

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_423	Acide acétique M-423

Données de validation principales

Généralités

Substance _____ Acide acétique
Existe-t-il une VLEP ? _____ oui
VLEP 8h _____ 25 mg/m³
Existe-t-il une VLCT ? _____ oui
VLCT _____ 50 mg/m³

Choix du domaine de validation :

Période des essais : avril à août 2016

Ces essais de validation ont été réalisés pour permettre le dosage de l'acide acétique dans l'air, pour des concentrations allant de 2 mg/m³ (0,1 VLEP-CT à 1 L/min) à 40 mg/m³ (2 VLEP-CT à 1 L/min). Le domaine de validation a été choisi par rapport au projet de recommandation de l'ANSES pour une VLEP-CT de 20 mg/m³ (Rapport en consultation du 30/06/2014 au 02/09/2014).

La détermination des incertitudes sur les résultats de mesurage a été effectuée selon les recommandations et les indications des référentiels normatifs.

Le 31 janvier 2017 la parution de la directive européenne 2017/164 définit une VLEP-8h à 25 mg/m³ et une VLEP-CT à 50 mg/m³ pour l'acide acétique. La méthode n'a pas été validée pour ces nouvelles valeurs limites.

Application du guide pour la **Mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques**¹.

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

Dispositif de prélèvement :

Tube en verre, longueur 50 mm, Ø intérieur 8 mm, contenant deux plages de 400 et 200 mg de Florisil® (30-60 mesh) maintenues par deux tampons de laine de verre.



Débit prélèvement _____ 1 L/min

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR AUTOMATIQUE

Volume injecté _____ 50 µL

3 colonnes :

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ POLYMERE

Longueur _____ 50mm

Diamètre _____ 4mm

Commentaires:

IonPac® AG10

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ POLYMERE

Longueur _____ 250mm

Diamètre _____ 4mm

Commentaires:

IonPac® AS10

Colonne _____ ■ SUPPRESSEUR

Commentaires:

Suppresseur ASRS 300, 4mm utilisé en suppression électrolytique.

1 détecteur :

CONDUCTIMETRIE

Ion de dosage _____ acétate

Phase mobile	Commentaires / Débit
HYDROXYDE DE SODIUM	80 mM (16 g dans 5 L) - débit 1 mL/min
EAU ULTRAPURE	
ACIDE SULFURIQUE	25 mM (7 mL dans 5 L) - débit 6 mL/min

Recommandations particulières :

Bien rincer les pompes du système de chromatographie après les analyses pour éviter la cristallisation des sels dans le système.

Mesure de la perte de charge**Méthode appliquée :**

10 tubes SKC[®] ont été testés.

Les valeurs obtenues < 10kPa sur 95 % des tubes, répondent bien aux exigences du guide pour la **Mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques²**.

²<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-aerosol-inorganique.pdf>

Débit 1 _____ 1 L/min

Perte de charge _____ 5,26 KPa

Validation Méthode Analytique**Description de la méthode :****Matériels**

Chaîne chromatographique Dionex DX600 avec éluant NaOH fonctionnant en suppression chimique avec une précolonne IonPac[®] AG10 et une colonne IonPac[®] AS10.

Tubes SKC[®] R-100 (réf. 226-39-02 – n° lot 10100)

Tubes en verre fabriqués au laboratoire remplis de 2 plages (400 et 200 mg) de Florisil[®] (Sigma-Aldrich réf. 46384 - lot BCBR1421V)

Cartouche Millex 0,22 µm

Réactifs

Eau ultra-pure

NaOH pellets (AnalaR NORMAPUR[®] réf. 28244.295 - lot UN1823)

Solution certifiée à 1 g/L d'acétate de sodium (SCP science - 1001 ± 5 µg/mL - lot S151112016)

Acide acétique pureté ≥ 99,7 % (Sigma Aldrich - lot STBD2538V)

Acide sulfurique concentré 95 % (AnalaR NORMAPUR[®] réf. 20700.298 - lot 16D264017)

Sélection du support de collecte :**Type de support**

Les tests de perte de charge, l'analyse chromatographique ainsi que les étapes de dopage et extraction ont été réalisés sur les tubes fabriqués au laboratoire et sur les tubes du commerce.

Tableau I : Comparaison des tubes fabriqués au laboratoire et des tubes commercialisés.

Support de collecte	Quantité moyenne d'acide déposée (µg)	Quantité moyenne d'acide retrouvée (µg)	écart-type	CV (%)	Taux de récupération moyen (%)
Tube SKC	300	281,91	18,58	6,6 %	94 %
Tube Labo.	300	273,20	3,67	1,3 %	91 %

Aucune différence n'a été mise en évidence, la méthode sera donc validée sur les tubes SKC[®].

Dopage

Tous les dépôts d'acide acétique sont réalisés en utilisant la solution d'acide acétique (pureté ≥ 99,7 %) ci-dessus diluée dans l'eau.

Pour réaliser les essais, le dispositif de prélèvement a été connecté à une cellule chauffée à 95°C (utilisation d'un système ATIS[®] ou équivalent).

Un volume constant de 70 µL d'acide acétique à différentes concentrations est déposé dans la cellule. La goutte vaporisée est immédiatement prélevée avec la mise en fonctionnement de la pompe de prélèvement à 1 L/min pendant 15 min pour être représentatif d'un prélèvement pour une VLEP-CT (Figure 1).

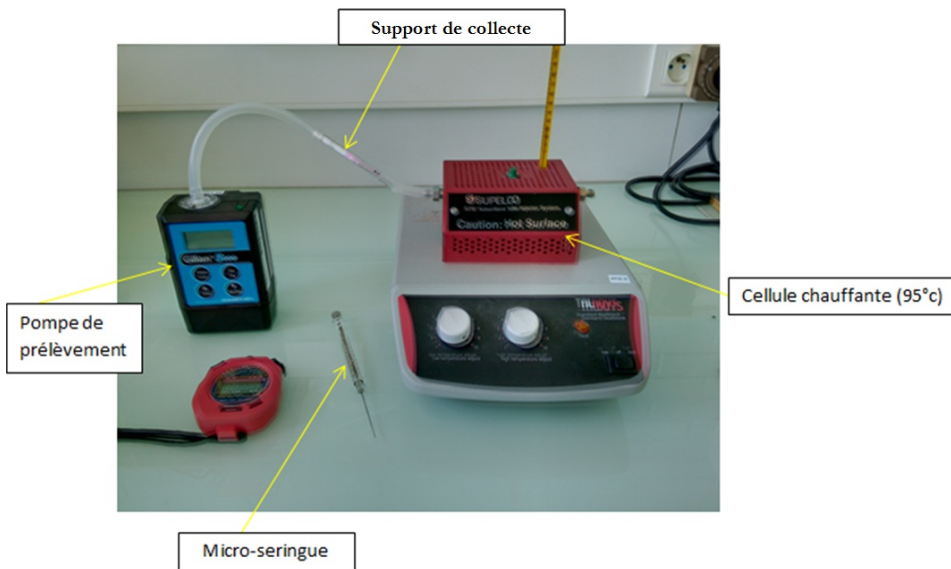


Figure 1. Montage utilisé pour vaporiser l'échantillon (système ATIS®)

Traitement des échantillons

La récupération de l'acétate se fait par extraction aux ultrasons dans 20 mL d'éluant pour la plage de 400 mg et 10 mL pour la plage de 200 mg.

Les tubes de prélèvement sont coupés, chaque plage du tube est vidée séparément dans un flacon dans lequel est ajouté le volume d'éluant nécessaire. Les flacons sont passés 10 min aux ultrasons. La solution est ensuite filtrée sur cartouche Millex 0,22µm avant analyse.

Répétabilité:

Une solution étalon d'acétate à 1 µg/mL dans la matrice Florisil® a été injectée 10 fois, le même jour, dans les mêmes conditions d'analyse.

La moyenne obtenue est de 0,93 µg/mL avec un coefficient de variation de 1,7 %.

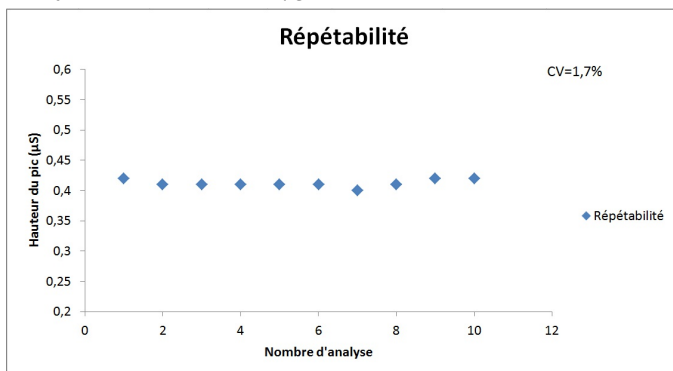


Figure 2. Répétabilité analytique

Conclusion : **la répétabilité des injections est de 1,7 %.**

Répétabilité _____ 1,7%

Limite de détection (LD) :

La limite de détection instrumentale et la limite de quantification instrumentale ont été déterminées à l'aide des formules suivantes :

$$LD_i = (BF / H) \times 3 \times C$$

$$LQ_i = 3 \times LD_i$$

Avec BF : Bruit de fond mesuré pendant 1 min sur une zone sans pic du chromatogramme en µS

H : Hauteur du pic de l'élément considéré à la concentration la plus faible de la gamme d'étalonnage en µS

C : Concentration de l'élément considéré à la concentration la plus faible de la gamme d'étalonnage en µg/mL

Tableau II. Limites de détection et de quantification instrumentales (resp. LD_i et LQ_i en µg/mL d'acétate).

n	LD _i (µg/mL d'acétate)	LQ _i (µg/mL d'acétate)
10	0,115	0,379

Pour un volume de désorption de 20 mL, la LD_i sera de 2,3 µg/support.

Limite de détection (LD) _____ 2,3 µg sur le dispositif

Limite de quantification (LQa) :

10 supports de collecte ont été dopés à l'aide de solution d'acétate. Les tubes ont été désorbés dans 20 mL d'éluant pour la plage de 400 mg et 10 mL pour la seconde plage, passés aux ultrasons 10 min. Les solutions sont ensuite filtrées puis analysées. La concentration attendue est de 0,5 µg/mL.

Tableau III. Limites de détection et de quantification analytiques (resp. LD_m et LQ_m en µg/filtre et mg/m³ d'acétate).

	n	LD _m (a)		LQ _m (a)	
		µg/tube	mg/m ³ (b)	µg/tube	mg/m ³ (b)
acétate	10	1,43	0,10	4,78	0,32

(a) LD_m : 3 x l'écart-type de 10 tubes dopés - LQ_m : 10 x l'écart-type de 10 tubes dopés

(b) Pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min (15 L d'air)

Pour vérifier la limite de quantification déterminée précédemment, 10 supports de collecte ont été dopés à l'aide de solution d'acétate de concentration 0,25 µg/mL (soit 5 µg sur le dispositif). Les tubes ont été désorbés dans 20 mL d'éluant pour la plage de 400mg et 10mL pour la seconde plage, passés aux ultrasons 10 min. Les solutions sont ensuite filtrées puis analysées.

Tableau IV. Vérification de la limite de quantification de la méthode

Concentration attendue en acétate (µg/mL)	n	Moyenne des concentrations trouvées en acétate (µg/mL)	Taux de récupération moyen (%)	Ecart-type (%)	CV (%)
0,25	10	0,271	108,6	2,2	8

Conclusion : Les valeurs obtenues répondent aux exigences de la méthode de validation (**Mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques³**), cette méthode permet la mesure quantitative de 4,8 µg/tube pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min.

³<http://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-aerosol-inorganique.pdf>

Limite de quantification (LQa) _____ 4,8 µg sur le dispositif

Réponse analytique - linéarité :

Les analyses sont réalisées par chromatographie ionique avec suppression chimique. Pour travailler sur une gamme d'étalonnage plus étendue, la réponse du détecteur a été vérifiée de 0,5 à 30 µg/mL (Figure 3).

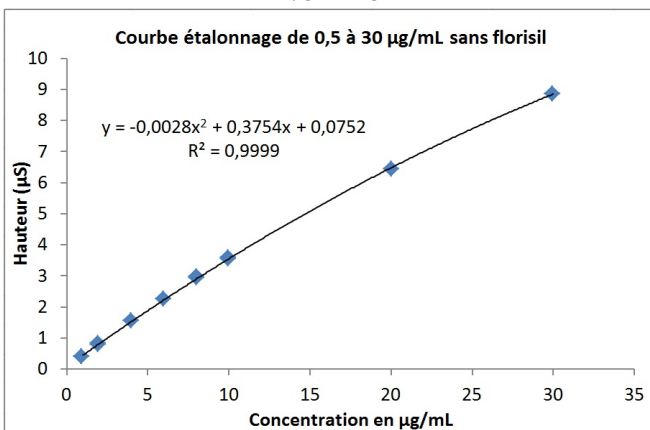


Figure 3. Réponse du détecteur de 0,5 à 30 µg/mL

L'influence de la matrice (Floril[®]) sur l'étalonnage est évaluée sur la gamme la plus basse (Figure 4)

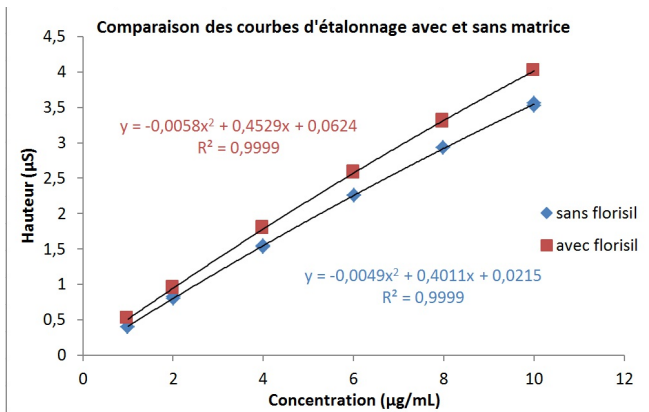


Figure 4. Comparaison de gamme d'étalonnage de 0,5 à 10 µg/mL avec et sans Florisol®

Conclusions :

- La réponse du détecteur est polynômiale.
- L'effet de matrice étant non négligeable, les gammes d'étalonnage doivent être préparées dans la matrice avec Florisol®.

Taux de récupération

Les essais ont été réalisés par dopage comme décrit précédemment (§ Description de la méthode - partie Dopage)

Tableau V. Taux de récupération

Nb de supports	5	5	6
Quantité collectée (µg)	30	300	600
Conc air correspondante (mg/m³)	2	20	40
KT Moyen(%)	105,3	94,9	94,6
Coefficient de variation(%)	2,8	4,5	6,9

Efficacité de piégeage

Des supports de collecte ont été dopés à l'aide du système ATIS®. Pour évaluer l'efficacité de rétention du dispositif lors de ces essais, les deux plages contenues dans les tubes sont analysées séparément.

Couper les tubes et transférer chaque plage séparément dans des flacons de désorption. La première plage (400 mg) est désorbée dans 20 mL d'éluant. La seconde plage (200 mg) est désorbée dans 10 mL d'éluant. Tous les flacons de désorption sont passés aux ultrasons 10 min, filtrés à l'aide de cartouche Millex puis analysés.

Tableau VI. Efficacité de rétention pour des quantités d'acide acétique comprises entre 30 et 1200 µg/tube soit 0,1 et 4 VLEP-CT.

n	Quantité vaporisée d'acide acétique µg/tube	Concentration équivalente mg/m ³ (a)	Taux de récupération sur première plage (%)	Taux de récupération sur seconde plage (%)
5	30	2	105,34	0,00
5	300	20	94,88	0,00
6	600	40	94,59	0,00
3	1200	80	95,91	0,00

(a) Pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min (15 L d'air)

Essai de claquage

Essai de claquage :

Des prélèvements ont été réalisés pour des quantités comprises entre 30 et 1200 µg/tube (soit 0,1 à 4 VLEP-CT 20mg/m³), aucun claquage du tube n'a été observé.

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Les solutions de dopage d'acide acétique ont été préparées à partir d'acide acétique pur. Les supports de collecte ont été dopés en utilisant un système ATIS[®] comme décrit précédemment. Les tubes sont conservés soit dans une pièce exempte de toute pollution, soit à 4°C.

Les essais ont été réalisés pour des quantités en acide acétique comprise entre 30 et 600 µg/tube (soit 2 à 40 mg/m³ pour 15 L), avec extraction de J+1 à J+30.

Les échantillons sont extraits dans 20 mL d'éluant pour la plage de 400 mg et 10 mL pour la plage de 200 mg, le lendemain du dopage et analysés immédiatement après extraction. Un suivi des solutions d'extraction dans le temps est également réalisé.

Pour tous les essais, les solutions d'extraction des deux plages ont été analysées. L'intégralité de l'acide acétique déposé a toujours été retrouvée uniquement sur la première plage.

Tableau VII. Conservation sur support à température ambiante

Quantité d'acide acétique déposée		n		Taux de récupération	CV
µg/tube	mg/m ³ (a)			(%)	(%)
30	2	5	J+1	105,3	2,8
		3	J+7	102,0	3,1
		3	J+15	90,4	5,9
		3	J+29	97,6	3,8
300	20	5	J+1	94,9	4,5
		3	J+8	98,6	2,4
		3	J+15	98,9	0,1
		3	J+30	102,2	3,2
600	40	6	J+1	94,6	6,9
		3	J+12	98,8	1,0
		3	J+19	103,5	1,0
		3	J+30	105,1	0,8

(a) Pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min (15 L d'air)

Tableau VIII. Conservation sur support à 4°C

Quantité d'acide acétique déposée		n		Taux de récupération	CV
µg/tube	mg/m ³ (a)			(%)	(%)
30	2	5	J+1	105,3	2,8
		3	J+7	103,9	1,9
		3	J+15	93,0	3,4
		3	J+29	96,0	0,9
300	20	5	J+1	94,9	4,5
		3	J+8	97,2	2,0
		3	J+15	100,9	1,1
		3	J+30	103,7	0,3
600	40	6	J+1	94,6	6,9
		3	J+12	103,5	1,0
		3	J+19	105,2	1,9
		3	J+30	104,3	1,1

(a) Pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min (15 L d'air)

Tableau IX. Conservation des solutions de désorption à température ambiante

Quantité d'acide acétique déposée		n		Taux de récupération	CV
µg/tube	mg/m ³ (a)			(%)	(%)
300	20	5	J+1	94,9	4,5
		5	J+12	119,5	6,3
		5	J+19	111,7	4,9
		5	J+30	113,4	3,9

(a) Pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min (15 L d'air)

Calcul d'incertitude

Tableau X : Résumé des performances de la méthode par rapport aux exigences des normes NF EN 482:2012 et NF EN 1076:2010 pour le prélèvement et l'analyse de l'acide acétique.

Paramètre	Objectif	(1) VLEP-CT recommandé par ANSES	(2) VLEP-CT valeur française (ED984 - 1982)	(3) VLEP valeur européenne de la directive 2017/164	
		VLEP-CT (1) 20 mg/m ³	VLEP-CT (2) 25 mg/m ³	VLEP-CT (3) 50 mg/m ³	VLEP-8h (3) 50 mg/m ³
Non ambiguïté	1 seule concentration				
Sélectivité	Interférences	séparation analytique réalisée pour fluorures, formates et acétates			
Temps de pondération	durée de prélèvement ± tps de référence VLEP	Aucun	Aucun	Aucun	Aucun
Etendue de mesurage	0,1 à 4 VLEP-CT (1) (soit de 30 à 1200 µg/support)	0,1 - 4 VLEP-CT	0,08 - 3,2 VLEP-CT	0,04 - 1,6 VLEP-CT	0,0025 - 0,1 VLEP-8h
Conditions environnementales	T, HR, P	Non étudié	Non étudié	Non étudié	Non étudié
Dispositif de prélèvement		Tube florissil	Tube florissil	Tube florissil	Tube florissil
Perte de charge (ΔP)	ΔP ≤ 10 kPa (type A)	5,3	5,3	5,3	5,3
Identification échantillons					
Marquage des dispositifs					
Instructions d'utilisation					
Prélèvement					
Volume prélevé		15 L	15 L	15 L	15 L
Conservation du dispositif 30j	écart récupération (t ₀ - t) < 10%	< 8,5%	< 8,5%	< 8,5%	< 8,5%
Analyse					
LQ analytique (LQ _a)	m _{LO} < 0,1.LV.q.t (VLEP-CT) 30 µg / support	4,78	4,78	4,78	4,78
Taux de récupération analytique	R _{sp} ≥ 75%	97,7%	97,7%	97,7%	97,7%
	K _v ≤ 10%	5,4%	5,4%	5,4%	5,4%
Valeur du blanc	m _b < 0,1 m _{LO} 3 µg / support	0	0,0%	0,0%	0,0%
Incertitude élargie	50% (0,5 - 2 VLEP-CT)	23,6%	23,6%	23,6%	23,6%

Conformité vis-à-vis des exigences du référentiel :

Vert : conforme Orange : non conforme

(1) VLEP-CT recommandé par ANSES (Rapport en consultation du 30/06/2014 au 02/09/2014)

(2) VLEP-CT valeur française 1982 (ed984)

(3) VLEP-CT valeur européenne de la directive 2017/164

Conclusions :

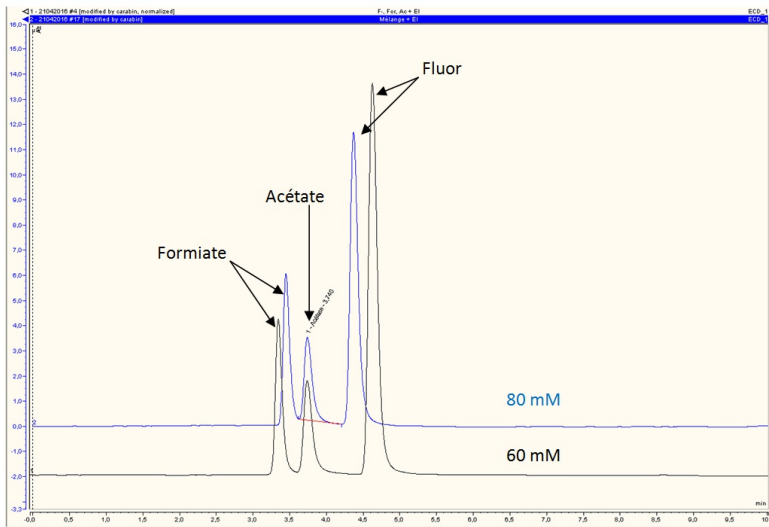
- La méthode est conforme aux exigences des référentiels normatifs.
- L'incertitude élargie de la méthode est en accord avec les exigences de la norme NF EN 482.

Informations complémentaires

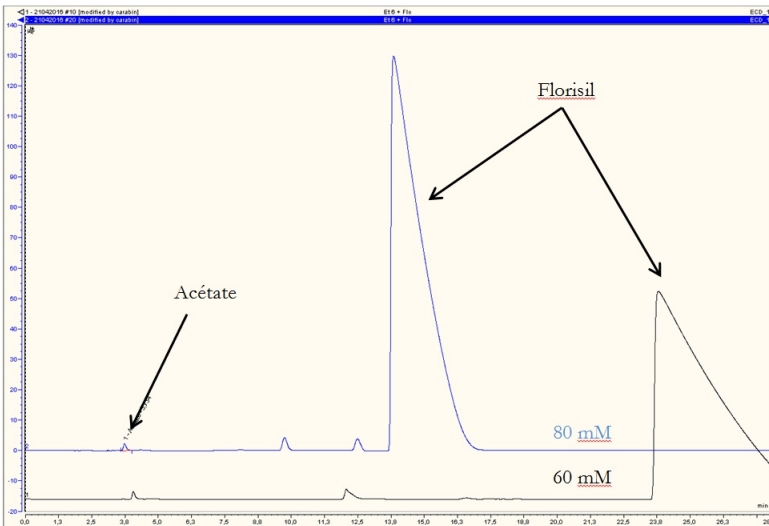
Conditions analytiques : Chromatographie ionique avec suppression chimique

- Appareil DIONEX DX600 avec une précolonne AG10, une colonne AS10 et un supprimeur ASRS-300-4mm.
- Eluant : 60 ou 80 mM NaOH ; débit : 1 mL/min
- Régénérant : 25 mM H₂SO₄, débit : 6 mL/min
- Volume injecté : 50 µL
- Température ambiante
- Mode isocratique

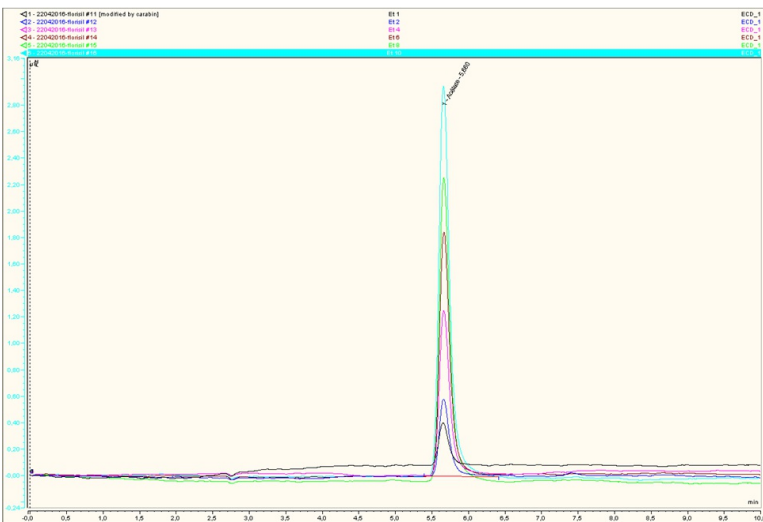
Chromatogramme d'un mélange étalon composé de formiate, acétate et fluor dans l'éluant testé.



Chromatogramme d'un étalon acétate avec Florisil® dans l'éluant testé.



Chromatogramme d'une gamme d'étalonnage de 1 à 10 mg/L d'acétate dans l'éluant NaOH 80 mM.



Conclusion :

La séparation des 3 éléments est optimisée avec un éluant 60 ou 80 mM. Un énorme pic du à la matrice Florisil® rallonge considérablement le temps d'analyse avec un éluant NaOH 60 mM. L'éluant NaOH 80 mM est donc retenu pour rester dans un temps d'analyse plus raisonnable.