

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_295	Acide propionique M-295

Données de validation principales

Généralités

Données de validation pour le domaine de 0,1 à 2 VLEP-CT

Substance	Acide propionique
Existe-t-il une VLEP ?	oui
VLEP 8h	31 mg/m ³
Existe-t-il une VLEP-CT ?	oui
VLEP-CT	62 mg/m ³

Choix du domaine de validation :

La méthode a été entièrement validée pour le domaine allant de **0,1 à 2 VLEP-CT**.

Des limitations ont été observées pour le domaine de validation de 0,1 à 2 VLEP-8h, avec des prélèvements à un débit réduit à 0,3 L/min et un temps de prélèvement plus court. Les données pour la **VLEP-8h** sont indiquées dans la partie **données de validation - données 2**.

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

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

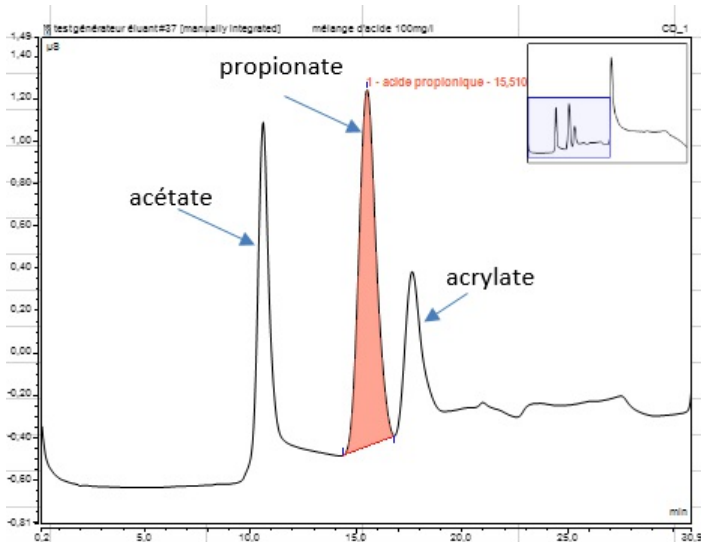
¹<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-validation-aerosol-inorganique.pdf>

Interférents :

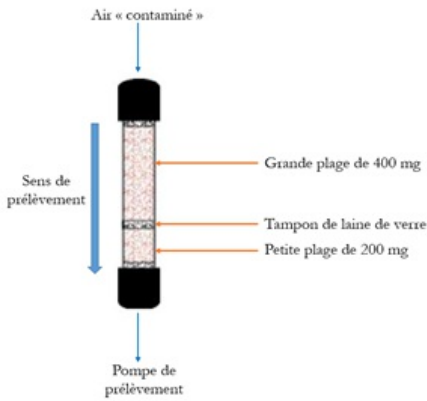
Les conditions d'analyse retenues permettent une bonne séparation du pic d'acide propionique de l'acide acétique.

Si présence d'acide acrylique en quantité importante, il faudra réadapter les conditions d'analyse.

L'analyse d'une eau certifiée (échantillon de référence avec des teneurs certifiées en 7 anions. Référence : Dionex seven anion standard- ref 056933) n'a pas mis en évidence l'intérence d'autres anions couramment rencontrés.



Dispositif de prélèvement :



Les prélèvements doivent être réalisés à un débit de 0,3 L/min dans le cadre d'une évaluation de la VLEP-8h et peuvent être réalisés à 1 L/min pour le suivi de la VLEP-CT.

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR AUTOMATIQUE

Volume injecté _____ 60 µL

2 colonnes :

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ POLYMERE

Longueur _____ 250 mm

Diamètre _____ 4 mm

Commentaires :

Colonne IonPac® AS15.

Température d'utilisation _____ 30 °C

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ POLYMERE

Longueur _____ 50 mm

Diamètre _____ 4 mm

Commentaires :

Précolonne IonPac® AG15.

Température d'utilisation _____ 30 °C

1 détecteur :

CONDUCTIMETRIE

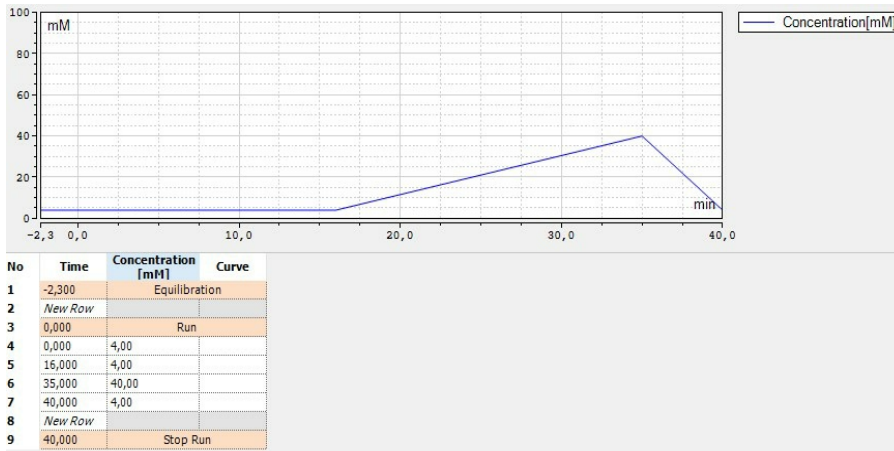
Température _____ 30 °C

Ion de dosage _____ propionate

Phase mobile	Pourcentage	Commentaires / Débit
HYDROXYDE DE POTASSIUM	gradient d'élution de 4 à 40 mM	1 L/min

Recommandations particulières :

Gradient utilisé :



Le gradient permet essentiellement de pouvoir éliminer plus rapidement le pic du au Florisil®.

Remarque : D'autres conditions d'analyse peuvent être utilisées après validation et optimisation de la séparation des interférents type acétate et acrylate.

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

10 tubes SKC® ont été testés.

Les valeurs obtenues < 10 kPa 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 inorganiques**².

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

Débit 1 _____ 1 L/min

Perte de charge _____ 5,26 KPa

Débit 2 _____ 0,3 L/min

Perte de charge 2 _____ 1,14 KPa

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

Chaîne chromatographique Dionex ICS3000 avec éluant KOH fonctionnant en suppression électrochimique avec une précolonne IonPac® AG15 et une colonne IonPac® AS15.

Tubes de Florisil® SKC® R-100 (réf. 226-39-02 - n° lot 10100)

Cartouche de filtration 0,22 ou 0,45 µm

Réactifs

Eau ultra-pure

Cartouche de KOH pour générateur d'éluant

Acide propionique pureté ≥ 99,5 % (Sigma Aldrich - lot MKCJ6587)

Sélection du support de collecte

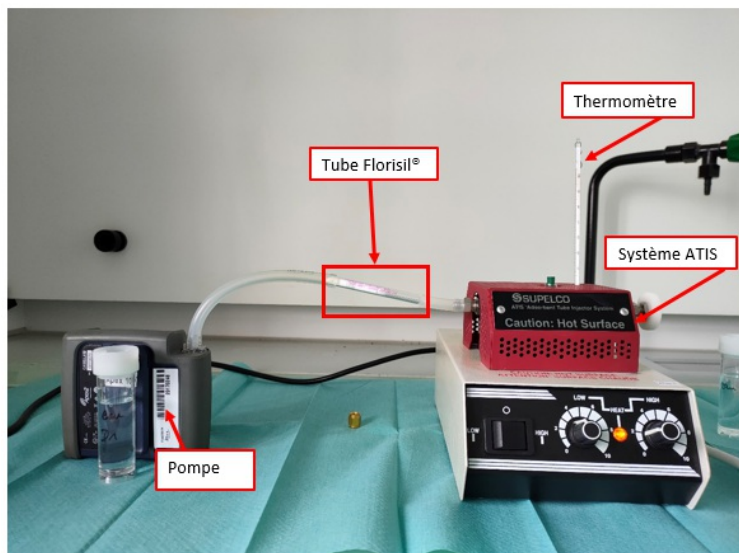
Des essais ont été réalisés sur tubes Florisil® et sur cassettes contenant des filtres imprégnés de Na₂CO₃ comme pour l'acide acétique.

Contrairement à l'acide acétique, il est impossible d'utiliser les cassettes même à faible débit (0,3 L/min), une proportion non négligeable de l'acide propionique étant retrouvée sur le second filtre (voir solutions écartées).

Dopage

Tous les dépôts d'acide propionique sont réalisés en utilisant la solution d'acide propionique (pureté $\geq 99,5\%$) ci-dessus diluée dans l'eau. Pour réaliser les essais pour la VLEP-CT, le dispositif de prélèvement a été connecté à une cellule chauffée entre 80-85°C (utilisation d'un système ATIS ou équivalent). Des essais ont mis en évidence que pour les prélèvements sur 15 minutes, un système de dopage chauffé était plus efficace pour évaporer la totalité de la goutte déposée.

Un volume constant de 80 μL d'une solution d'acide propionique 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.



Traitement des échantillons

Les échantillons sont traités comme décrit dans la méthode.

Répétabilité :

La répétabilité de la méthode est évaluée par l'analyse de 10 étalons à 0,5 mg/L, le même jour, dans les mêmes conditions d'analyse.

	Concentration en acide mg/L	Rendement %
moyenne (n=10)	0,500	99,96
écart type %	0,007	1,475
CV %	1,476	1,476

Répétabilité _____ < 1,5%

Limite de détection (LD) :

- Préparer 10 étalons à la plus faible concentration de la gamme d'étalonnage (0,5 mg/L).
- Passer les échantillons pour analyses à la chromatographie ionique avec les conditions choisies.
- La limite de détection instrumentale et la limite de quantification instrumentale ont été déterminées à l'aide des formules suivantes :

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

$$LQ = 3 \times LD$$

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 $\mu\text{g/mL}$

	n	LD _i ($\mu\text{g/mL}$ de propionate)	LQ _i ($\mu\text{g/mL}$ de propionate)
acide propionique	10	0,025	0,082

Pour un volume de désorption de 20 mL, la LD sera de 0,5 μg /support.

Limite de détection (LD) _____ 0,5 µg sur le support

Limite de quantification (LQa) :

10 supports de collecte ont été dopés à l'aide de solution de propionate à 1 µg/mL. Les tubes ont été désorbés dans 20 mL d'eau 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.

	n	LD m ^(a)			LQ m ^(a)		
		µg/support	mg/m ³ (b) VLEP-CT	mg/m ³ (c) VLEP-8h	µg/support	mg/m ³ (b) VLEP-CT	mg/m ³ (c) VLEP-8h
propionate	10	1,35	0,090	0,009	4,49	0,300	0,031

(a) LDm : 3 écart-type de 10 blancs de laboratoire dopés - LQm : 10 écart-type de 10 blancs de laboratoire dopés

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

(c) Pour un prélèvement de 8 h à 0,3 L/min (144 L d'air)

Vérification du rendement et CV à la LQ

Pour vérifier la limite de quantification déterminée précédemment, des supports sont dopés à l'aide d'une solution de propionate à 0,5 µg/mL et de 1 µg/mL (soit 10 et 20 µg sur le support). Les tubes ont été désorbés dans 20 mL d'eau 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.

Concentration attendue en propionate	n	Moyenne des concentrations trouvées en propionate	Taux de récupération moyen	Ecart-type	CV
µg/mL		µg/mL	(%)	(%)	(%)
0,5	6	0,572	114,3	0,6	1,1
1	10	0,939	93,9	2,2	2,4

Conclusion :

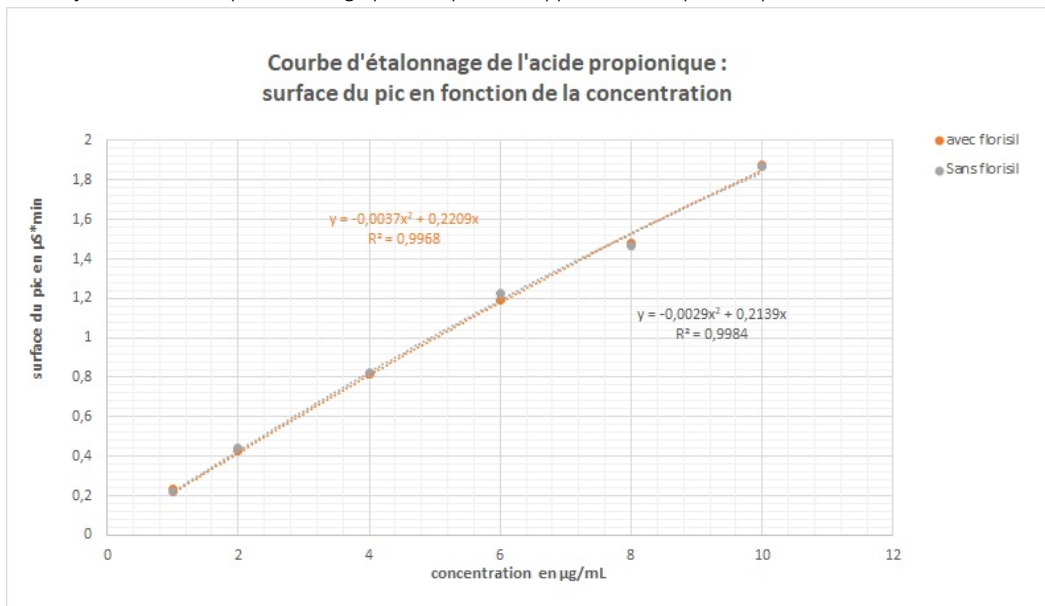
Les valeurs sont plus fiables pour une concentration de 1 µg/mL soit 20 µg sur le dispositif. La quantité la plus faible à quantifier étant 0,1 VLEP-CT soit 93 µg sur le support, la méthode est validée pour le domaine déterminé. Les valeurs obtenues répondent aux exigences de la méthode de validation (**Mise au point de méthodes de prélèvement actif et d'analyse d'aérosols inorganiques³**), cette méthode permet la mesure quantitative de 20 µg/tube pour un prélèvement de 15 min à 1 L/min.

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

Limite de quantification (LQa) _____ 20 µg sur le dispositif

Réponse analytique - linéarité :

Les analyses sont réalisées par chromatographie ionique avec suppression chimique. La réponse du détecteur a été vérifiée de 0,5 à 10 µg/mL avec et sans Florisil[®].



Conclusions :

La réponse du détecteur est polynômiale.

L'effet de matrice étant négligeable, les gammes d'étalonnage pourront être préparées dans de l'eau ultra pure sans Florisil®.

Une gamme d'étalonnage jusqu'à 100 µg/mL a été testée mais les valeurs obtenues devenaient trop imprécises pour les points bas de la gamme d'étalonnage, il est donc recommandé de réaliser cette gamme d'étalonnage et de diluer les échantillons à analyser.

Ces effets de matrice devront être vérifiés si d'autres conditions d'analyse sont utilisées.

Taux de récupération

Les essais ont été réalisés pour 0,1 à 2 VLEP-CT, par dopage comme décrit précédemment (§ Description de la méthode - partie Dopage)

Les résultats relatifs aux essais pour la VLEP-8h seront résumés dans la partie données de validation 2.

Avec des rendements supérieurs à 90 % et des CV inférieurs à 10 %, les résultats obtenus répondent bien aux critères fixés dans le guide de mise au point.

Nb de supports	6	6	6
Quantité collectée (µg)	91,97	864,60	1812,87
Conc air correspondante (mg/m ³)	6,13	57,64	120,86
KT Moyen(%)	101,6	98,7	97,8
Coefficient de variation(%)	3,9	5,3	5,8

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 traitées et analysées séparément comme décrit dans la méthode.

n	Quantité vaporisée d'acide propionique	Concentration équivalente	Fraction de VLEP-CT	R sur plage 1	R sur plage 2
	µg/filtre	mg.m ⁻³ (a)		(%)	(%)
6	91,97	6,13	0,10	97,08	2,29
6	864,60	57,64	0,93	98,41	0,02
5	1812,87	120,86	1,95	97,76	0,00
3	3671,83	244,79	3,95	96,28	0,02

(a) Prélèvement 1 L/min pendant 15 min

Les rendements obtenus sur la plage 1 étant supérieur à 90 % et sur la plage 2 étant inférieurs à 5 % de la quantité retrouvée sur la plage 1, l'efficacité de piégeage du tube est suffisante pour la détermination de la VLEP-CT.

Essai de claquage

Essai de claquage :

VLEP-CT

Des essais ont été réalisés par dépôt de 80 µL d'une solution d'acide propionique à une concentration de 46500 mg/L correspondant à 3720 µg déposés, soit 4 VLEP-CT. Les résultats ne présentent pas de claquage jusqu'à 4 VLEP-CT.

	Quantité totale déposée (µg)	Quantité totale retrouvée (µg)	Taux de récupération (%)	plage 1 / total retrouvé (%)	plage 2 / total retrouvé (%)
Tube 1	3671,8	3364,8	91,6	99,97	0,03
Tube 2	3671,8	3685,6	100,4	99,98	0,02
Tube 3	3671,8	3557,5	96,9	99,98	0,02

Prélèvement à 1 L/min pendant 15 min

Capacité de piégeage _____ 3671 µg

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Les essais ont été réalisés pour 0,1 à 2 VLEP-CT, par dopage comme décrit précédemment (§ Description de la méthode - partie Dopage)

Conservation sur support à température ambiante

acide propionique déposé		n		Taux de récupération	CV
µg/filtre	mg.m ⁻³ (a)			(%)	(%)
91,97	6,13	6	J+1	99,3	4,0
		3	J+7	83,3	3,5
		3	J+15	59,0	8,2
		3			
864,60	57,64	6	J+1	98,7	5,3
		3	J+8	109,1	3,4
		3	J+15	100,2	2,9
		3	J+30	118,7	10,9
1812,87	120,86	5	J+1	97,8	5,8
		3	J+8	94,1	4,8
		3	J+15	97,5	2,2
		3	J+30	95,0	1,5

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

Conclusion : Les échantillons ne se conservent pas à température ambiante, si les quantités prélevées sont faibles.

Conservation sur support à 4°C

acide propionique déposé		n		Taux de récupération	CV
µg/filtre	mg.m ⁻³ (a)			(%)	(%)
91,97	6,13	5	J+1	99,3	4,0
		3	J+7	93,6	4,0
		3	J+15	60,8	11,2
		3			
864,60	57,64	5	J+1	98,7	5,3
		3	J+8	106,7	2,9
		3	J+15	100,1	1,0
		3	J+30	101,0	8,8
1812,87	120,86	6	J+1	97,8	5,8
		3	J+8	90,0	11,5
		3	J+15	99,5	2,8
		3	J+30	97,6	1,9

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

Conclusion : Les échantillons se conservent 7 jours à 4°C.

Conservation des solutions de désorption

acide propionique déposé		n		Taux de récupération	CV
µg/filtre	mg.m ⁻³ (a)			(%)	(%)
91,97	6,13	5	J+1	99,3	4,0
		5	J+12	97,2	4,5
		5	J+19	78,3	17,8
		5	J+30	25,2	107,9
864,60	57,64	5	J+1	98,7	5,3
		5	J+8	97,8	4,7
		5	J+15	97,6	5,1
		5	J+30	97,9	3,9
1812,87	120,86	5	J+1	97,8	0,0
		5	J+8	99,6	0,0
		5	J+15	97,7	0,0
		5	J+30	98,4	0,0

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

Conclusion : Après désorption, les échantillons se conservent 12 jours à température ambiante.

Conservation des solutions de dopage

valeur cible théorique		n		Taux de récupération	CV
µg/filtre	mg.m ⁻³ (a)			(%)	(%)
93	6,20	3	J+1	98,9	2,9
		3	J+7	97,6	1,7
		3	J+15	96,2	1,7
		3	J+30	94,1	1,7
930	62,00	3	J+1	93,0	2,2
		3	J+8	98,6	4,0
		3	J+15	100,8	1,5
		3	J+30	99,9	1,4
1860	124,00	3	J+1	97,5	0,8
		3	J+8	98,8	0,3
		3	J+15	98,9	1,3
		3	J+30	98,0	0,5

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

Conclusion : Aucune perte d'acide propionique dans les solutions de dopage.

Conclusion :

Après prélèvements, les échantillons devront être conservés à 4°C pendant maximum 7 jours, désorbés et analysés dans les 12 jours après désorption.

Calcul d'incertitude

Paramètre	Objectif	VLEP-CT 62 mg/m ³
Non ambiguïté	1 seule concentration	
Sélectivité	Interférences	Etude interférences analytiques (acrylates, acétates...)
Temps de pondération	durée de prélèvement ≤ tps de référence VLEP	15 min
Etendue de mesurage	0.1 - 2 VLEP-CT	0,1 à 3,95
Conditions environnementales	T, HR, P	Non étudié
Dispositif de prélèvement		Tube de Florisil [®]
Perte de charge (ΔP)	ΔP ≤ 10kPa (type A)	5,3
Identification échantillons		
Marquage des dispositifs		
Instructions d'utilisation		
Prélèvement		
Volume prélevé	15 L (15 min à 1 L/min)	15 L
Conservation du dispositif: 7j à 4°C	écart récupération (t ₀ - t) < 10%	7,2%
Analyse		
LQ analytique (LQ _a)	m _{LQ} < 0.1.LV.q.t (VLEP-CT) 93 µg / support	4,50
Taux de récupération analytique	R _{an} ≥ 75%	98,6%
	K _v ≤ 10%	0,8%
Valeur du blanc	m _B < 0.1 m _{LQ} 9,3 µg pour VLEP-CT	0
Incertitude élargie	50% (0.5 - 2 VLEP-CT)	16,5%
Conformité vis-à-vis des exigences du référentiel :		
Vert : conforme		Orange : non conforme

Conclusion :

La méthode est conforme aux exigences des référentiels normatifs pour la détermination de la VLEP-CT.

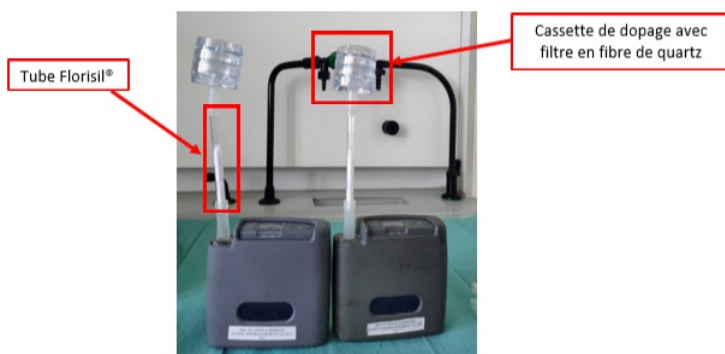
Pour le domaine de validation de 0,1 à 2 VLEP-8h, l'incertitude n'a pas été déterminée, des limitations ont été observées pour le domaine de validation de 0,1 à 2 VLEP-8h, avec des prélèvements à un débit réduit à 0,3 L/min et un temps de prélèvement plus court.

Données de validation - données 2

Données de validation pour la détermination de la **VLEP-8h à 0,3 L/min**.

Taux de récupération

Ces essais sont réalisés par dopage d'un filtre en fibre de quartz contenu dans une cassette placée juste avant le tube de Florisil[®], selon le montage décrit ci dessous.



Une goutte d'acide propionique est déposée sur le filtre en fibre de quartz, de l'air est ensuite aspiré pendant 8h pour évaporer l'acide qui est capté sur le tube de Florisil[®]. Rappel : Ce montage ne peut pas être utilisé pour la VLEP-CT, la goutte d'acide propionique n'étant pas évaporée entièrement au bout de 15 minutes sans chauffer.

Les différents essais réalisés ont montré qu'il n'est pas possible de prélever la VLEP-8h à 1 L/min même sur des temps de prélèvement d'une heure sauf pour des quantités très faibles (jusqu'à 0,1 VLEP-8h soit moins de 1,5 mg par support).

La méthode a donc été validée avec un débit de prélèvement beaucoup plus faible de **0,3 L/min** sur tube de Florisil[®].

n	Quantité générée en acide µg / support	Quantité moyenne récupérée en acide µg / support	Rendement moyen en acide propionique	CV en acide
6	14490,95	13432,06	92,7 %	6,6 %

Des essais complémentaires ont été réalisés sur des cassettes contenant des filtres imprégnés de Na_2CO_3 comme alternative au tube de Florisil® mais le polluant migre sur le second filtre de la cassette quelque soit le débit de prélèvement (voir informations complémentaires).

Efficacité de piégeage

Essais à 1 L/min pour environ 14000 µg par support.

Le pourcentage de chaque plage est calculé par rapport à la quantité totale récupérée (page 1 + page 2).

tps de prélèvement (h)	n		Rendement total récupéré %	% plage 1	% plage 2	nb de tubes claqués	% maxi plage 2
1	5	moyenne	57	91	9	4/5	18
		écart-type	11	6	6		
		CV	19	6	62		
2	6	moyenne	63	93	7	3/6	18
		écart-type	3	6	6		
		CV	6	6	77		
3	4	moyenne	61	93	6	2/4	10
		écart-type	5	3	3		
		CV	8	3	40		
4	6	moyenne	73	92	8	6/6	9
		écart-type	10	1	1		
		CV	13	1	16		

Les résultats obtenus montrent qu'à 1 L/min il y a claquage du tube de Florisil®.

Essais à 0,3 L/min pour environ 14000 µg par support. Les prélèvements sont réalisés sur 8h.

Tube	Quantité d'acide propionique (µg) sur plage 1	Quantité d'acide propionique (µg) sur plage 2	Quantité totale d'acide propionique retrouvée (µg)	Quantité déposée (µg)	Rendement total (%)	% plage 1 /total	% plage 2 /total
1	12902	586,9	13488,9	14295,3	94	96	4
2	12996	31,0	13027,0	14295,3	91	100	0
3	11850	234,2	12084,2	14295,3	85	98	2
4	12502	330,2	12832,2	14295,3	90	97	3
5	12852	481,7	13333,7	14295,3	93	96	4
6	14578	160,5	14738,5	14295,3	103	99	1
				moyenne	93	98	2
				écart-type	6	2	2
				CV	7	2	67

Pour une même quantité sur le support, le débit à 0,3 L/min permet de réaliser des prélèvements sur 8h sans passage du polluant sur la plage 2 du tube.

La cinétique de réaction ne permet pas de réaliser des prélèvements à 1 L/min pour ces concentrations.

Informations complémentaires

Comparaison de prélèvements sur tubes Florisil® et sur cassettes contenant des filtres imprégnés Na_2CO_3 .

Les cassettes de prélèvement sont préparées comme suit :

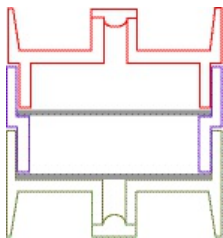
- Préparation du substrat

La solution d'imprégnation est obtenue par dissolution de **5 g de Na_2CO_3** dans de l'eau et jaugeage à **100 mL**. Soumettre éventuellement aux ultrasons (ou agitation magnétique) pour favoriser la solubilisation.

Les filtres en fibre de quartz sont imprégnés de **600 µL** de solution d'imprégnation. Faire sécher à l'étuve à 60°C pendant 2 h ou sous sorbonne pendant 24 h dans un local exempt de toute pollution.

■ Préparation des cassettes

Un filtre est déposé au fond de la cassette et le second sur la pièce intermédiaire. Durant ces opérations, les filtres sont manipulés avec une pince.



Les essais sont réalisés par évaporation d'une goutte d'acide propionique déposée sur un filtre en fibre de quartz non imprégné dans une cassette placée avant le dispositif testé (tube de Florisil® ou cassette avec filtres imprégnés).

Les prélèvements sont réalisés à un débit de **0,3 L/min pendant 8h**.

Tube de Florisil®	Quantité d'acide propionique (µg) sur plage 1	Quantité d'acide propionique (µg) sur plage 2	Quantité totale d'acide propionique retrouvée (µg)	Quantité déposée (µg)	Rendement total (%)	% plage 1 /total	% plage 2 /total
1	12902	586,9	13488,9	14295,3	94	96	4
2	12996	31,0	13027,0	14295,3	91	100	0
3	11850	234,2	12084,2	14295,3	85	98	2
4	12502	330,2	12832,2	14295,3	90	97	3
5	12852	481,7	13333,7	14295,3	93	96	4
6	14578	160,5	14738,5	14295,3	103	99	1
				moyenne	93	98	2
				écart-type	6	2	2

Cassette avec filtres imprégnés	Quantité d'acide propionique (µg) sur plage 1	Quantité d'acide propionique (µg) sur plage 2	Quantité totale d'acide propionique retrouvée (µg)	Quantité déposée (µg)	Rendement total (%)	% plage 1 /total	% plage 2 /total
1	12344	1755,0	14099,0	14251,3	99	88	12
2	12176	1818,0	13994,0	14251,3	98	87	13
3	11920	2078,3	13998,3	14251,3	98	85	15
4	12026	1933,9	13959,9	14251,3	98	86	14
5	11200	1758,0	12958,0	14251,3	91	86	14
				moyenne	97	86	14
				ecart-type	3	1	1
				CV	3	1	7

Conclusion :

Même avec un débit à 0,3 L/min on retrouve 14 % de l'acide propionique sur le second filtre de la cassette.

Dans cette configuration, avec 2 filtres imprégnés, la cassette ne peut pas être retenue.

Les tubes de Florisil® utilisés au débit de 0,3 L/min ne montrent pas de migration du polluant sur la seconde plage. La méthode peut donc être utilisée pour la détermination de la VLEP 8h.