

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_2	Fumées de bitume M-2

Données de validation principales

Généralités

La validation de cette méthode a été réalisée en suivant le **protocole** ¹ de mise au point et d'analyse d'aérosols organiques semi-volatils dans l'air des lieux de travail.

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

Substance _____ Fumées de bitume routier

Choix du domaine de validation :

Cette méthode est validée pour des quantités sur le dispositif de prélèvement comprises entre 0,096 mg et 5,3 mg pour un volume de prélèvement maximum de 540 L.

Dispositif de prélèvement :

Débit prélèvement _____ 1 L/min

Conditions analytiques

1 injecteur :

SPLIT/SPLITLESS

Température d'utilisation _____ 280 °C

Division :

mode splitless pendant 1min puis split 1/10

Volume injecté _____ 2 µL

Programme de température _____ -

Commentaires :

Utilisation d'un GC Shimadzu 2010-Plus. Pour l'utilisation d'un GC Agilent MMI la quantité injectée est de 0.9µL.

1 colonne :

Colonne _____ ■ APOLAIRE

Nature phase _____ ■ 5% Phényl 95% Diméthylpolysiloxane

Longueur _____ 30 m

Diamètre _____ 0,32 mm

Epaisseur de film _____ 0,25 µm

Température d'utilisation _____ 45 °C

Commentaires _____ programmation four

temp initiale °C	rampe °C/min	temp finale °C	durée min
45			7,5
45	100	260	20

1 détecteur :

IONISATION DE FLAMME (FID)

Température _____ 350 °C

Validation Méthode Analytique

Répétabilité :

10 dispositifs de prélèvements ont été dopés avec une quantité de condensat de fumées de bitume équivalente à 0,2 mg/m³ prélevé sur 4 heures à 1 L/min

Répétabilité _____ 5%

Limite de quantification (LQa) :

La limite de quantification est estimée par dépôt sur 10 dispositifs de prélèvement d'une quantité donnée de condensat de fumée de bitume prélevés 4h à 1L/min

Limite de quantification (LQa) _____ 96 µg sur le dispositif

Réponse analytique - linéarité :

La linéarité du détecteur a été vérifiée jusqu'à 270 µg/mL

Taux de récupération

6 dispositifs de prélèvement sont dopés à l'aide d'une quantité donnée de fumées de bitume (5 niveaux de charge) et de l'air est pompé à 1L/min en fonction des essais 4 ou 9 heures

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5	essai 6
Volume d'air prélevé correspondant (L)	240	240	240	240	480	0
Quantité collectée (μg)	96	209	408	2159	5300	0
Conc air correspondante (mg/m^3)	0,4	0,9	1,7	9	11,04	0
KT1(%)	91,9	88,7	90,4	96,7	107,3	0
KT2(%)	93,2	87,8	85	90,2	111,6	0
KT3(%)	103,1	88,2	84,3	91,6	114,8	0
KT4(%)	113,8	87,6	91,3	90,9	111,8	0
KT5(%)	92,3	87,2	99,1	92,8	111	0
KT6(%)	93,2	80,8	90,3	89	117,1	0
KT Moyen(%)	97,9	86,7	89,8	91,9	112,3	0

Efficacité de piégeage

Le dispositif de prélèvement permet de prélever $11,04 \text{ mg}/\text{m}^3$ à 1 L/min de fumées de bitume à 20°C pendant 8 heures.

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Une charge de condensat de fumées de bitume est déposée sur le dispositif de prélèvement, de l'air est pompé à 1 L/min pendant 4 heures à 80 % d'humidité

q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 147 µg
 Conc air _____ 613 µg/m³
 pour _____ 240 L prélevés

q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 5146 µg
 Conc air _____ 21,4 mg/m³
 pour _____ 240 L prélevés

Temps de conservation

Temps 1 _____ 7 jour(s)(s) à 20 °C
 Temps 2 _____ 7 jour(s)(s) à 20 °C puis 13 jour(s)(s) à 4 °C

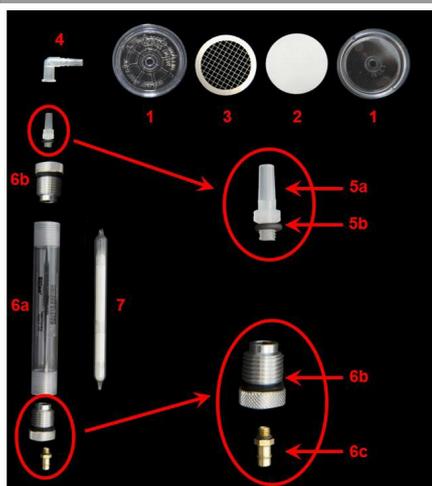
Taux de récupération T1	q1	q2
Kc1(%)	118	106
Kc2(%)	114	98,7
Kc3(%)	112	101,2
Kc Moyen(%)	115	101,2
Coefficient de variation (%)	2,2	4,8

Taux de récupération T2	q1	q2
Kc1(%)	96	105
Kc2(%)	104	105
Kc3(%)	108	103
Kc Moyen(%)	102,6	104
Coefficient de variation (%)	5,9	1,4

Informations complémentaires

1. Dispositif de prélèvement

Le dispositif est constitué des éléments décrits ci-dessous. Chaque élément a son importance dans l'efficacité du dispositif.



N° SCHÉMA	DÉSIGNATION	FOURNISSEUR PROPOSÉ	RÉFÉRENCES FOURNISSEUR	UNITÉS DE COMMANDE
1	Cassette pour prélèvement d'aérosols en diamètre 37mm	Supelco Sigma Aldrich	23369	100
2	Membrane Gelman Zefluor 1 µm – 37 mm	Supelco Sigma Aldrich	23391	50
3	Grille inox-Filtre métallique	ATC-Fr	P118209	Lot de 10
4	Connecteur luer F-M PP marque Cole Parmer (45508-84)	Fischer Scientific	13518820	25
5a	Raccord luer mâle	Phenomenex	AHO-6054	2
5b	Joint torique viton 9/32 pouce (diamètre extérieur)	Radiospare	128-990	10
6a	Tube holder housing GILIAN 7-10*110mm, 5-8", L240	AD Air Solution	200113-10	Pack de 10
6b	Tube holder housing end, 5-8" for 7-10mm OD	AD Air Solution	800064-10	Pack de 10
6c	Tube holder hose barb fitting	AD Air Solution	800170-10	Pack de 10
7	Tubes ORBO 609 400/200 mg XAD-2 Supelco	Sigma Aldrich	20051	50
8	Tuyau exacanal 4*8 mm	VWR	228-0515	5 m

2.information sur le n-heptane

le n-heptane doit posséder le moins de pics interférents possible. Celui utilisé pour les validations est le n-heptane Lichrosolv ref 1.04390.1000, lot I783390 524 pureté ≥ 99 %.

3.Etalonnage

Exemple de gamme d'étalonnage :

Préparer une solution (Et-5) de n-hexadécane (C₁₆) avec environ 12 mg de C₁₆ exactement pesés dans 50 mL de n-heptane (solution à environ 240 µg/mL)
Préparer des étalons de travail en effectuant les dilutions suivantes :

	Et-1	Et-2	Et-3	Et-4	Et-5
Volume n-heptane (mL)	5	4,5	3,5	3	0
Volume ET 5 (mL)	0,05	0,5	1,5	3	5
Concentration de l'étalon (µg/mL)	2,4	24	72	120	240

Injecter dans la colonne chromatographique une quantité aliquote de chaque solution étalon préparée.
Tracer une courbe d'étalonnage.

intégration des chromatogrammes

L'intégration des chromatogrammes est un point important pour la qualité des résultats de quantification. Les solutions étalons et les échantillons doivent subir le même traitement d'intégration.

Pour une sensibilité et une répétabilité maximales, il est nécessaire de travailler avec le n-heptane le plus pur possible, ne présentant pas de pics interférents dans la zone d'intégration des chromatogrammes.

La dérive de la ligne de base au cours du temps doit être minimale et idéalement nulle. L'utilisation d'une température finale à 260°C y contribue. Cependant, en fonction de la qualité de la colonne chromatographique utilisée ainsi que de son ancienneté, la dérive peut devenir importante, compliquant ainsi le travail d'intégration et dégradant la sensibilité et la répétabilité. Une soustraction des chromatogrammes par un chromatogramme de type « ligne de base » (déroulement en acquisition du programme de chromatographie sans injection d'échantillon ni solvant), permettra de corriger cette dérive.

L'intégration est réalisée, de préférence automatiquement, depuis la base du pic de n-nonane (C₉) jusqu'à la fin du chromatogramme s'il n'y a pas de présence de dérive de la ligne de base. Un exemple d'intégration (ligne rouge) est donné ci dessous.

Exemple d'intégration d'un chromatogramme produit par l'analyse d'un prélèvement réalisé sur chantier.

4. Validation de la méthode analytique

L'analyse de solutions standard de n-alcanes en mélange permet d'identifier le bon fonctionnement de la technique chromatographique et de repérer les différents temps de rétention des composés organiques équivalents au C₉ jusqu'au C₃₀ et au-delà.

La méthode chromatographique utilisée est celle décrite dans la méthode M-3

Deux mélanges étalons commercialement disponibles chez Sigma-Aldrich ont été analysés, l'un contenant tous les n-alcanes de C₈ à C₂₀ (ref : 04070-5ML) et l'autre contenant tous les n-alcanes pairs de C₁₀ à C₄₀ (ref : 68281-2ML-F). Les concentrations précises de chaque alcane ne sont pas indiquées par le fournisseur, mais se situent à environ 40 mg/L pour chaque alcane dans le premier mélange et à environ 50 mg/L pour chaque alcane dans le second mélange.

Le chromatogramme, obtenu lors de l'analyse du mélange C₈ - C₂₀ dilué au 20^{ème} dans du n-heptane utilisé pour l'extraction des supports de collecte des fumées, est tracé en **Figure 1**.

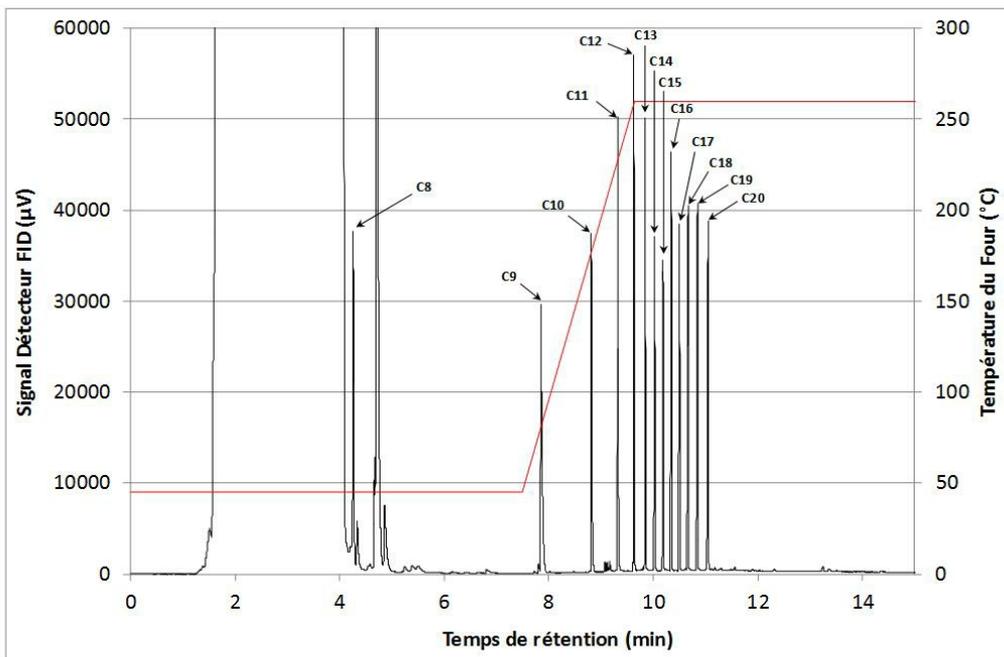


Figure 1 : Chromatogramme d'une dilution au 1/20^{ème} de la solution d'alcane de C8 à C20 à environ 40mg/L pour chaque alcane (FLUKA, ref 04070-5ML, Lot # BCBF9986V).

Les pics correspondants aux n-alcane de C9 à C20 sont groupés sur une amplitude de temps de rétention d'environ 3 minutes. Pour une meilleure quantification des fumées de bitume, il est nécessaire de réduire au maximum l'amplitude de rétention de ces alcane.

Le n-octane (C8) possède un temps de rétention très proche du pic de solvant n-heptane. Par ailleurs, un pic interférent émanant du n-heptane utilisé et possédant un temps de rétention légèrement supérieur au C8 peut perturber significativement la quantification des fumées si ce pic interférent et le pic de C8 sont inclus dans le processus d'intégration.

L'intégration des composés issus des fumées de bitume ne peut donc être réalisée qu'à partir du temps de rétention du n-nonane (C9).

La quantification des pics de n-alcane par rapport à une gamme d'étalonnage réalisée sur du n-hexadécane (C16) produit les résultats consignés dans le **Tableau 1**. Les concentrations des alcane sont proches de la valeur cible après dilution au 20^{ème} donnée par le fournisseur, avec un coefficient de variation de 10 % sur l'ensemble des alcane. Ces résultats démontrent le bon transfert de ces composés entre l'injecteur et la colonne.

Tableau 1 : Quantification des n-alcane de C8 à C20 présents dans la solution diluée au 20^{ème} du mélange standard à environ 40mg/L pour chaque alcane.

n-Alcane	Aire de Pic (µV/s)	Concentration (µg/mL)
C8	49494	2,27
C9	56034	2,53
C10	40311	1,90
C11	41943	1,96
C12	41579	1,95
C13	41658	1,95
C14	41521	1,95
C15	41364	1,94
C16	54509	2,47
C17	41835	1,96
C18	46683	2,15
C19	44322	2,06
C20	43843	2,04
Moyenne	45007	2,09
CV	12%	10%

La même méthode chromatographique ainsi que la méthode de quantification utilisées précédemment sont employées pour l'analyse de la dilution du mélange d'alcane pairs de C10 à C40. Le chromatogramme obtenu est tracé en **Figure 2**.

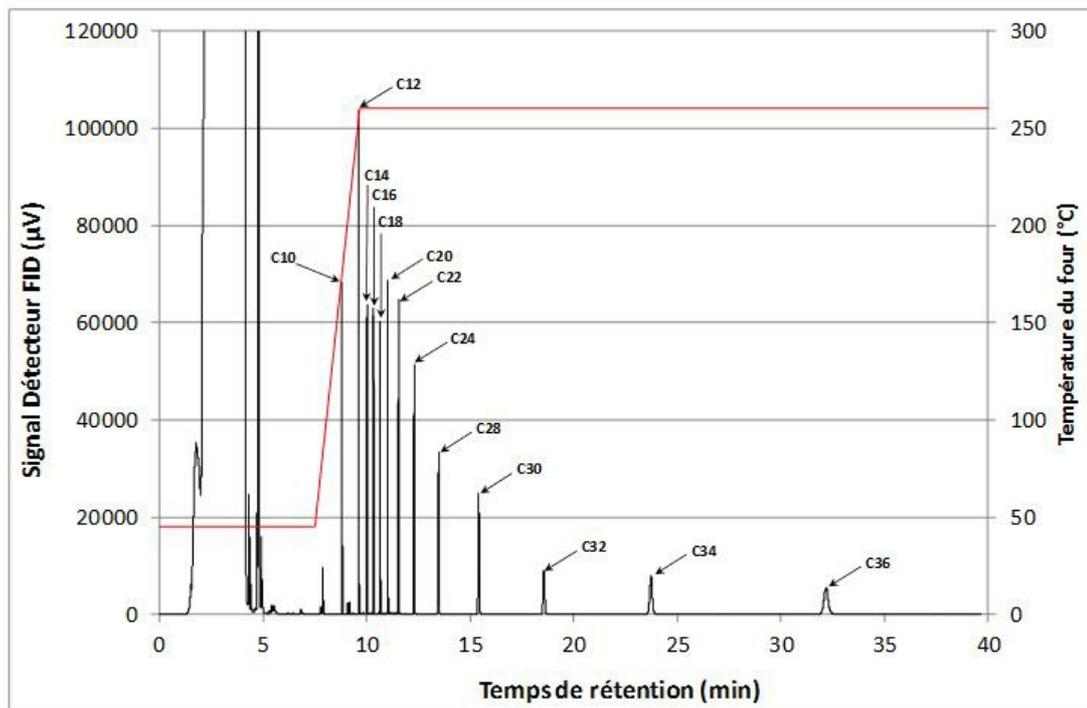


Figure 2 : Chromatogramme d'une dilution au 1/20^{ème} de la solution d'alcane pairs de C10 à C40 à environ 50 mg/L pour chaque alcane (FLUKA, ref 68281-2ML-F, Lot # BCBJ9497V).

La **Figure 2** redémontre le caractère groupé des n-alcane de C10 à C24. Puis de C28 à C36, le temps de rétention s'allonge progressivement, les hauteurs de pics diminuent alors que les largeurs de pics augmentent. Le nombre de plateaux théoriques offert par la colonne augmente avec la longueur des n-alcane jusqu'à ne plus être optimal. Après 40 minutes d'analyse, l'acquisition a été stoppée, ne permettant pas l'analyse des C38 et C40 restants sur la colonne. Ces derniers composés sont peu pertinents en comparaison de ceux présents dans les fumées de bitume qui se limitent à un temps de rétention équivalent à celui du C30. Cependant, il est envisageable d'augmenter la température finale du four fixée initialement 260°C à partir du temps de rétention du C30 afin d'éluer plus rapidement les composés équivalents au C40. Toutefois, un soulèvement significatif de la ligne de base liée au bleeding de la colonne chromatographique a été observé ce qui complique le traitement et l'intégration des chromatogrammes.

Conseil d'optimisation de la méthode chromatographique :

Dans le cas où les quantifications sont divergentes par rapport aux concentrations attendues et dans le cas d'une variation importante des quantifications avec l'apparition d'une tendance (perte de composés « légers » C8 à C12 ou perte de composés lourds de C20 à C40), cela peut-être révélateur d'un défaut d'injection ou de transfert des composés sur la colonne chromatographique.

Les paramètres à vérifier sont alors :

- La compatibilité entre volume de l'insert d'injecteur avec le volume d'extrait injecté converti à l'état vapeur à la température de l'injecteur
- L'adaptation du temps de transfert des composés sur la colonne en mode SPLITLESS avant ouverture du Split
- La température adéquate de l'injecteur

Note : Un mélange d'alcane commercial de C9 à C36 et dont les concentrations sont certifiées est disponible chez RESTEK sous la référence « connecticut ETPH calibration mixture », ref cat : 31614. Chaque alcane ayant une concentration connue d'environ 1 mg.ml⁻¹.

Chromatogrammes de fumées de bitume

L'analyse d'un condensat de fumée de bitume généré à partir d'un échantillon de bitume chauffé à 170 °C produit le chromatogramme représenté en Figure 3.

Les composés issus des fumées de bitume forment un massif dont la base se répartit entre le C12 et le C24 et centré sur le C16. Cette forme de massif est caractéristique des fumées de bitume générées en laboratoire à partir de différents échantillons de bitume. Par ailleurs, les analyses de prélèvements réalisés sur le terrain tendent aussi vers cette forme de massif (Figure 4) qui peut être légèrement décalé ou étalé dans le temps par rapport au condensat du fait de la grande variabilité des compositions des bitumes utilisés et de leur mode d'application sur le terrain.

Afin d'obtenir la meilleure limite de quantification possible, il est nécessaire de limiter au maximum l'étalement de la base de ce massif, ce qui aura pour conséquence d'augmenter la hauteur. Le fort gradient de température à 100°C/min du four y contribue.

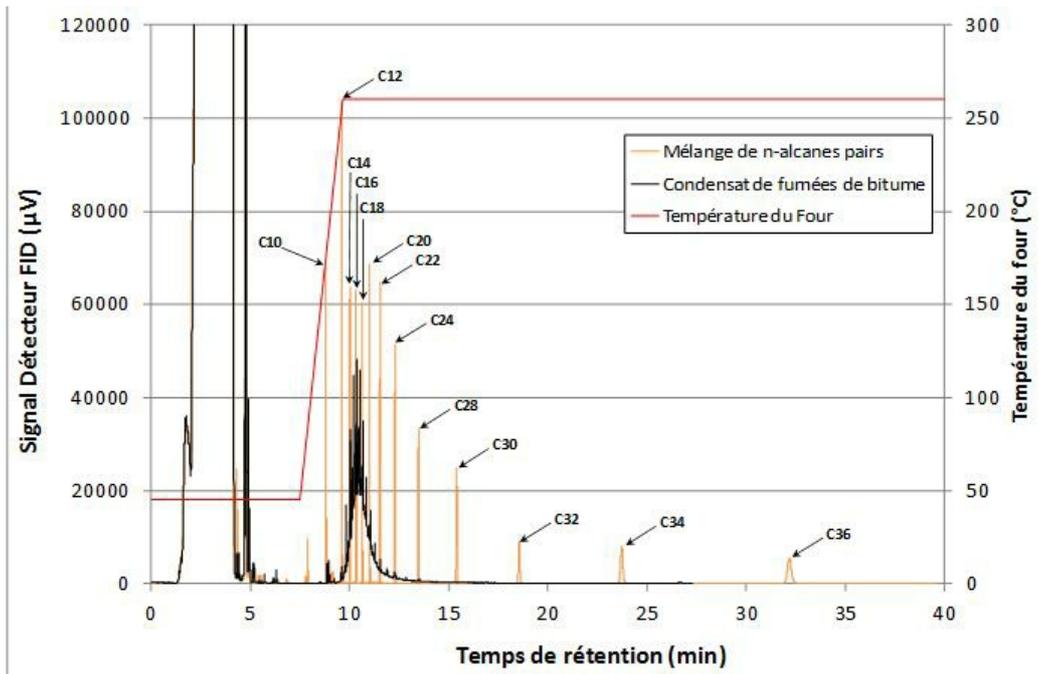


Figure 3 : Chromatogramme d'une solution à 77 µg/mL de condensat de fumées de bitume dans du n-heptane (courbe noire) mis en relation avec le chromatogramme de la solution d'alcane pairs de C10 à C40.

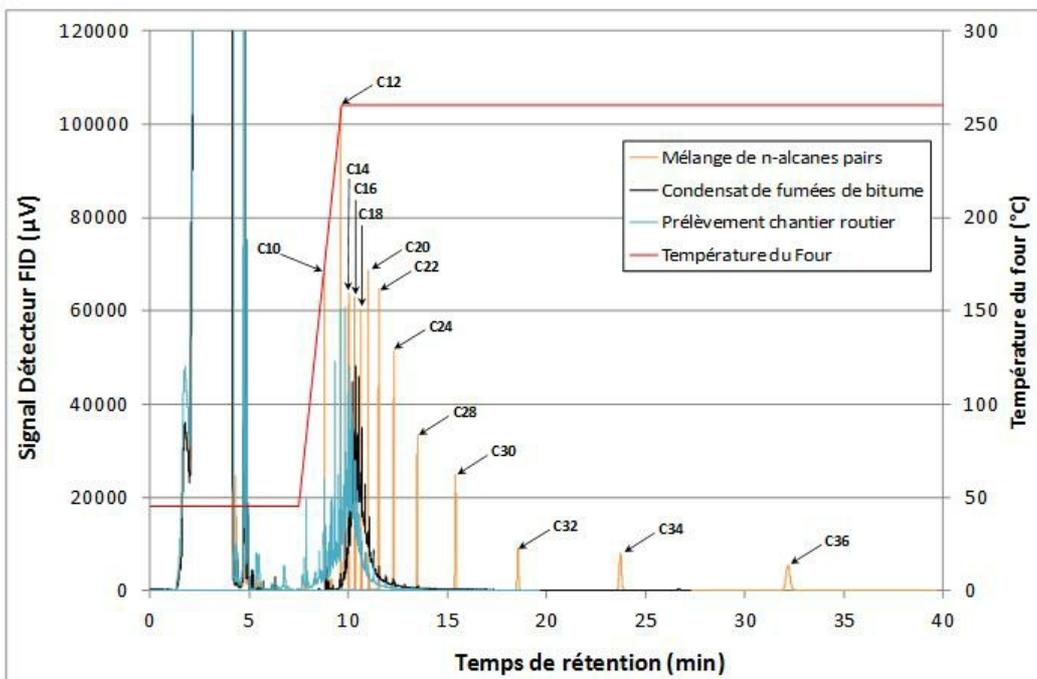


Figure 4 : Comparaison de chromatogrammes d'alcane pairs, d'un condensat de fumées de bitume et d'un prélèvement sur un chantier routier.