

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_451	HDI M-451

Données de validation principales

Généralités

Les performances du CIP10-I équipé d'une mousse imprégnée ont été comparées aux méthodes de prélèvement existantes, barboteur, filtre imprégné en cassette et dénuodeur. Le CIP10-I s'est montré plus performant que les méthodes actuelles, tout particulièrement aux fortes concentrations et sur des temps longs, et adapté au prélèvement individuel, contrairement au barboteur.

Substance	HDI
Existe-t-il une VLEP ?	oui
VLEP 8h	75 µg/m ³
Existe-t-il une VLEP-CT ?	oui
VLEP-CT	150 µg/m ³

Choix du domaine de validation :

La validation s'appuie sur la fiche du guide méthodologique " **Mise au point des prélèvements et analyse des aérosols semi-volatils** ¹ " moyennant quelques adaptations dues au grand débit de prélèvement et à la capacité des mousses imprégnées. Le domaine de validation s'étend de 1/10 VLEP-8h à 2* VLEP-8h pour des prélèvements de 4 heures.

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

Cette méthode a été validée sur des particules de HDI de diamètre médian en masse (MMAD) de 3,8 µm , représentatives des particules prélevées en entreprises, dont la granulométrie a été caractérisée en amont.

Dispositif de prélèvement :

CIP10-I , fraction inhalable.

Débit prélèvement	10 L/min
-------------------	----------

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR AUTOMATIQUE

Volume injecté _____ 10 μ L

1 colonne :

Colonne _____ ■ PHASE INVERSE

Nature phase _____ ■ C18

Granulométrie _____ 5 μ m

Longueur _____ 25 cm

Diamètre _____ 4,6 mm

Commentaires _____ La colonne utilisée pour la mise au point était une C18 Ultra AQ Resteck®.

1 détecteur :

ULTRA VIOLET(UV)

Longueur d'onde 1 (ou excitation) en nm _____ 242

Phase mobile	Pourcentage	Présence d'un tampon	Nature tampon	Commentaires / Débit																		
ACETONITRILE	50																					
EAU	50	oui	4.44 g/L d'acétate d'ammonium pH ramené à 3.5 par adjonction d'acide sulfurique à 95 %.	<p>gradient d'élution 1mL/min</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Temps min</th> <th>% eau tamponnée</th> <th>% acétonitrile</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>5</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>25</td> <td>25</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>28</td> <td>25</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> <tr> <td>35</td> <td>50</td> <td>50</td> </tr> </tbody> </table>	Temps min	% eau tamponnée	% acétonitrile	5	50	50	25	25	75	28	25	75	30	50	50	35	50	50
Temps min	% eau tamponnée	% acétonitrile																				
5	50	50																				
25	25	75																				
28	25	75																				
30	50	50																				
35	50	50																				

Recommandations particulières :

La chaîne doit être rincée sous acétonitrile/eau sans tampon avant arrêt pour éviter la cristallisation dans les tubulures.

Validation Méthode Analytique

Répétabilité _____ 4,7%

Limite de détection (LD) _____ 0,067 μ g sur le dispositif

Limite de quantification (LQa) _____ 0,2 μ g sur le dispositif

Réponse analytique - linéarité :

Les étalons sont préparés sur le support de prélèvement pour prendre en compte l'effet de matrice.

La linéarité a été vérifiée pour une concentration comprise entre 0 et 3 μ g/mL de HDI dérivé correspondant à 0,91 μ g/mL de HDI (Cf domaine d'étalonnage). Au-delà l'échantillon devra être dilué avant une seconde analyse.

Taux de récupération

Pour VLEP-8h

Les taux de récupération ont été déterminés pour 3 niveaux de charge, par prélèvement de 4 heures dans une atmosphère contrôlée de HDI (1/10VLEP-8h, VLEP-8h et 2VLEP-8h) générée dans un banc de génération, à 20°C, sous un taux d'humidité de 50 %. La concentration de référence a été déterminée par prélèvement de 4 fois une heure sur cassettes contenant un filtre imprégné de MPP à 2L/min. Les concentrations mesurées par le CIP10 étant parfois plus importantes que celles mesurées par la cassette, dues à de meilleures performances du CIP10 vis-à-vis de la cassette, on obtient des taux de récupération supérieurs à 100 %.

	essai 1	essai 2	essai 3
Quantité collectée (µg)	38,77	227,21	650,11
KT1(%)	125	121	130
KT2(%)	119	127	120
KT3(%)	143	133	114
KT4(%)	110	116	98
KT5(%)	147	111	111
KT6(%)	115	104	111
KT Moyen(%)	126	118	114
Ecart type	15,13	10,50	10,55
Coefficient de variation(%)	12	8,86	9,2

Efficacité de piégeage

L'efficacité de piégeage de la mousse imprégnée du CIP10-I a été évaluée en prélevant pendant 5h (soit 1h de plus que la durée max conseillée) dans un banc de génération à une concentration de 2*VLEP-8h, à 20°C sous 80 % d'humidité relative (protocole norme X43-215). Il n'est pas possible de monter deux CIP10 en série et donc de traiter la 2^{ème} mousse comme une 2^{ème} plage. Pour évaluer l'efficacité de piégeage du CIP10-I, des cassettes contenant des filtres imprégnés sont placées en sortie du CIP10 et changées toutes les heures.

La quantité de HDI mesurée sur les cassettes est de 0,5 µg pour 5 heures de prélèvement, soit 0,5 % de la quantité prélevée par la mousse. L'efficacité de piégeage est confirmée pour le HDI sur 5 heures de prélèvement à 2*VLEP-8h.

Conservation après prélèvement

Méthode appliquée / conditions de prélèvement :

Les conservations à 7 jours à 20 °C n'ont pas été validées ; nous avons donc testé T1 = 7 jours à 4 °C et T2 = 28 jours à 4 °C.

Les mousses sont dopées aux deux niveaux de charge, puis les CIP10 prélèvent 4 heures dans une enceinte à 20 °C sous un taux d'humidité de 50 %.

q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 19,9 µg

q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 322,69 µg

Temps de conservation

Temps 1 _____ 7 jours à 4 °C

Temps 2 _____ 28 jours à 4 °C

Taux de récupération T1	q1	q2
Kc1(%)	86	159
Kc2(%)	101	147
Kc3(%)	87	115
Kc Moyen(%)	92	141
Coefficient de variation (%)	9,27	16,1

Taux de récupération T2	q1	q2
Kc1(%)	159	133
Kc2(%)	147	117
Kc3(%)	115	112
Kc Moyen(%)	141	121
Coefficient de variation (%)	16,1	9,02

Données de validation - données 2

Pour VLEP-CT

La validation VLEP-CT a été réalisée pour 15 minutes de prélèvement.

Des essais supplémentaires sont en cours pour pouvoir valider pour VLEP-CT 5 minutes.

Taux de récupération

Pour VLEP-CT

Les taux de récupération ont été déterminés pour 2 niveaux de charge, par prélèvement respectivement de 15 et 30 minutes dans une atmosphère contrôlée de HDI (1/10 VLEP-5 min, 2VLEP-5 min) générée dans un banc de génération, à 20°C, sous un taux d'humidité de 50 %. La concentration de référence a été déterminée par prélèvement sur cassettes contenant un filtre imprégné de MPP à 2L/min.

	essai 1	essai 2
KT1(%)	125	97
KT2(%)	148	111
KT3(%)	134	125
KT4(%)	62	107
Quantité collectée (µg)	1,11	83,84
KT5(%)	62	99
KT6(%)	83	125
KT Moyen(%)	102	111
Ecart type	38,02	12,06
Coefficient de variation(%)	37,22	10,89

Informations complémentaires

Fabrication des étalons monomères isocyanates

Pour réaliser les étalons sur mousses imprégnées, des solutions mères de HDI, 2,4-TDI et 2,6-TDI sont préparées comme suit :

	Solution mère HDI
Masse d'isocyanate (mg maximum)	50
Volume de toluène (mL)	10

Chaque constituant est pesé de manière à déterminer pour chaque solution mère la concentration en isocyanate :

$$C^{\circ} \text{isocyanate sol}^{\circ} \text{ mère (mg/ml)} = \frac{\text{masse isocyanate (mg)}}{\text{masse toluène (g)}} * \text{densité toluène (g/ml)}$$

Attention : ne pas dépasser une concentration de 5 mg/mL car après un temps de repos et après avoir été au réfrigérateur les solutions deviennent troubles.

Une fraction de 4 mL de la solution mère est ensuite mélangée avec 16 mL de toluène. Les concentrations en isocyanates de la solution fille sont alors calculées comme suit :

$$C^{\circ} \text{isocyanate sol}^{\circ} \text{ fille (mg/ml)} = \frac{\text{Volume sol}^{\circ} \text{ mère (ml)} * C^{\circ} \text{ sol}^{\circ} \text{ mère (mg/ml)} * 1000}{\text{Volume sol}^{\circ} \text{ mère (ml)} + \text{volume toluène (ml)}}$$

Chaque constituant est pesé ; les différents volumes en ml sont calculés à partir de la masse en g et de la densité du toluène en g/ml.

5 solutions de dopage (E1 à E5) sont ensuite préparées en diluant la solution fille dans le toluène :

Solutions de dopage

	Vol toluène (mL)	Vol solution fille (mL)
E1	9,85	0,150
E2	9,7	0,300
E3	9,25	0,750
E4	9	1
E5	8	2

Chaque constituant est pesé. Les concentrations en isocyanates des solutions de dopage sont calculées comme suit :

$$C^{\circ} \text{isocyanate (µg/ml)} = \frac{V \text{ sol}^{\circ} \text{ fille (ml)} * C^{\circ} \text{isocyanate sol}^{\circ} \text{ fille (mg/ml)}}{\text{Volume total (ml)}} * 1000$$

5 mousses imprégnées (EM1 à EM5) sont ensuite dopées avec 20 µL de solution de dopage puis extraites dans 5 mL d'acétonitrile, passées 30 minutes aux ultra-sons puis filtrées. Les 5 mL d'acétonitrile (ACN) sont également pesés.

La concentration de chaque étalon est alors calculée comme suit :

$$C^{\circ} \text{ isocyanate } (\mu\text{g/ml}) = \frac{C^{\circ} \text{ isocyanate sol}^{\circ} \text{ dopage } (\mu\text{g/ml}) * 0,02}{V_{ACN} \text{ (ml)}}$$

Une mousse imprégnée non dopée est également extraite dans 5 mL d'acétonitrile puis filtrée avant analyse ; elle servira de blanc.

La concentration en HDI dérivé est ensuite calculée en divisant la concentration en HDI de l'étalon par le facteur de conversion du HDI, soit 0,3043.

Exemple de Courbe d'étalonnage du HDI dérivé sur mousse imprégnée :

