

## Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_452	TDI 2-4 TDI 2-6 M-452

### 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** \_\_\_\_\_ Diisocyanate de m-tolylidène

**Existe-t-il une VLEP ?** \_\_\_\_\_ oui

**VLEP 8h** \_\_\_\_\_ 80 µg/m<sup>3</sup>

**Existe-t-il une VLEP-CT ?** \_\_\_\_\_ oui

**VLEP-CT** \_\_\_\_\_ 160 µg/m<sup>3</sup>

#### Choix du domaine de validation :

La VLEP-CT est donnée pour 5 minutes de prélèvement.

La méthode de validation s'appuie sur la fiche du guide "**Mise au point des prélèvements et analyses des aérosols semi-volatils**<sup>1</sup>" 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 et 2\* VLEP-8h pour des prélèvements de 4 heures.

<sup>1</sup> <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 TDI de diamètre médian en masse (MMAD) de 5,3 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 µL

### 1 colonne :

Colonne \_\_\_\_\_ ■ PHASE INVERSE

Nature phase \_\_\_\_\_ ■ C18

Granulométrie \_\_\_\_\_ 5 µm

Longueur \_\_\_\_\_ 25 cm

Diamètre \_\_\_\_\_ 4,6 mm

Commentaires \_\_\_\_\_ La colonne utilisée lors de la validation était une C18 Ultra AQ Restek®.

### 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, le pH est ramené à 3,5 par adjonction d'acide sulfurique à 95 %.	<p><b>Gradient d'élution 1 mL/min</b></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

### Description de la méthode :

La répétabilité, la limite de détection, la limite de quantification et la linéarité sont étudiées à partir de deux solutions mères contenant l'une du TDI 2-4 et l'autre du TDI 2-6 dans du toluène. Ces deux solutions sont ensuite diluées ensemble dans le toluène. Des mousses imprégnées sont alors dopées avec 20 µL de ces solutions diluées.

Que ce soit pour le TDI 2-4 et le TDI 2-6 les résultats obtenus sont identiques.

Répétabilité	2,2%
Limite de détection (LD)	0,06 µg
Limite de quantification (LQa)	0,2 µg

### Réponse analytique - linéarité :

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

La linéarité a été vérifiée pour une concentration comprise entre 0 et 3 µg/mL de TDI dérivé correspondant à 0 à 0,93 µg/mL de TDI (Cf domaine d'étalonnage). Au-delà l'échantillon devra être dilué avant une seconde analyse.

## Taux de récupération

### Validation TDI 2-4

#### VLEP-CT

Les taux de récupération ont été déterminés pour 2 niveaux de charge, par prélèvement respectivement de 5 et 10 minutes dans une atmosphère contrôlée de TDI (1/10 VLEP-CT et 2VLEP-CT) 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 courte durée sur une cassette contenant un filtre imprégné de MPP à 2L/min.

	essai 1	essai 2
Quantité collectée (µg)	0,39	25,20
KT1 (%)	112	92
KT2 (%)	92	98
KT3 (%)	124	124
KT4 (%)	91	90
KT5 (%)	79	89
KT6 (%)	113	99
KT moyen (%)	102	99
Ecart type	17,12	12,9
CV %	16,82	13,1

#### VLEP-8h

Les taux de récupération ont été déterminés pour 3 niveaux de charge, par prélèvement de 4 heures dans une atmosphère contrôlée de TDI (1/10 VLEP-8h, VLEP-8h, 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 1 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)	20,80	153,34	518,92
KT1(%)	93	121	124
KT2(%)	92	130	120
KT3(%)	117	140	113
KT4(%)	79	112	100
KT5(%)	114	109	109
KT6(%)	82	107	112
KT Moyen(%)	96	120	113
Ecart type	16,00	13,01	8,28
Coefficient de variation(%)	16,61	10,86	7,3

### Efficacité de piégeage

L'efficacité de piégeage de la mousse imprégnée du CIP10-I vis-à-vis du 2,4-TDI été évaluée en prélevant pendant 5h (soit 1h de plus que la durée maximum 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<sup>ème</sup> mousse comme une 2<sup>ème</sup> 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 2,4-TDI mesurée sur les cassettes est de 0,6 µg pour 5 heures de prélèvement, soit 0,9 % de la quantité prélevée par la mousse.

L'efficacité de piégeage est confirmée pour le 2,4-TDI 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 puis T2 = 28 jours à 4°C

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

q1

Niveau de charge 1 (q1) \_\_\_\_\_ 16,1 µg

q2

Niveau de charge 2 (q2) \_\_\_\_\_ 309,21 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(%)	79	145
Kc2(%)	99	131
Kc3(%)	93	112
Kc Moyen(%)	90	129
Coefficient de variation (%)	11,07	12,57

Taux de récupération T2	q1	q2
Kc1(%)	97	94
Kc2(%)	89	113
Kc3(%)	83	121
Kc Moyen(%)	90	109
Coefficient de variation (%)	7,94	12,52

## Données de validation - données 2

### Validation TDI 2-6

#### Taux de récupération

#### VLEP-CT

Les taux de récupération ont été déterminés pour 2 niveaux de charge, par prélèvement respectivement de 5 et 10 minutes dans une atmosphère contrôlée de TDI (1/10 VLEP-CT et 2VLEP-CT) 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 courte durée sur une cassette contenant un filtre imprégné de MPP à 2L/min.

	essai 1	essai 2
Quantité collectée (µg)	0,48	30,58
KT1 (%)	84	102
KT2 (%)	92	109
KT3 (%)	128	135
KT4 (%)	105	100
KT5 (%)	97	103
KT6 (%)	130	112
KT moyen (%)	106	110
Ecart type	19,11	12,9
CV %	18,04	11,7

### VLEP-8h

Les taux de récupération ont été déterminés pour 3 niveaux de charge, par prélèvement de 4 heures dans une atmosphère contrôlée de TDI (1/10 VLEP-8h, VLEP-8h, 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 1 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)	26,47	204,96	698,01
KT1(%)	95	116	106
KT2(%)	94	120	97
KT3(%)	119	129	94
KT4(%)	81	107	92
KT5(%)	114	102	93
KT6(%)	81	99	92
KT Moyen(%)	97	112	96
Ecart type	16,13	11,45	5,57
Coefficient de variation(%)	16,58	10,20	5,8

### Efficacité de piégeage

L'efficacité de piégeage de la mousse imprégnée du CIP10-I vis-à-vis du 2,6-TDI a été évaluée en prélevant pendant 5h (soit 1h de plus que la durée maximum 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<sup>ème</sup> mousse comme une 2<sup>ème</sup> 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 2,6-TDI mesurée sur les cassettes est de 0,3 µg pour 5 heures de prélèvement, soit 0,3 % de la quantité prélevée par la mousse.

L'efficacité de piégeage est confirmée pour le 2,6-TDI 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 puis T2 = 28 jours à 4°C

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

q1

Niveau de charge 1 (q1) \_\_\_\_\_ 18,23 µg

q2

Niveau de charge 2 (q2) \_\_\_\_\_ 311,54 µg

### Temps de conservation

1. Temps 1 \_\_\_\_\_ 7 jours à 4 °C

2. Temps 2 \_\_\_\_\_ 28 jours à 4 °C

Taux de récupération T1	q1	q2
Kc1(%)	82	128
Kc2(%)	99	126
Kc3(%)	92	80
Kc Moyen(%)	91	112
Coefficient de variation (%)	9,27	24,36

Taux de récupération T2	q1	q2
Kc1(%)	98	88
Kc2(%)	90	100
Kc3(%)	81	97
Kc Moyen(%)	90	95
Coefficient de variation (%)	9,64	6,88

## Informations complémentaires

### Etalonnage

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 TDI 2-4	Solution mère TDI 2-6
Masse d'isocyanate	50 mg maximum	50 mg maximum
Volume toluène	10 mL	10 mL

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 deux solutions mères sont ensuite mélangées avec 12 mL de toluène. Les concentrations en isocyanates de la solution fille sont alors calculées comme suit :

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

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 :

	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 :

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

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 :

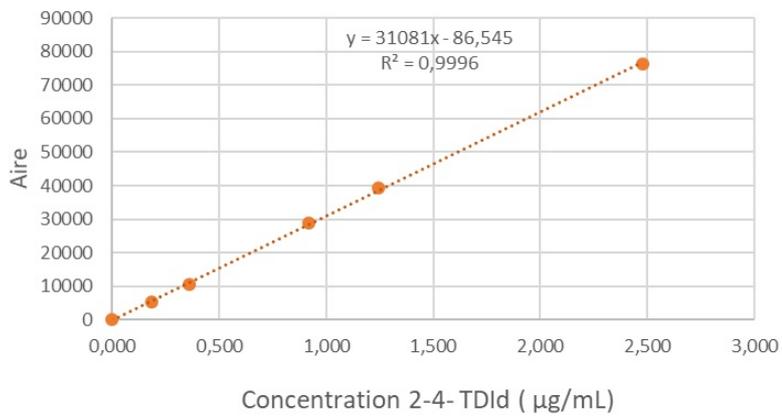
$$C^{\circ} \text{ isocyanate } (\mu\text{g/ml}) = \frac{C^{\circ} \text{ isocyanate sol}^{\circ} \text{ dopage } (\mu\text{g/ml}) * 0,02}{V_{ACN} \text{ (ml)}}$$

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

La concentration en TDI dérivé est ensuite calculée en divisant la concentration en TDI de l'étalon par le facteur de conversion du TDI, soit 0,3117.

Exemple de Courbe d'étalonnage du 2,4-TDI et du 2,6-TDI dérivé en solution et sur mousse imprégnée :

2-4 TDI dérivé



2-6 TDI dérivé

