

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_446	Fluides de coupe M-446

Données de validation principales

Généralités

La validation de la méthode de prélèvement surfacique a été effectuée pour 3 huiles : 2 huiles entières (H1 et H2) et un fluide aqueux (H3) de composition stérique variées (cf. chromatogramme obtenu par SEC-fluo en figure 1).

Deux solvants d'imprégnation des lingettes ont été testés : l'éthanol, 99+ % et le tétrahydrofurane (THF), 99+ %, stabilisé avec Butylhydroxytoluène (BHT).

Choix du domaine de validation :

Il n'existe pas de valeurs limites françaises. Nous utilisons pour nos calculs les valeurs étrangères :

- Niosh 0,5 mg/m³ pour la fraction inhalable
- HSE : 1 mg/m³ pour les particules totales de fluides de coupe

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 centré sur 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 (voir le protocole de mise au point de méthode de prélèvement surfacique ¹). Cette valeur tient également compte de la granulométrie et de la densité du polluant.

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

Granulométrie approximative des aérosols : 10 µm

Densité des huiles entières et des fluides aqueux ≈ 1

Vitesse de sédimentation théorique pour une densité de 1 : 0,003 m/s

q8h calculée = 0,86 mg/100 cm², valeur approximée à 1 mg/100 cm²

La méthode a été validée pour q8h et 10 q8h, soit 1 et 10 mg/100 cm², compte tenu de l'accumulation probable de fluides d'usage sur les surfaces professionnelles.

Dispositif de prélèvement :

Compresses en coton tissé de masse approximative 1g : compresses en coton tissé Mercurochrome®

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR AUTOMATIQUE

Volume injecté _____ 10 µL

1 colonne :

Colonne _____ ■ A EXCLUSION STERIQUE

Nature phase _____ ■ matrice poreuse
polystyrène/divinylbenzène

Granulométrie _____ 3 µm

Longueur _____ 300 mm

Diamètre _____ 7,5 mm

Commentaires :

Taille des pores 100 Å

Commentaires _____ la colonne utilisée pour la mise au point est une PLgel 100 Å 3 µm AGILENT®

1 détecteur :

FLUORIMETRIE

Longueur d'onde 1 (ou excitation) en nm _____ 265

Longueur d'onde 2 (ou émission) en nm _____ 330

Commentaires _____ ces longueurs d'onde sont adaptées à tous les fluides testés. En revanche, ils n'y répondent pas tous de la même manière ; c'est un compromis pour pouvoir analyser tous les fluides.

Phase mobile	Commentaires / Débit
THF	1 mL/min

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

Certaines huiles présentent une composante volatile ou semi-volatile qui a naturellement tendance à migrer des surfaces vers l'atmosphère. C'est notamment le cas de l'huile H1, matérialisée par le second pic chromatographique ($t_r = 7,9$ min). Lors des étapes d'évaporation du solvant après dopage (des plaques ou des compresses), ce second pic chromatographique tend à diminuer significativement : perte de 50 % du signal chromatographique après 60 minutes sous sorbonne et perte de 75 % après 120 minutes (cf. figure 2 dans la partie « Solutions écartées » en fin de document). Les huiles H2 et H3 sont nettement moins impactées par cette perte de matière sur les surfaces car essentiellement constituées de composés lourds.

De ce fait, pour l'huile H1, les calculs de taux de récupération ont été effectués sur la fraction lourde (pic chromatographique à $t_r = 7,1$ min).

Pour déterminer la LQ, il faudra analyser l'huile a postériori, ou a priori si on dispose d'un échantillon.

Limite de détection (LD) :

- Huiles entières H1 et H2 :

LQ (µg/mL) = 0,3 soit LQ = 6 µg/compresse

- Fluide aqueux H3 :

LQ (µg/mL) = 3 soit LQ = 60 µg/compresse

Limite de quantification (LQa) :

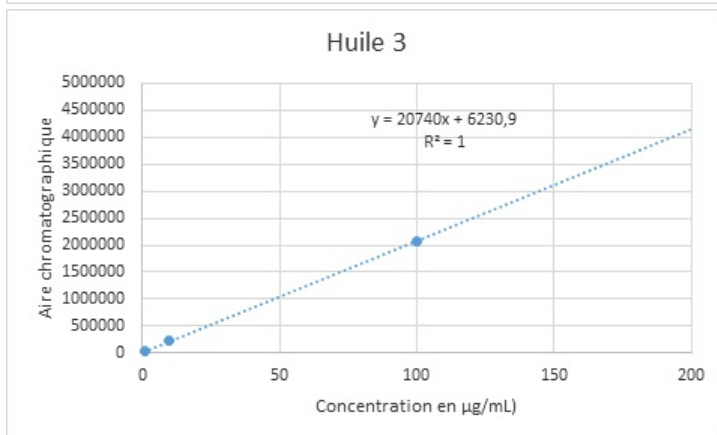
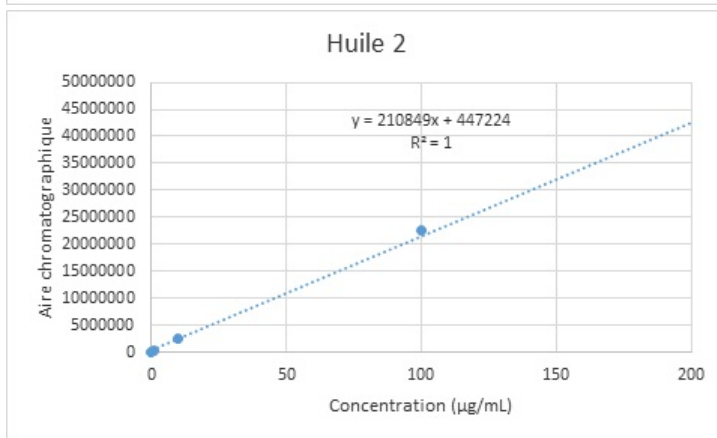
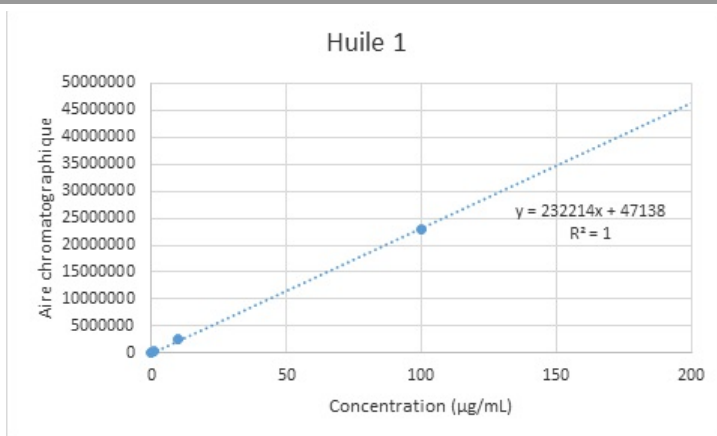
- Huiles entières H1 et H2 :

LQ (µg/mL) = 1 soit LQ = 20 µg/compresse

- Fluide aqueux H3 :

LQ (µg/mL) = 10 soit LQ = 200 µg/compresse

Réponse analytique - linéarité :



Courbes d'étalonnages des fluides de coupe (huiles neuves)

Prélèvements surfaciques

L'influence du niveau de charge a été étudiée pour deux concentrations surfaciques : $q_1 = 1 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$ et $q_2 = 10 \text{ mg}/100 \text{ cm}^2$.

Des solutions individuelles des trois fluides de coupe neuf sont réalisées à des concentrations de 1 mg/mL et 10 mg/mL pour les dopages des surfaces de référence (plaques de $10 \times 10 \text{ cm}$) aux deux niveaux de charges q_1 et q_2 .

Les surfaces de références sont préalablement nettoyées avec une compresse imprégnée de THF 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).

Parallèlement au dopage des plaques, des volumes aliquotes de 1 mL des solutions de dopage sont récoltés dans des flacons en verre (environ tous les 3 dopages de plaques) afin de servir de valeurs de référence pour le calcul des taux de récupération. Prévoir un minimum de 3 prises de référence pour obtenir une valeur moyenne de référence fiable.

Les prélèvements ont été réalisés par essuyage à l'aide de compresses coton tissé (Mercurochrome[®]) imprégnées d'1 mL d'éthanol ou de THF (cf. tableaux de résultats d'efficacité des deux solvants d'extraction).

Pour chaque plaque dopée, un premier essuyage est effectué en réalisant des allers-retours avec la compresse de sorte à couvrir toute la superficie de 100 cm^2 . La compresse est repliée sur elle-même puis un second essuyage perpendiculaire au premier est réalisé. Enfin, la 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 compresse est placée dans un flacon en verre d'au moins 25 mL. Un volume de 20 mL d'éthanol (ou THF) est ajouté, puis la compresse est extraite pendant 10 minutes dans une cuve à ultra-sons à 20 °C (35 kHz). Enfin, les extraits sont filtrés à l'aide de filtre-seringues (PTFE 0,45 µm) avant injection.

Taux de récupération

Rendements de récupération

charge	q1 (1 mg)		q2 (10 mg)				
	H1*	H2	H1*	H1*	H2	H2	H3 #
Type d'huile	H1*	H2	H1*	H1*	H2	H2	H3 #
Solvant imprégnation	Ethanol	Ethanol	Ethanol	THF	Ethanol	THF	Ethanol
KT1	98 %	95 %	96 %	85 %	91 %	87 %	98 %
KT2	99 %	109 %	99 %	95 %	93 %	98 %	94 %
KT3	116 %	94 %	99 %	88 %	92 %	90 %	94 %
KT4	101 %	67 %	101 %	87 %	88 %	89 %	107 %
KT5	86 %	94 %	95 %	91 %	90 %	94 %	114 %
KT6	109 %	86 %	95 %	93 %	90 %	95 %	102 %
Kt moyen	102 %	91 %	98 %	90 %	91 %	92 %	102 %
Ecart type	10 %	14 %	2 %	4 %	2 %	4 %	8 %

Rendements de récupération obtenus pour les fluides de coupe déposés sur les surfaces (* fraction la plus lourde (tr = 7,1 min cf. figure 1); # évaporation KT1 à 3 : 120 min et KT4 à 6 : 60 min).

L'éthanol est donc le solvant à privilégier pour l'imprégnation des lingettes.

Conservation

Les essais de conservation ont été réalisés pour les trois huiles pendant 8 jours et 30 jours à 4°C avec une charge de 10 mg (1 mL d'une solution à 10 mg/mL dans le THF) déposée sur des compresses (puis évaporées sous sorbones avant analyse à t0 ou conservation). Le solvant d'extraction est l'éthanol.

Les deux huiles entières ont été étudiées conjointement et les aires chromatographiques additionnées.

Taux de récupération à 8 jours 4 °C

Huile	H1 + H2 en mélange	H3
charge	10 mg/100 cm ²	10 mg/100cm ²
KC1	105 %	102 %
KC2	94 %	99 %
KC3	94 %	97 %
KC moyen	98 %	99 %
Ecart type	6 %	3 %

Taux de récupération à 30 jours 4 °C

Huile	H1 + H2 en mélange	H3
charge	10 mg/100 cm ²	10 mg/100 cm ²
KC1	95 %	99 %
KC2	106 %	95 %
KC3	99 %	97 %
KC moyen	100 %	97 %
Ecart type	6 %	2 %

Informations complémentaires

Exemple de chromatogramme obtenu

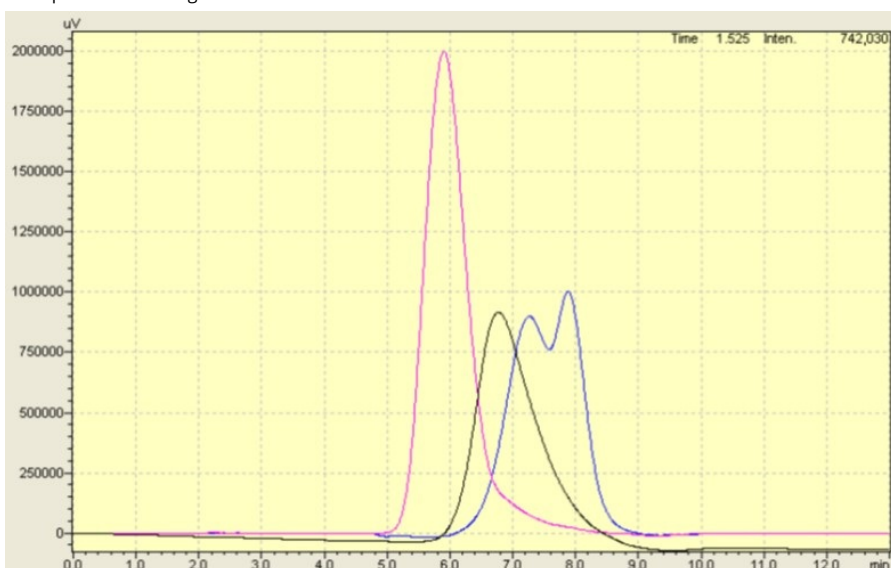


Figure 1. Chromatogrammes de solutions étalons des huiles entières H1 (bleu) et H2 (rose) à 1 mg/ml, et du fluide aqueux H3 (noir) à 10 mg/ml.

Solutions écartées

Choix du solvant d'imprégnation

A rendements de récupération comparables, l'utilisation de THF 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.

Le THF est donc réservé au laboratoire pour l'extraction dans des conditions de sécurité appropriée, en particulier sous sorbonne.

Choix des pics pour la quantification des huiles à composante volatile ou semivolatile

Pour des huiles comportant une composante volatile ou semi-volatile caractérisée par un ou plusieurs pics chromatographiques avec des temps de rétention élevés en chromatographie d'exclusion stérique ($t_r > 7,5$ min pour une colonne PLgel 100A, 3 μ m, Agilent), il conviendra de ne pas réaliser la quantification sur ces pics. La figure 2 illustre cette volatilisation de la fraction la plus légère des composés.

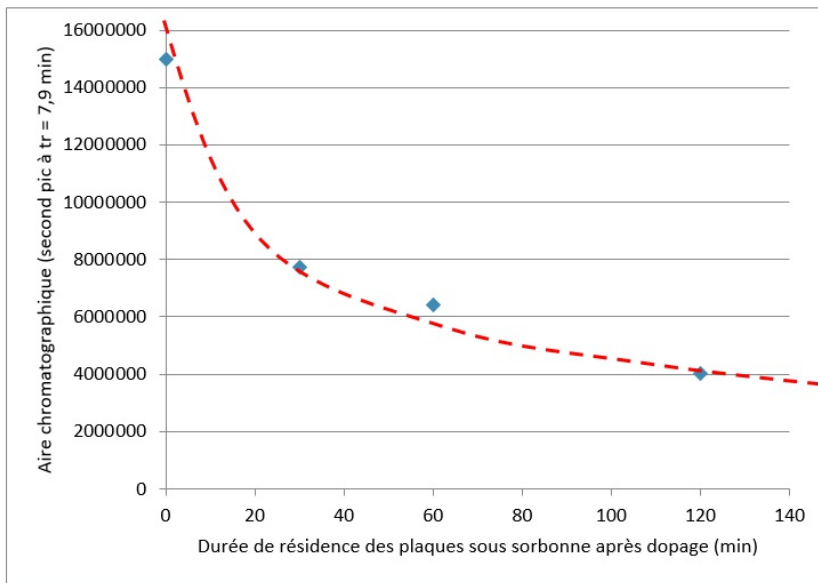


Figure 2. Evaporation de la fraction légère de l'huile entière H1 en fonction de la durée sous sorbonne.

L'utilisation des pics correspondant à la fraction la plus lourde (ou stériquement la plus encombrée) sera préférable pour ces calculs quantitatifs.