

## Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_447	MDI M-447

### Données de validation principales

#### Généralités

Substance	MDI
Existe-t-il une VLEP ?	oui
VLEP 8h	0,1 mg/m <sup>3</sup>
Existe-t-il une VLEP-CT ?	oui
VLEP-CT	0,2 mg/m <sup>3</sup>

#### Choix du domaine de validation :

Contrairement aux méthodes de prélèvement atmosphérique, le domaine de validation ne peut être défini en fonction de valeurs limites réglementaires ou de valeurs guides relatives à l'exposition professionnelle aux polluants surfaciques. Devant l'absence de telles valeurs, la méthode a été validée pour un domaine de concentrations surfaciques proches de la valeur q8h.

Cette valeur est définie comme étant la quantité théorique sédimentée pendant 8 heures pour une concentration atmosphérique égale à la VLEP-8h. Cette valeur tient aussi compte de la granulométrie et de la densité du polluant. Voir le **protocole de mise au point de méthode de prélèvement surfacique** <sup>1</sup>.

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

Granulométrie approximative des aérosols : 1 µm

Densité : 1,3

Vitesse de sédimentation théorique pour une densité de 1,3 : 3.10<sup>-5</sup> m/s

q8h calculée = 1,1 µg/100 cm<sup>2</sup>

Compte tenu des limites analytiques, et pour pouvoir doser des quantités correspondant à d'éventuels faibles taux de récupération (<5 %), la méthode a été validée pour 2 \* q8h et 20 \* q8h, soit 2,2 et 22 µg/100 cm<sup>2</sup>.

#### Dispositif de prélèvement :

Demi-compresse en coton tissé de masse approximative 500 mg : compresse coton tissé Mercurochrome® coupées en deux parties égales.

Chaque demi-compresse est trempée dans une solution de 1,2 méthoxy phénylpipérazine (MPP) à 3 g/L dans le toluène, puis séchées sous sorbonne.

Les demi-compresse imprégnées sèches peuvent être conditionnées groupées dans un contenant type verre ambré ou verre à l'abri de la lumière.

## 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

Température d'utilisation \_\_\_\_\_ 25 °C

Commentaires \_\_\_\_\_ La colonne utilisée lors des essais 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
ACETONITRILE	50		
EAU	50	oui	acétate d'ammonium 4,44 g/L pH ramené à 3,5 avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 95%

### Recommandations particulières :

#### Gradient d'élution 1 mL/min

Temps min	% eau tamponnée	% ACN
5	50	50
25	25	75
28	25	75
30	50	50
35	50	50

## Validation Méthode Analytique

### Limite de quantification (LQa) :

0,063 µg/mL

## Prélèvements surfaciques

L'influence du niveau de charge a été étudiée pour deux concentrations surfaciques : q<sub>1</sub> = 2,2 µg/100 cm<sup>2</sup> et q<sub>2</sub> = 22 µg/100 cm<sup>2</sup>.

Des solutions individuelles de MDI sont réalisées à des concentrations de 2,2 µg/mL et 22 µg/mL pour les dopages des surfaces de référence (plaques de 10\*10 cm) aux deux niveaux de charges q<sub>1</sub> et q<sub>2</sub>.

Les surfaces de références sont préalablement nettoyées avec une compresse imprégnée de solvant puis laissées sous sorbonne pour séchage après dopage.

Les surfaces de référence sont dopées à l'aide des solutions. Des volumes de 1 mL sont répartis sur chaque plaque (selon le protocole de mise au point de méthodes de prélèvement surfacique).

Par ailleurs, les isocyanates ayant des tensions de vapeurs situées en limite de classement comme composés organiques semi-volatils, une partie de la quantité déposée peut s'évaporer lors du séchage sous sorbonne. Cette évaporation a donc été évaluée en déposant des quantités de 1 mL sur des récipients larges d'environ 100 cm<sup>2</sup>, puis laissés sous sorbonne pendant 30 minutes à côté des plaques dopées. Ensuite, 10 mL d'acétonitrile ont été ajoutés au bout de 30 minutes pour mettre en solution le MDI toujours

présent. Il ressort qu'au bout de 30 minutes, seuls 46 % et 48 % restent présents sur les surfaces, respectivement pour q1 et q2. Les taux de récupération ont été calculés par rapport à ces quantités restantes.

Les prélèvements ont été réalisés par essuyage à l'aide de demi-compresse en coton tissé (Mercurochrome®) pré-imprégnées en MPP (cf. ci-dessus) puis imprégnées de 500 µL de solvant au moment du prélèvement. Quatre solvants d'imprégnation ont été évalués : éthanol, toluène, éthanol/eau (95 :5) et isopropanol (cf. tableaux de résultats d'efficacité des solvants d'imprégnation).

Pour chaque plaque dopée, un premier essuyage est effectué en réalisant des allers-retours avec la demi-compresse de sorte à couvrir toute la superficie de 100 cm<sup>2</sup>. La demi-compresse est repliée sur elle-même puis un second essuyage perpendiculaire au premier est réalisé. Enfin, la demi-compresse est de nouveau repliée sur elle-même afin de réaliser un troisième essuyage identique au premier.

Remarque : ce mode de pliage de la compresse peut être adapté par l'opérateur s'il le juge pertinent ou nécessaire, notamment en fonction du type de compresse utilisée.

## Protocole de préparation des échantillons

Chaque demi-compresse est placée dans un flacon en verre d'au moins 15 mL. Un volume de 10 mL d'acétonitrile est ajouté pour extraction par agitation 10 minutes puis 10 minutes dans une cuve à ultra-sons. Enfin, les extraits sont filtrés (0,45 µm, PTFE) avant injection.

## Taux de récupération

**Rendements de récupération obtenus pour le MDI déposé sur les surfaces. Solvants d'imprégnation : éthanol (EtOH), toluène (TOL), éthanol/eau (95/5), isopropanol (IP).**

charge	q1 (2,2 µg)				q2 (22 µg)			
	EtOH	TOL	EtOH /H <sub>2</sub> O (95 :5)	IP	EtOH	TOL	EtOH /H <sub>2</sub> O (95 :5)	IP
KT1 %	79	97	50	103	93	89	40	89
KT2 %	76	133	46	90	81	57	49	71
KT3 %	58	105	131	29	69	86	63	83
KT4 %	102	116	98	60	69	111	47	60
Kt moyen %	79	113	81	71	78	86	50	76
Ecart type %	18	26	40	33	12	22	10	13

**L'éthanol est retenu car moins toxique que le toluène.** La pression de vapeur de l'éthanol augmentant de façon exponentielle en fonction de la température, lors de prélèvements à des températures ambiantes supérieures à 30°C, ce solvant pourra être remplacé par de l'isopropanol, moins volatil.

Les taux de récupération maximums obtenus sont sensiblement inférieurs à 90 %, valeur préconisée dans le **guide de mise au point**<sup>2</sup>. Ces résultats sont en partie dus à la complexité du prélèvement proposé mettant en jeu une réaction chimique sur une durée de contact limitée avec la surface. Si l'opérateur le juge pertinent pour son interprétation, la quantité de MDI obtenue après analyse pourra être pondérée d'un facteur correctif selon :

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

$$\text{Masse corrigée} = \text{Masse dosée} * (100 / \text{Kt})$$

## Conservation après prélèvement

Les essais de conservation ont été réalisés pour des durées de 10 jours et 28 jours à 4°C avec une charge de 22 µg (1 mL d'une solution à 22 µg/mL) déposée sur des demi-compresse (puis évaporées sous sorbones avant analyse à t0 ou conservation).

	10 jours à 4 °C	28 jours à 4 °C
Charge	22 µg/100 cm <sup>2</sup>	22 µg/100 cm <sup>2</sup>
KC1 %	101	106
KC2 %	103	104
KC3 %	103	106
KC Moyen %	102	105
Ecart type %	1	1

## Informations complémentaires

### Préparation de MDI dérivé pour l'étalonnage.

L'étalonnage externe peut être effectué à partir de MDI dérivé, isolé purifié.

La dérivation est réalisée conformément à la méthode de Purnell et coll.

- $10^{-3}$  mole d'isocyanate monomère est dissoute dans 20 mL de toluène anhydre,
- on ajoute 5 mL d'une solution de 1-(2-méthoxyphényl) pipérazine à 1 mol/L.

Le mélange est ensuite agité et chauffé (à 60 °C environ) pendant 30 minutes puis laissé au repos une heure.

Le dérivé précipite sous forme de cristaux blancs recueillis sur fritté, lavés plusieurs fois avec du toluène afin d'éliminer l'excès de réactif.

La pureté du dérivé peut être contrôlée :

- par la détermination de sa température de fusion soit 209-211 °C .

### Solutions écartées

1 | Malgré des rendements de récupération sensiblement meilleurs, l'utilisation du toluène comme solvant d'imprégnation est écartée au profit de l'éthanol. En effet, l'utilisation sur le terrain de ce solvant moins toxique est préférable.

2 | La méthode n'a pas pu être validée pour d'autres isocyanates, tels que le HDI ou le TDI. En effet, ceux-ci présentent des tensions de vapeurs plus élevées que le MDI et sont entièrement évaporés après 30 minutes sous sorbonne.