30 min, 75 à 112°C à 35°C/min, 112 à 160°C à 15°C/min, 160°C 2 min.



Ce chromatogramme correspond à 2 µL injectés soit 2 ng pour chacune des nitrosamines ci-dessous :

- NDMA : N-nitrosodiméthylamine
- NMEA : N-nitrosométhyléthylamine
- NDEA : N-nitrosodiéthylamine
- NDPA : N-nitrosodi-n-propylamine
- NDBA : N-nitrosodibutylamine
- NPip : N-nitrosopipéridine
- NPyr : N-nitrosopyrrolidine
- NMor : N-nitrosomorpholine