

Achats publics durables - fiche

Produit / service	Version	Date
Panneaux muraux plâtrés ou en bois	Basique	Décembre 2010

Champ d'application

Ces critères visent les panneaux de revêtements muraux, définis comme des plaques à poser verticalement ou en biais (par exemple pour la reconversion de loft) dans le bâtiment. Le panneau en soi n'est pas porteur et sa surface doit encore être revêtue d'une finition dans l'ouvrage final, par exemple, d'un crépi, d'un enduit, de peinture, du papier peint, etc.

La présente fiche a été divisée selon deux types de matériau distincts, qui ensemble constituent la quasi intégralité du marché des panneaux de revêtement mural :

A – Panneaux à base de bois.

B – Panneaux à base de plâtre

Les deux matériaux ont été abordés en deux volets séparés car, bien qu'ils soient affectés à des usages souvent identiques, ils diffèrent tant par leur nature que par les normes standardisées auxquelles ils doivent répondre.

A. Panneaux en bois.

Ces critères s'appliquent aux panneaux en bois composite (traité ou non) à usage intérieur, posés verticalement ou en biais dans un bâtiment. Les produits visés incluent les panneaux en contreplaqué, les panneaux à grandes particules orientées (OSB), les panneaux agglomérés et à particules, les panneaux de fibres de moyenne densité (MDF), les panneaux de fibres de haute densité et les panneaux en bois massif.

Ces critères ne concernent pas les parquets et les plafonds.

B. Panneaux de revêtement mural en plâtre.

Ces critères visent les panneaux en plâtre à poser verticalement ou en biais dans un bâtiment.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

1) *Objet*

Les panneaux en bois ou en plâtre produits avec des matériaux et selon des processus respectueux de l'environnement, et de manière socialement responsable.

1.1. L'objet dans le cadre de la politique des organisations.

“Pour <.....> (nom de l'administration publique), l'attention portée à l'environnement ainsi qu'aux aspects sociaux est importante. Elle est incluse dans sa <politique stratégique>, <mission>, <vision>, <politique d'achat>...”

1.2. Les « marchés réservés » ?

Il s'agit ici d'une catégorie de marchés traitée séparément dans l'article 19 de la Directive 2004/18/CE. Cet article permet aux Etats membres de « réserver » la participation à une procédure de marché public: sont concernés les marchés confiés à des ateliers protégés ou attribués dans le cadre de programmes d'emplois protégés réservés à des personnes handicapées qui ne peuvent exercer une activité professionnelle dans des conditions normales.

Le paragraphe 2 de l'article 18Bis de la loi du 24 décembre 1993 a déjà fait un pas dans ce sens en permettant, sous les seuils européens, une démarche identique. Dans ce sens, des marchés publics peuvent être réservés à des ateliers protégés ou à des entreprises d'insertion sociale.

À cet égard, les articles 22 et 65 de la loi relative aux marchés publics et à certains marchés de travaux, de fournitures et de services du 15 juin 2006 peuvent servir de référence (en novembre 2010, cette loi n'était pas encore entrée en vigueur).

1.3. Aspects sociaux

Les acheteurs peuvent tenir compte d'aspects sociaux pour leurs achats. Pour des informations détaillées, voir :

<http://www.guidedesachatsdurables.be/fr/node/174>

2) *Critères d'exclusion*

Le non-respect de la législation environnementale et sociale, qui a été le sujet d'un jugement définitif ou d'une décision d'effet équivalent, peut être considéré comme une violation de la conduite professionnelle de l'opérateur économique concerné ou comme une faute grave autorisant l'exclusion de l'acteur concerné de la soumission pour le contrat.

Réf. :

Art. 53 et 54 de la directive 2004/17/CE et art. 45 de la directive 2004/18/CE

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

3) Capacité technique

-

4) Informations concernant le marché

-

5) Spécifications techniques

A. Panneaux en bois

A1) Origine des essences de bois : Forêts durables (GPP Toolkit, Nature Plus, Blaue Engel, FSC, PEFC, Nordic)

- Le produit final est constitué de bois, de fibres de bois, ou de particules de bois, provenant de forêts, dont le caractère durable de la gestion est attesté, de manière à mettre en œuvre les principes et les mesures visant à assurer une gestion durable des forêts, à condition que ces critères caractérisent le produit et soient pertinents à son égard.

En Europe, ces principes et ces mesures doivent correspondre au moins à ceux des lignes directrices opérationnelles paneuropéennes pour la gestion durable des forêts, ratifiées lors de la Conférence ministérielle de Lisbonne sur la protection des forêts en Europe (2 au 4 Juin 1998). Hors d'Europe, ils doivent au moins correspondre aux principes forestiers de la CNUED (Rio de Janeiro, juin 1992) et, le cas échéant, aux critères ou lignes directrices relatifs à la gestion durable des forêts adoptés dans le cadre des initiatives internationales et régionales correspondantes (OIBT, le Processus de Montréal, la Proposition de Tarapoto, la Réunion d'Experts PNUE/FAO pour la zone aride d'Afrique).

Un élément probant acceptable en matière d'abattage durable peut être apporté par la mise en place d'un système de traçage.

Élément probant :

La conformité à tous les critères susmentionnés peut être attestée par le label suivant :



Blaue Engel



Nordic label



Natureplus



FSC label



PEFC label

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Si l'entreprise soumissionnaire peut présenter ce label, aucune autre preuve n'est nécessaire. Toute autre preuve appropriée d'un organisme agréé peut également être utilisée.

A2) Rejet de Formaldéhyde (GPP Toolkit, Blaue Engel, Nordic)

- Les panneaux en bois qui utilisent des agents liants contenant de la formaldéhyde ne doivent pas dépasser le seuil d'émission normalisé E1 pour la formaldéhyde, en vertu de la norme EN13986⁽¹⁾, 0,13mg / m³ d'air (ou 0,1ppm (part par million)). Cette disposition vise également les panneaux traités et le prétraitement.
- Le soumissionnaire doit prouver de manière appropriée que ce critère est respecté. Un rapport d'essai réalisé par un laboratoire indépendant ou tout autre élément probant approprié sont également acceptables.

⁽¹⁾ EN 13986 : 2004. Panneaux à base de bois pour le bâtiment - Caractéristiques, évaluation de la conformité et marquage.

Élément probant :

La conformité à tous les critères A2 susmentionnés peut être attestée par le label suivant :



Blaue Engel



Nordic label

Si l'entreprise soumissionnaire peut présenter ce label, aucune autre preuve n'est nécessaire. Toute autre preuve appropriée d'un organisme agréé peut également être utilisée.

A3) Teneur en formaldéhyde (GPP Toolkit, Nordic)

- La teneur en formaldéhyde libre des colles utilisées pour les panneaux de contreplaqué ou de bois lamellé stratifiés ne doit pas dépasser 0,5%, (poids/poids).

A4) Origine des essences de bois : légalité (GPP Toolkit, Nordic, FSC, PEFC)

- Le bois vierge devra provenir de ressources légales.
La légalité du bois et des fibres de bois peut être démontrée à travers la mise en place d'un système de traçage assuré par une chaîne de surveillance.
Les certificats de chaîne de surveillance pour le bois et les fibres de bois certifiés FSC, PEFC ou tout autre élément probant équivalent seront également acceptables comme preuve de conformité. Lorsque le tronc, la fibre de bois, provient d'un pays signataire de l'Accord de Partenariat Volontaire (APV) avec l'UE, la licence FLEGT peut servir de preuve de conformité.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Un certificat CITES pertinent et en cours de validité, ou tout autre moyen équivalent et vérifiable, tel que l'application d'un système de « vérification préalable », constituent d'autres types de preuves recevables. En ce qui concerne les matériaux vierges non-certifiés, le soumissionnaire devra indiquer les essences (espèces), les quantités et l'origine du bois ou des fibres de bois, conjointement avec une déclaration attestant de leur légalité. Ainsi, le bois ou les fibres de bois devront pouvoir être retracés à travers toute la chaîne de production, de la forêt au produit fini.

Élément probant :

La conformité aux critères A3 et A4 susmentionnés peut être attestée par le label suivant :



Nordic label

For A4 also



FSC label



PEFC label

Si l'entreprise soumissionnaire peut présenter ce label, aucune autre preuve n'est nécessaire. Toute autre preuve appropriée d'un organisme agréé peut également être utilisée.

B. Panneaux de revêtement mural en plâtre.

B1) Origine légale ou recyclée du papier (GPP Toolkit, FSC, PEFC)

- Le papier utilisé dans la fabrication des panneaux en plâtre doit provenir :
 - o Soit de papier/ bois recyclé à 100%.
 - o Soit de bois, de fibres de bois, de particules de bois provenant de forêts exploitées dans le respect des lois.

Vérification a : Présentation d'une documentation appropriée qui vérifie que le papier ou le bois utilisés sont recyclés à 100%, c.-à-d. issus d'un dispositif de certification UE ou nationale.

Vérification b : L'origine légale du bois /des fibres de bois peut être établie par la mise en place d'un système de traçage de la chaîne de conservation.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Seront également acceptés comme preuves de conformité : les certificats délivrés dans le cadre de la chaîne de conservation pour le bois et les fibres de bois certifiés FSC, PEFC ou tout autre élément probant équivalent. Lorsque le bois/la fibre de bois provient d'un pays signataire de l'Accord de Partenariat Volontaire (APV) avec l'UE, la licence FLEGT⁽¹⁾ peut servir de preuve de légalité. Un certificat CITES⁽²⁾ pertinent et valide, ou tout élément de preuve équivalent et vérifiable, tel que l'application d'un système dit de « vérification préalable » constituent d'autres éléments probants recevables. Dans le cas de matériaux vierges non-certifiés, les soumissionnaires devront indiquer les essences (espèce), quantités et origines du bois ou des fibres de bois, conjointement avec une déclaration attestant de leur légalité. Ainsi, le bois ou les fibres de bois pourront être retracés sur toute la chaîne de production, de la forêt au produit fini.

(1) Forest Law Enforcement, Governance and Trade: ensemble de mesures prises dans l'UE afin de combattre l'abattage illégal dans les forêts du monde. (voir aussi : <http://www.euflegt.efi.int>).

(2) CITES: Convention on International Trade in Endangered Species of Wild Fauna and Flora (voir aussi : <http://www.cites.org>).

Élément probant :

La conformité aux critères B1 susmentionnés peut être attestée par le label suivant :



FSC label



PEFC label

Si l'entreprise soumissionnaire peut présenter ce label, aucune autre preuve n'est nécessaire. Toute autre preuve appropriée d'un organisme agréé peut également être utilisée.

B2) Teneur en plâtre recyclé (GPP Toolkit)

- Le panneau de plâtre recyclé doit être composé d'au moins 2% de plâtre (en poids, sur la base d'une moyenne annuelle, sans tenir compte du plâtre provenant de sites FGD). Si des plaques affichent un pourcentage de contenu recyclé plus élevé, elles devront de préférence être choisies. Une preuve appropriée démontrant que ce critère est satisfait doit être produite. Il peut s'agir, par exemple, de documents relatifs à la production ou au contrôle de qualité.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

6) Adjudication du contrat :

	Critère --- Par exemple ---	Pondération
1	Prix <i>Calcul (p.ex.) : prix proposé le plus bas / prix imposé x 0,60</i>	p. ex. 60%
2	Critères environnementaux (L'autorité publique formule les points qu'elle souhaite allouer aux critères mentionnés plus bas) <i>Calcul (p. ex.) : total des points obtenus / nombre maximum de points x 0,35</i>	p. ex. 35%
3	...	p. ex. 5 %
4	...	p. ex.

Dans le tableau ci-dessus, le poids du critère environnemental devra être annoncé par l'acquéreur en fonction de son marché spécifique. Des représentants de plusieurs fédérations sectorielles demandent souvent de ne pas sous-évaluer ce poids afin d'accroître les chances de développement durable dans la phase d'attribution.

Les critères environnementaux repris dans le tableau mentionné ci-dessus s'appliquent aux points suivants :

A. Panneaux en bois

A1) Traitement du bois

- Après la coupe, le bois ne doit pas être traité avec des pesticides classés par l'OMS comme de type 1A et 1B⁽¹⁾ (Organisation Mondiale de la Santé). Cette exigence concerne le traitement des bois ronds après la coupe. (Blaue Engel, Nature Plus, Nordic)
- ⁽¹⁾ Classement des pesticides recommandé par l'OMS, suivant leur risque et directives de classement 2000-2002 : <http://www.who.int/pcs>.
- Les panneaux de bois et leurs traitements de surface ne peuvent en aucun cas contenir des agents de protection du bois (fongicides, insecticides, agents ignifuges) ou des composés organiques halogénés. (Blaue Engel, Nature Plus)

A2) Publicité (Blaue Engel)

- Les mentions publicitaires ne pourront pas comporter de déclarations telles que « testé pour des conditions de vie biologique » ou toute autre mention minimisant les risques aux termes de l'Article 23, § 4, Directive 67/548/CEE⁽¹⁾ (telle que « non-toxique » ou « non préjudiciable à la santé »). Les dénominations de produits comprenant des mots tels que « bio », « éco », « nature » ou similaires ne seront pas admises.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

⁽¹⁾ Directive sur les substances dangereuses :

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CELEX:31967L0548:en:NOT>.

A3) Bois recyclé (GPP Toolkit, Nordic)

- La proportion (%) de bois qui est recyclée ou de bois réutilisé. Plus ce pourcentage est élevé, plus le niveau de points offerts est élevé. Les soumissionnaires doivent fournir une déclaration signée indiquant le niveau de ce critère pouvant être atteint par les produits. Tout autre type approprié de preuve sera également accepté.

A4) Composition du produit (Nature Plus)

- Des points supplémentaires seront attribués si la masse volumique du produit est composée d'au moins 85% de fibres à base de lignocellulose (bois, lin, chanvre, paille, etc.) et de copeaux, sur la base du poids sec du produit.

A5) Traitement de surface : plastiques (Nordic)

- Les agents de traitement de surface comprennent les feuilles, les feuilles autocollantes, le papier, la peinture, etc. Les plastiques halogénés ne peuvent être utilisés pour le traitement des surfaces.

B. Les panneaux de revêtement mural en plâtre.

B1) Papier d'origine durable (GPP Toolkit, FSC, PEFC)

- Des points supplémentaires seront attribués lorsque le papier entrant dans la composition des panneaux plâtrés est à base de bois, de fibres ou de particules de bois provenant de forêts dont le caractère durable de la gestion est attesté de manière à mettre en œuvre les principes et les mesures visant à assurer une gestion durable des forêts, à condition que ces critères caractérisent le produit et soient pertinents à son égard.

En Europe, ces principes et ces mesures doivent correspondre au moins à ceux des lignes directrices opérationnelles paneuropéennes pour la gestion durable des forêts, ratifiées lors de la Conférence ministérielle de Lisbonne sur la protection des forêts en Europe (2 au 4 Juin 1998). Hors d'Europe, ils doivent au moins correspondre aux principes de gestion forestières adoptés par la CNUED (Rio de Janeiro, juin 1992) et, le cas échéant, aux critères ou lignes directrices relatifs à la gestion durable des forêts adoptés dans le cadre des initiatives internationales et régionales correspondantes (OIBT, le Processus de Montréal, la Proposition de Tarapoto, la Réunion d'Experts PNUE/FAO pour la zone aride d'Afrique).

Vérification : la preuve que le bois est issu d'une exploitation forestière durable peut être apportée par la mise en place d'un système de traçage. Les certificats délivrés lors de la chaîne de surveillance pour les fibres de bois certifiées FSC, PEFC, ainsi que tout autre élément probant équivalent seront également acceptés comme preuves de conformité.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

B2) Blanchiment du papier et du carton (Nordic)

- Les fibres ne peuvent pas être blanchies avec des composés contenant du chlore.

B3) Traitement de surface : les plastiques (Nordic)

- Les agents de traitement de surface comprennent les feuilles, les feuilles autocollantes, le papier, la peinture etc. Les plastiques halogénés ne peuvent être utilisés pour le traitement des surfaces.

7) Clauses d'exécution :

7.1. Aspects environnementaux :

A. Panneaux en bois

a) Information à l'intention de l'utilisateur (GPP Toolkit, Nature Plus, Nordic)

- Des informations appropriées et acceptables à l'intention de l'utilisateur, décrivant la manipulation, les procédures de pose, les traitements de surface, les méthodes de recyclage et/ou d'élimination devront figurer sur le produit, sur son emballage ou ses étiquettes.

b) Recyclage des matériaux de recouvrement (GPP Toolkit)

- Des informations doivent être fournies concernant les matériaux de recouvrement des panneaux, comme les types de peinture, qui ne constituent pas une entrave au recyclage ou à la récupération des panneaux à base de bois en fin de vie. Les produits porteurs d'un Écolabel approprié de Type 1 satisfaisant aux critères retenus seront réputés conformes.

B. Panneaux de plâtre de revêtement mural.

a) Information concernant le recyclage (GPP Toolkit)

- Des informations doivent être fournies concernant les matériaux de recouvrement des panneaux, comme les types de peinture, qui ne constituent pas une entrave au recyclage ou à la récupération des panneaux à base de plâtre en fin de vie.

b) Information à l'intention de l'utilisateur

- Des informations appropriées et acceptables destinées à l'utilisateur, décrivant la manipulation, les procédures de pose, l'application des traitements de surface, les

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

méthodes de recyclage et/ou de récupération devront figurer sur le produit, sur son emballage ou ses étiquettes. (GPP Toolkit, Nordic)

- Des instructions supplémentaires d'utilisation devront être fournies concernant : (Nordic)
 - le stockage des panneaux
 - les normes standardisées que le panneau satisfait
 - les recommandations sur la méthode de maintenance

c) Emballage (Nordic)

- Exigences d'emballage :
 - Les dispositions nationales pertinentes, la législation et/ou les conventions sectorielles en vigueur en matière de programme de recyclage des produits et des emballages doivent être respectées dans les pays où ces produits sont en vente.
 - Les plastiques à base de chlore ne sont pas autorisés dans les emballages. Le soumissionnaire est tenu d'indiquer, sur le produit pour lequel l'écolabel est sollicité, la nature des matériaux constitutifs des emballages de transport et des emballages commerciaux.

7.2. Aspects sociaux:

Les acheteurs peuvent tenir compte d'aspects sociaux pour leurs achats. Pour des informations détaillées, voir :

<http://www.guidedesachatsdurables.be/fr/node/174>.

7.3. Aspects éthiques:

« Le soumissionnaire s'engage, jusqu'à la complète exécution du marché, à respecter les conventions de base de l'OIT, en particulier :

1. L'interdiction du travail forcé (conventions n° 29 concernant le travail forcé ou obligatoire, 1930, et n° 105 sur l'abolition du travail forcé, 1957);
2. Le droit à la liberté syndicale (convention n° 87 sur la liberté syndicale et la protection du droit syndical, 1948);
3. Le droit d'organisation et de négociation collective (convention n° 96 sur le droit d'organisation et de négociation collective, 1949);
4. L'interdiction de toute discrimination en matière de travail et de rémunération (conventions n° 100 sur l'égalité de rémunération, 1951 et n° 111 concernant la discrimination (emploi et profession), 1958);
5. L'âge minimum fixé pour le travail des enfants (convention n° 138 sur l'âge minimum, 1973), ainsi que l'interdiction des pires formes du travail des enfants (convention n° 182 sur les pires formes du travail des enfants, 1999).

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Le non-respect de cet engagement pourra, en vertu de l'article 20, §1^{er}, 4° du Cahier général des charges annexé à l'arrêté royal du 26 septembre 1996, donner lieu à l'application des mesures d'office prévues au § 6 du même article, et notamment à la résiliation unilatérale du marché. »

Références

[Les informations de l'autorité publique qui a utilisé ces clauses pour un achat]

Annex 1: Phenols content measurement method (also in Annex 1 of Blaue Engel RAL-UZ 76).

Isocyanate measurements shall be taken in a 1m³-test chamber. The conditions set for the testing of wood-based materials relating to loading, air humidity and temperature shall be complied with. Sampling shall be done the day after loading, however, not earlier than 16 h after loading. Inside the test chamber the chipboards shall be arranged in the form of a closed cube with an inner surface of 1m². The cube shall have two drill holes with a diameter of about 10 mm on the opposite corners. One hole shall be used to insert the absorption tube about 10 cm deep into the cube. The other one shall serve as an air inlet. As for the rest, the sampling shall be done in accordance with the method of analysis as specified hereinafter.

1. Fundamentals of the Method

By means of a sampling pump room air is drawn through an absorption tube coated with 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (2MP). During the derivatization reaction 2MP and MDI form the corresponding urea derivative which is eluted with methanol. Then, it can be quantitatively determined with the help of high-pressure liquid chromatography (HPLC) in combination with an electrochemical detector. The quantitative evaluation is made on the basis of a calibration using the urea derivative above peak height as reference standard.

The given parameters of the method (linearity, precision, recovery rate, determination limit) have been determined during application of the method using reagents and instruments as described hereinafter. A somewhat different performance (as for example, different but equivalent reagents, separating columns, instruments and different weighed portions) would be possible but if so the method must be adapted correspondingly and, if necessary, reoptimized.

2. Instruments and Chemicals

2.1 Instruments

- High-pressure liquid chromatograph: Hewlett Packard 1090 Series II
- Detector: electrochemical detector BCMA (manufacturer: ERC)
- Separating column: length: 125 mm, ID: 4mm
- Pre-column: length: 4mm, ID: 4 mm
- Column packing: Superspher 60 RP select B (manufacturer: MERCK)
- Particle diameter: 4µm (separating column) or 5µm (pre-column)
- Continuous-flow pump, pump capacity: 1.7 l/min.
- Absorption tubes: Commercial tubes with an OD of 8mm are cut into pieces 8cm long. With the help of a Bunsen burner one end of each tube is narrowed to an opening diameter of 6mm. The tubes are filled with about 0.5g of long-fiber glass wool. 1ml of 2MP reagent is pipetted into each tube (see 2.3).
- Appliance to evaporate under nitrogen flow
- Small test tubes
- Micropipette, 50µl
- Pasteur pipettes
- Small sample bottles with Teflon-coated septum, matching with the HPLC sample dispenser
- Beakers, 50 ml
- Glass filters
- Volumetric flasks 100 ml, 1000 ml
- Analytical balance
- Ultrasonic cleaner

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

- Usual laboratory equipment

2.2 Chemicals

- High-purity diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)
- 1-(2-methoxyphenyl)piperazine (2MP), content > 98% (Manufacturer: Aldrich)
- Toluene, anhydrous
- Diethyl ether, analytically pure, stabilized
- HPLC-quality methanol
- Acetic anhydride, analytically pure
- Dichloromethane, analytically pure, anhydrous
- HPLC-quality acetonitrile
- High-purity, HPLC-suited water (e.g. de-ionized with the help of a millipore plant)
- Potassium dihydrogenophosphate, analytically pure
- Sodium chloride
- Long-fiber glass wool

2.3 Absorption Solution

200mg of 1-(2-methoxyphenyl)piperazine are weighed in, accurate to 0.1 mg, on the analytical balance, sprinkled with analytically pure dichloromethane in a volumetric flask (100 ml) and filled with analytically pure dichloromethane up to the mark. As a result, one gets an amine solution about 0.01 molar. 1ml of this solution (10 μ mol) are carefully pipetted into the absorption tube seeing to it that the tube is uniformly moistened. Excess solvent is removed under slight vacuum.

Before use the absorption solution has always been freshly prepared.

2.4 Reference Standard

2.4.1 Description of the MDI-2MD Derivative

1.5 g of 2MP are dissolved in a beaker (50 ml) in 20 ml of anhydrous toluene and added to a suspension of 0.25 g of MDI in 15 ml of anhydrous toluene. After 1 h the precipitated derivative is filtered out. The precipitate is first washed several times with toluene and then, in order to remove the toluene, with diethyl ether. Afterwards the reaction product is dried at 30° C in the vacuum drier to constant weight.

The MDI-2MP-derivative was identified by proton resonance spectroscopy.

¹H-NMR-spectrum (270 MHz, DMSO-d₆):

Signal	δ (ppm)	I [H]	m	J	Assignment
a	2.95	8	t	3 _J	- CH ₂ -(piperazine)
b	3.60	8	t	3 _J	- CH ₂ -(piperazine)
c	3.80	6	bs	-	- OMe
d	3.80	2	bs	-	- CH ₂ -(diphenylmethane)
e	7.05-6.80	8	m	-	- 4 vicinal aromatic H
f	7.10	4	d	ortho	1,4-substituted aromatics
g	7.40	4	d	ortho	1,4-substituted aromatics
h	8.50	2	bs	-	- NH- (urea)

For content determination the following tests were made:

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Elementary analysis (C,N), proton resonance spectroscopy with internal standard, determination of the volatile portion (toluene) by means of gas chromatography (GC), Karl Fischer titration, test for organic impurities by means of HPLC (UV detector).

A MDI-2MP derivative containing toluene was used for method development. Its content was determined at 92.1 %.

2.4.2 Preparation of the Calibrating Solution

About 10 mg of MDI-2MP derivative are weighed into a volumetric flask (100 ml), accurate to 0.1 mg. About 50ml of methanol is added. Dissolution in an ultrasonic bath. After cooling to room temperature the flask is filled with methanol up to the mark. This stock solution is diluted with methanol at a ratio of 1:500. 50 µl of acetic anhydride are added to 1 ml of this dilution (=calibrating solution).

A well-sealed stock solution may be kept for several days in the refrigerator.

Calibrating solutions must always be freshly prepared.

3. Sampling and Preparation of Samples

3.1 Sampling

With the help of a pump with a stabilized flow of 1.7 l/min 100 l of room air are drawn through a sorption tube.

After sampling 0.2 ml of methylene dichloride is dripped on the sorption tube to make sure that possibly existing MDI particles fully react with the 2MP reagent.

Preparation of Samples

After sampling the sorption tube is eluted with 5 ml of methanol. The eluate collected in a small test tube is blown off with nitrogen to dryness. The residue is taken up in 1 ml of methanol. If necessary, dissolving can be accelerated by means of ultrasonics.

50 µl of acetic anhydride are pipetted and added to the solution. An aliquot of the solution is intermixed and transferred into a small sealed container for the HPLC sample dispenser which is sealed with a PTFE-walled septum.

4. High-pressure Liquid Chromatography

- Working Conditions -

Column	Material:	Steel
	internal diameter:	4 mm
Separating column	length:	125 mm
Pre-column	length:	4 mm
Column packing	Superspher 60 RP select B; 4 or 5 µm (separating/pre-column)	
Separating program	isocratic	
Mobile phase	500 ml of acetonitrile	
	300 ml of basic electrolyte solution*	
	with water added to 1l	
	Basic electrolyte solution: 4.5 g of potassium dihydrogenphosphate and 0.195 g of sodium chloride are dissolved with water added to 1l.	
	Retention time MDI-2MP about 8.2 min.	
Column oven	40°C	

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Detector	electrochemical detector BCMA (manufacturer: ERC)	
Detector adjustment	potential	0.9 V
	range	50 nA
	filter	7.9 s
	thermostat	35°C
Reference electrode	Ag/AgCl	
Working electrode	glassy carbon	
Injection volume	20µl	

5. Analytical Determination

The samples prepared pursuant to para.3.2 are analysed under the chromatographic conditions given in para.4. The peak of the MDI-2MP derivative is identified on the basis of the retention time.

6. Calibration

The MDI-2MP derivative is quantified by means of an extreme one-point calibration (For confirmation of applicability see para. 8 below: "Assessment of the Method").

Calculation is based on the height determined with the help of the electronic integrator and the weighed portion of the reference standard.

7. Calculation of the Analysis Results

$$x_{MDI} = \frac{h_p * M_{MDI} * w_{MDI-2MP}}{h_K * M_{MDI-2MP} * 500 * 100}$$

$$p_{MDI} = \frac{x_{MDI}}{V_z * \eta}$$

x_{MDI}	MDI mass in the test solution in ng (=adsorbed MDI in ng)
h_p	peak height of MDI-2MP in the test solution in mV
h_K	peak height of MDI-2MP in the calibration solution in mV
M_{MDI}	molar mass of MDI in g/mol
$M_{MDI-2MP}$	molar mass of MDI-2MP in g/mol
$w_{MDI-2MP}$	weighed portion of the reference standard/100 ml in ng
500, 100	dilution factors
p_{MDI}	MDI mass in 1m ³ of room air
V_z	sample volume of the gas sample in m ³
n	recovery rate

The validity of these formulas is subject to the observance of the prescribed volumes.

8. Assessment of the Method

8.1 Linearity

Linearity was checked by analysing proper dilutions of the stock solution of the MDI-2MP derivative according to paragraph 4.

MDI-2MP in ng/ml	peak height in mV
20.2	11.16
50.4	18.96

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

100.7	41.80
201.7	76.10
402.5	164.2
866.7	406.4

Straight calibration line: $hp = B \cdot wMDI-2MP + A$
 Intercept A -0.1132
 Slope B 0.4035
 Correction factor r 0.9998

8.2 Precision

Precision was examined at about the five-fold and twenty-five-fold of the determination limit by carefully wetting six prepared absorption tubes with 1 ml of a MDI solution in anhydrous dichloromethane each. Subsequently, the excess solvent was removed under slight vacuum. In order to imitate sampling 100 l of room air were drawn through the tubes. Afterwards the tubes were prepared according to para. 3.2 and analysed according to para.4.

Measurement No.	MDI-2MP in ng/ml	MDI-2MP in ng/ml
1	102.9	504.7
2	123.0	517.9
3	138.8	517.2
4	132.4	513.2
5	114.7	507.9
6	100.5	--
Average value	118.7	512.2
Standard deviation	15.5	5.8
Relative standard deviation	13.1%	1.1%

8.3 Recovery Rate

The recovery rate was determined according to para. 8.2. The set content was 120.4 ng for the low concentration and 608.0 ng for the high one.

Measurement No. 1	n in %, low conc. 85.5	n in %, high conc. 83.0
2	102.2	85.2
3	115.3	85.1
4	110.0	84.4
5	95.3	83.5
6	83.5	--
Average value	98.6	84.2

In addition, the recovery of the MDI-2MP derivative was examined. For this purpose, 1 ml each of a methanolic MDI-2MP solution (corresponding to 403 ng) was applied to 9 absorption tubes and prepared according to para.8.2.

Measurement No.	n in %
-----------------	--------

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
 contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

1	96.6
2	89.2
3	88.6
4	91.8
5	84.8
6	94.0
7	85.0
8	90.3
9	88.4
Average value	89.9

8.4 Determination Limit

The determination limit was fixed according to the signal-to-noise ratio of 3 to 23 ng of MDI-2MP/ml, corresponding to 9 ng of MDI/ml.

Given the above-mentioned sample preparation, calibration and volume of the gas sample of 100 l, this corresponds to 93 ng of MDI/m³ of air.

8.5 Interfering Influences

In order to lower the determination limit one tried to raise the volume of the gas sample to 1000 l. The result was a passivation of the working electrode and a correspondingly steadily decreasing peak height requiring after-calibration after three measurements at the latest. For measurements between two calibrations the content may be calculated approximately on the basis of the average value of the two calibrations.

For the above-mentioned method it will be sufficient to after-calibrate every ten samples.

The peak shape of excess 2MP will be considerably improved by adding acetic anhydride.

Equal concentrations of acetic anhydride in all test and calibration solutions are essential for the reproducibility of the retention times.

9. Discussion

The present method is based on publications by Warwick [1] and Seifert [2]. For the lower trace range the only possible alternative method would be HPLC with fluorescence detection [3].

10. Literature

1. C.J. Warwick, D.A. Bagon, C.J. Purnell, Analyst 106 (1981) 676.
2. F. Schmidtke, B. Seifert, Fresenius J. Anal. Chem. 336 (1990) 647.
3. C. Sango, E. Zimerson, J. Liquid Chromatogr. 3 (1980) 1106.

Annex 2: R-phrases.

R-phrases are mentioned on product labels and in product safety datasheets. It can be a useful tool for verification-procedures.

<u>R1:</u>	Explosive when dry.
<u>R2:</u>	Risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition.
<u>R3:</u>	Extreme risk of explosion by shock, friction, fire or other sources of ignition.
<u>R4:</u>	Forms very sensitive explosive metallic compounds.
<u>R5:</u>	Heating may cause an explosion.
<u>R6:</u>	Explosive with or without contact with air.
<u>R7:</u>	May cause fire.
<u>R8:</u>	Contact with combustible material may cause fire.
<u>R9:</u>	Explosive when mixed with combustible material.
<u>R10:</u>	Flammable
<u>R11:</u>	Highly flammable
<u>R12:</u>	Extremely flammable
<u>R13 (obsolete):</u>	<i>Extremely flammable liquid gas (This R-phrase is no longer designated by the version of the GefStoffV published on 26.10.93.)</i>
<u>R14:</u>	Reacts violently with water.
<u>R15:</u>	Contact with water liberates extremely flammable gases.
<i>Merck R15.1</i>	<i>Contact with acid liberates extremely flammable gases.</i>
<u>R16:</u>	Explosive when mixed with oxidizing substances.
<u>R17:</u>	Spontaneously flammable in air.
<u>R18:</u>	In use, may form flammable/explosive vapour-air mixture.
<u>R19:</u>	May form explosive peroxides.
<u>R20:</u>	Harmful by inhalation.
<u>R21:</u>	Harmful in contact with skin.
<u>R22:</u>	Harmful if swallowed.
<u>R23:</u>	Toxic by inhalation.
<i>Riedel-de Haen R23K:</i>	<i>Also toxic by inhalation.</i>
<u>R24:</u>	Toxic in contact with skin.
<i>Riedel-de Haen R24K:</i>	<i>Also toxic in contact with skin.</i>
<u>R25:</u>	Toxic if swallowed.
<i>Riedel-de Haen R25K:</i>	<i>Also toxic if swallowed.</i>
<u>R26:</u>	Very toxic by inhalation.
<i>Riedel-de Haen R26K:</i>	<i>Also very toxic by inhalation.</i>
<u>R27:</u>	Very toxic in contact with skin
<i>Riedel-de Haen R27A:</i>	<i>Very toxic in contact with eyes.</i>
<i>Riedel-de Haen R27K:</i>	<i>Also very toxic in contact with skin.</i>
<i>Riedel-de Haen R27AK:</i>	<i>Also very toxic in contact with eyes.</i>
<u>R28:</u>	Very toxic if swallowed.
<i>Riedel-de Haen R28K:</i>	<i>Also very toxic if swallowed.</i>
<u>R29:</u>	Contact with water liberates toxic gas.
<u>R30:</u>	Can become highly flammable in use.
<u>R31:</u>	Contact with acids liberates toxic gas.
<i>Merck R31.1</i>	<i>Contact with alkalies liberates toxic gas.</i>
<u>R32:</u>	Contact with acids liberates very toxic gas.
<u>R33:</u>	Danger of cumulative effects.
<u>R34:</u>	Causes burns.
<u>R35:</u>	Causes severe burns.

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be - www.sppdd.belgique.be



<u>R36:</u>	Irritating to eyes.
<i>Riedel-de Haen R36A: Lacrimating</i>	
<u>R37:</u>	Irritating to respiratory system.
<u>R38:</u>	Irritating to skin.
<u>R39:</u>	Danger of very serious irreversible effects.
<u>R40:</u>	Possible risk of cancer. <i>CAUTION: Until 2001 this R-phrase was used for possible mutagenic or teratogenic risks as well. These risks are now labelled with R68!</i>
<u>R41:</u>	Risk of serious damage to eyes.
<u>R42:</u>	May cause sensitization by inhalation.
<u>R43:</u>	May cause sensitization by skin contact.
<u>R44:</u>	Risk of explosion if heated under confinement.
<u>R45:</u>	May cause cancer.
<u>R46:</u>	May cause heritable genetic damage.
<u>R47(obsolete):</u>	<i>May cause deformities. (This R-phrase is no longer designated by the version of the GefStoffV published on 26.10.93.)</i>
<u>R48:</u>	Danger of serious damage to health by prolonged exposure.
<u>R49:</u>	May cause cancer by inhalation.
<u>R50:</u>	Very toxic to aquatic organisms.
<u>R51:</u>	Toxic to aquatic organisms.
<u>R52:</u>	Harmful to aquatic organisms.
<u>R53:</u>	May cause long-term adverse effects in the aquatic environment.
<u>R54:</u>	Toxic to flora.
<u>R55:</u>	Toxic to fauna.
<u>R56:</u>	Toxic to soil organisms.
<u>R57:</u>	Toxic to bees.
<u>R58:</u>	May cause long-term adverse effects in the environment.
<u>R59:</u>	Dangerous for the ozone layer.
<u>R60:</u>	May impair fertility.
<u>R61:</u>	May cause harm to the unborn child.
<u>R62:</u>	Possible risk of impaired fertility.
<u>R63:</u>	Possible risk of harm to the unborn child.
<u>R64:</u>	May cause harm to breastfed babies.
<u>R65:</u>	Harmful: may cause lung damage if swallowed.
<u>R66:</u>	Repeated exposure may cause skin dryness or cracking.
<u>R67:</u>	Vapours may cause drowsiness and dizziness.
<u>R68:</u>	Possible risks of irreversible effects.

Annex 3: Translation between classification in accordance with Directive 67/548/EEC and Directive 1272/2008/EEC.

<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:EN:PDF>

Classification under Directive 67/ 548/EEC	Physical state of the substance when rele-vant	Classification under 1272/2008/EEC		Note
		Hazard Class-and-Category	Hazard statement	
E; R2		No direct translation possible.		
E; R3		No direct translation possible.		
O; R7		Org. Perox. CD	H242	
		Org. Perox. EF	H242	
O; R8	gas	Ox. Gas 1	H270	
O; R8	liquid, solid	No direct translation possible.		
O; R9	liquid	Ox. Liq. 1	H271	
O; R9	solid	Ox. Sol. 1	H271	
R10	liquid	No direct translation possible.		
		Correct translation of R10, liquid is:		
		<ul style="list-style-type: none"> Flam. Liq. 1, H224 if flashpoint < 23 °C and initial boiling point ≤ 35 °C Flam. Liq. 2, H225 if flashpoint < 23 °C and initial boiling point > 35 °C Flam. Liq. 3, H226 if flashpoint ≥ 23 °C 		
F; R11	liquid	No direct translation possible.		
		Correct translation of F; R11, liquid is:		
		<ul style="list-style-type: none"> Flam. Liq. 1, H224 if initial boiling point ≤ 35 °C Flam. Liq. 2, H225 if initial boiling point > 35 °C 		
F; R11	solid	No direct translation possible.		
F+; R12	gas	No direct translation possible.		
		Correct translation of F+; R12, gaseous results either in Flam. Gas 1, H220 or Flam. Gas 2, H221.		
F+; R12	liquid	Flam. Liq. 1	H224	
F+; R12	liquid	Self-react. CD	H242	
		Self-react. EF	H242	
		Self-react. G	none	
F; R15		No translation possible.		

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

F; R17	liquid	Pyr. Liq. 1	H250	
F; R17	solid	Pyr. Sol. 1	H250	
Xn; R20	gas	Acute Tox. 4	H332	(1)
Xn; R20	vapours	Acute Tox. 4	H332	(1)
Xn; R20	dust/mist	Acute Tox. 4	H332	
Xn; R21		Acute Tox. 4	H312	(1)
Xn; R22		Acute Tox. 4	H302	(1)
T;R23	gas	Acute Tox. 3	H331	(1)
T;R23	vapour	Acute Tox. 2	H330	
T;R23	dust/mist	Acute Tox. 3	H331	(1)
T;R24		Acute Tox. 3	H311	(1)
T;R25		Acute Tox. 3	H301	(1)
T+; R26	gas	Acute Tox. 2	H330	(1)
T+; R26	vapour	Acute Tox. 1	H330	
T+; R26	dust/mist	Acute Tox. 2	H330	(1)
T+; R27		Acute Tox. 1	H310	
T+; R28		Acute Tox. 2	H300	(1)
R33		STOT RE 2	H373	(3)
C; R34		Skin Corr. 1B	H314	(2)
C; R35		Skin Corr. 1A	H314	
Xi; R36		Eye Irrit. 2	H319	
Xi; R37		STOT SE 3	H335	
Xi; R38		Skin Irrit. 2	H315	
T;R39/23		STOT SE 1	H370	(3)
T;R39/24		STOT SE 1	H370	(3)
T;R39/25		STOT SE 1	H370	(3)
T+; R39/26		STOT SE 1	H370	(3)
T+; R39/27		STOT SE 1	H370	(3)
T+; R39/28		STOT SE 1	H370	(3)
Xi; R41		Eye Dam. 1	H318	
R42		Resp. Sens. 1	H334	
R43		Skin Sens. 1	H317	

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Xn; R48/20		STOT RE 2	H373	(3)
Xn; R48/21		STOT RE 2	H373	(3)
Xn; R48/22		STOT RE 2	H373	(3)
T;R48/23		STOT RE 1	H372	(3)
T;R48/24		STOT RE 1	H372	(3)
T;R48/25		STOT RE 1	H372	(3)
R64		Lact.	H362	
Xn; R65		Asp. Tox. 1	H304	
R67		STOT SE 3	H336	
Xn; R68/20		STOT SE 2	H371	(3)
Xn; R68/21		STOT SE 2	H371	(3)
Xn; R68/22		STOT SE 2	H371	(3)
Carc. Cat. 1; R45		Carc. 1A	H350	
Carc. Cat. 2; R45		Carc. 1B	H350	
Carc. Cat. 1; R49		Carc. 1A	H350i	
Carc. Cat. 2; R49		Carc. 1B	H350i	
Carc. Cat. 3; R40		Carc. 2	H351	
Muta. Cat. 2; R46		Muta. 1B	H340	
Muta. Cat. 3; R68		Muta. 2	H341	
Repr. Cat. 1; R60		Repr. 1A	H360F	(4)
Repr. Cat. 2; R60		Repr. 1B	H360F	(4)
Repr. Cat. 1; R61		Repr. 1A	H360D	(4)
Repr. Cat. 2; R61		Repr. 1B	H360D	(4)
Repr. Cat. 3; R62		Repr. 2	H361f	(4)
Repr. Cat. 3; R63		Repr. 2	H361d	(4)
Repr. Cat. 1; R60-61		Repr. 1A	H360FD	
Repr. Cat. 1; R60 Repr. Cat. 2; R61		Repr. 1A	H360FD	
Repr. Cat. 2; R60 Repr. Cat. 1; R61		Repr. 1A	H360FD	
Repr. Cat. 2; R60-61		Repr. 1B	H360FD	
Repr. Cat. 3; R62-63		Repr. 2	H361fd	
Repr. Cat. 1; R60 Repr. Cat. 3; R63		Repr. 1A	H360Fd	

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be

Repr. Cat. 2; R60 Repr. Cat. 3; R63		Repr. 1B	H360Fd	
Repr. Cat. 1; R61 Repr. Cat. 3; R62		Repr. 1A	H360Df	
Repr. Cat. 2; R61 Repr. Cat. 3; R62		Repr. 1B	H360Df	
N; R50		Aquatic. Acute 1	H400	
N; R50-53		Aquatic Acute 1 Aquatic Chronic 1	H400 H410	
N; R51-53		Aquatic Chronic 2	H411	
R52-53		Aquatic Chronic 3	H412	
R53		Aquatic Chronic 4	H413	
N; R59		Ozone	EUH059	

*Tour des finances, 8 ième étage, 50, bte 8, Boulevard du Jardin botanique, 1000 Bruxelles - T + 32 2 524 88 54 · F + 32 2 524 88 70
contact@sppdd.belgique.be · www.sppdd.belgique.be