

Valeurs limites d'exposition
en milieu professionnel

**Méthodes de mesure
des diisocyanates de
la directive (UE) 2024/869**

Avis de l'Anses
Rapport d'expertise collective

Décembre 2025



anses

Avis de l'Anses
Saisine n°2025-MPEX-0105

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 5 décembre 2025

AVIS de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

**relatif à l'évaluation des méthodes de mesure des diisocyanates de la directive
(UE) n° 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024**

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

Afin de permettre la transposition de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) européennes dans le droit national, l'Anses est mandatée par le ministère chargé du travail pour réaliser une évaluation des méthodes de mesure disponibles pour les substances listées dans les directives européennes.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises actuellement par l'Agence européenne des produits chimiques (sur la base des travaux du RAC¹), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

¹ RAC : Committee for Risk Assessment de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA)

En revanche, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par ces comités européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère français chargé du travail puisse disposer de l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La directive (UE) 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024 modifiant la directive 2004/37/CE du Parlement européen et du Conseil et la directive 98/24/CE du Conseil en ce qui concerne les valeurs limites pour le plomb et ses composés inorganiques et pour les diisocyanates établit des valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour le plomb et ses composés inorganiques et pour les diisocyanates.

Dans la mesure où l'Anses a déjà mené une expertise et recommandé, d'une part, une VLEP-8h pour le plomb et ses composés inorganiques dont la valeur est égale à celle établie par la directive européenne (UE) 2024/869 et, d'autre part, la mise en œuvre d'une méthode de mesure validée (Anses, 2022), l'évaluation des méthodes de mesure pour le plomb et ses composés inorganiques n'a pas été actualisée dans le cadre de la présente expertise.

Ainsi, dans le cadre du protocole d'accord relatif aux valeurs limites d'exposition professionnelle et valeurs limites biologiques (VLEP et VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique pour les diisocyanates au regard des VLEP établies, pour ce même groupe de substances, dans la directive européenne (UE) 2024/869 (Cf. Tableau 1). Compte tenu de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2024/869 n'a pas été examinée.

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise

Substance	VLEP établies dans la directive (UE) 2024/869	
	VLEP-8h ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	VLCT-15min ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Diisocyanates [mesurés en NCO*]	6	12

* NCO désigne les groupes fonctionnels isocyanate des composés diisocyanate.

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise, concernant l'évaluation des méthodes de mesure au regard de VLEP établies dans le cadre de directives européennes, relève du domaine de compétences du groupe de travail métrologie.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet : <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

Description de la méthode

Le groupe de travail « Métrologie » évalue les méthodes de référence applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur le lieu de travail au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 qui définit les exigences de performance des méthodes de mesure de concentration des agents chimiques dans l'air des lieux de travail et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, 2025 à paraître) selon le principe général rappelé sur la figure suivante.

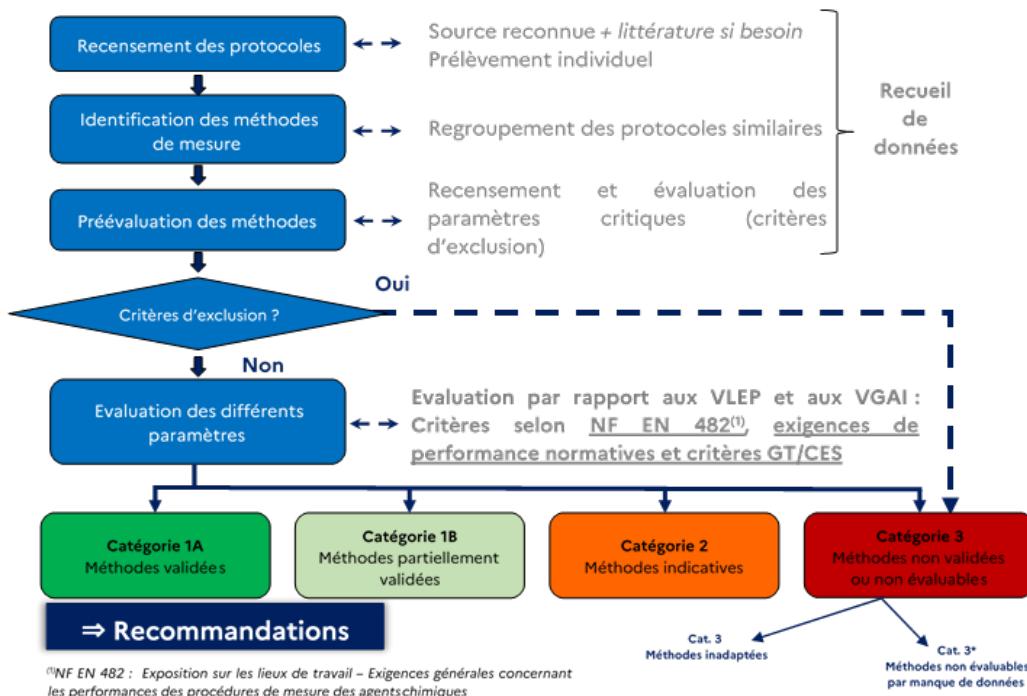


Figure 1 : Principe général (Anses, à paraître)

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, à paraître).

Le classement de ces méthodes est réalisé de la manière suivante :

- **catégorie 1A : méthodes validées** (l'ensemble des critères de performance sont satisfaits) ;
- **catégorie 1B : méthodes partiellement validées** (les critères essentiels de performance sont satisfaits) ;
- **catégorie 2 : méthodes indicatives** (des critères essentiels de validation ne sont pas suffisamment explicités, ou bien la méthode nécessite des ajustements devant faire l'objet d'une validation) ;
- **catégorie 3 : méthodes non validées ou non évaluables**. Cette catégorie englobe les méthodes inadaptées pour lesquelles des critères essentiels à la validation ne sont pas remplis et les méthodes non évaluables (désignées par la catégorie 3*) pour lesquelles des critères essentiels à la validation ne sont pas documentés.

NB : Pour la mesure d'un aérosol ou d'agent chimique en phase mixte, un premier classement est établi au regard des critères de performances portant sur le prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performances portant sur l'analyse. Le classement final de la méthode correspond au classement le plus défavorable.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – prescriptions générales de compétence pour une expertise (janvier 2024) ».

Le présent avis se fonde, pour les aspects scientifiques, sur le rapport d'expertise collective intitulé « Évaluation des méthodes de mesure des diisocyanates de la directive (UE) 2024/869 » (octobre 2025).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU GROUPE DE TRAVAIL

3.1. Préambule

Les diisocyanates pouvant être présents dans l'atmosphère sous forme de gaz et/ou de particules selon leurs propriétés physiques et de la nature du procédé industriel, il est nécessaire que les méthodes de mesure permettent de prélever simultanément la phase gazeuse et la phase particulaire en conformité avec la fraction conventionnelle inhalable.

Pour évaluer l'exposition individuelle aux vapeurs et aux aérosols de diisocyanates dans les atmosphères des lieux de travail, plusieurs méthodes existent et comprennent toutes les mêmes étapes :

- Le pompage de l'atmosphère au travers d'un dispositif capable de collecter à la fois la phase vapeur et l'aérosol avec une dissolution dans un solvant contenu dans un barboteur et/ou une adsorption ou chimisorption sur un filtre.
- Une réaction de dérivation à l'aide de divers réactifs qui, en réagissant avec le radical isocyanate, va générer un dérivé non volatil répondant avec sensibilité aux diverses techniques de détection lors de l'analyse.
- L'analyse avec la séparation réalisée par chromatographie en phase liquide (HPLC), la détection par spectrométrie UV, fluorescence ou de masse (MS). La quantification menée avec un étalonnage externe ou interne à l'aide de solutions d'isocyanates dérivés de concentrations connues.

Ces méthodes diffèrent essentiellement par le dispositif de prélèvement et l'agent de dérivation mis en œuvre.

Concernant les dispositifs de prélèvement, le barboteur n'est pas un échantillonneur de la fraction conventionnelle inhalable. Néanmoins, lorsqu'il est combiné à un filtre en aval pour collecter les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2 µm, surestime la fraction collectée ou peut avoir une efficacité de collecte similaire à celle d'un filtre imprégné dans un échantillonneur IOM (NIOSH 5525). Par conséquent, les méthodes utilisant un barboteur suivi d'un filtre n'ont pas été exclues mais considérées au mieux comme indicatives de la fraction inhalable.

Parmi les agents de dérivation les plus couramment utilisés, les réactifs 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (1,2-mpp) et 1-(2-pyridyl)pipérazine (1,2-pp) réagissent quantitativement avec les isocyanates aromatiques, ils sont facilement solubles dans de nombreux solvants, résistants aux UV et stables en solution. Les réactifs 9-(méthylaminométhyl)-anthracène (MAMA) et 1-(9-anthracynylméthyl)pipérazine (MAP) donnent des produits de dérivation très sensibles à la détection UV, environ 2 à 3 fois plus que les dérivés 1,2-mpp ou 1,2-pp. En revanche, les composés formés sont sensibles aux UV et leur solubilité est faible dans de nombreux éluants organiques courants et utilisés en chromatographie liquide. Les autres réactifs N-[(4-nitrophényl) méthyl] propylamine (réactif nitré), dibutylamine (DBA) et le mélange tryptamine/DMSO ne sont décrits que dans un protocole.

3.2. Evaluation des méthodes de mesure.

Huit méthodes de mesure ont été identifiées et évaluées (Cf. Tableau 2)

Tableau 2 : Classement des méthodes recensées et évaluées

N°	Protocoles	Méthode			Classement pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme			
		Dispositif et support de prélèvement	Réactif de dérivation	Technique d'analyse	VLEP-8h	VLCT-15min				
A	NIOSH 2535 (1994)	Tube, laine de verre imprégnée	Réactif nitré	HPLC – UV	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3					
	BIA MAK HDI TDI (1985)	Tube, laine de verre imprégnée + poudre de verre imprégnée								
B	ISO 17734-1 (2013)	Tube dénudeur avec filtre terminal imprégné	DBA	LC-MS ou MS-MS	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3					
C	NF ISO 16702 (2008) HSE MDHS 25/4 (2015) IRSST MA - 376 (2013)	Barboteur suivi d'une cassette avec un filtre imprégné	1,2-mpp	HPLC –UV ou EC	3* Prélèvement : 2 Analyse : 3*	2 Prélèvement : 2 Analyse : 2 (si MAP + désorption du filtre sur site et éventuellement concentration)				
	ISO 17735 (2019) NIOSH 5525 (2003)	Barboteur suivi d'un filtre imprégné	MAP	HPLC –UV ou Fluo						
D	ISO 17734-1 (2013)	Barboteur suivi d'un filtre non imprégné	DBA	LC-MS ou MS-MS	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3					
E	NIOSH 5521 (1994) INRS MétroPol M 234, M 235 (2015)	Barboteur	1,2-mpp	HPLC-UV Fluo ou EC	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3*					
	ISO 17735 (2019) NIOSH 5525 (2003)		MAP							
	NIOSH 5522 (1998)		Tryptamine/DMSO							
	BIA MAK HDI TDI (1985)		Réactif nitré							
F	ISO 17736 (2010) IRSST 376 (2013)	Cassette 37 mm fermée filtre PTFE suivi d'un filtre en fibres de verre imprégné	MAMA	HPLC –UV	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3	3 Prélèvement : 3 Analyse : 2				
G	IFA 7670 (2020) BIA MAK Diisocyanates (2006) INRS MétroPol M: 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017) HSE MDHS 25/4 (2015)	CFC + un ou deux filtres imprégnés	1,2-mpp	HPLC –UV ou Fluo ou MS	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3	3 Prélèvement : 3 Analyse : 3	3 Prélèvement : 3 Analyse : 2			
	ISO 14382 (2012)		1,2-pp							
	OSHA PV 2046 (1993) OSHA 5002 (2021)		MAP							
	NIOSH 5525 (2003) ISO 17735 (2019)									
H	INRS MétroPol M 451 et 452 (2024)	Prélèvement actif sur CIP-10 Inhalable avec mousse imprégnée	1,2-mpp	HPLC-UV	2 Prélèvement : 2 Analyse : 2					

■ **Méthode A : Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre ou de la poudre de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV**

Cette méthode, décrite par deux protocoles, est basée sur un prélèvement actif au travers d'un tube en verre renfermant un lit de laine de verre (NIOSH) ou de poudre de verre (BIA) imprégnées d'un agent de dérivation des isocyanates, la N-[4-nitrophényl] méthyl] propylamine. Après désorption du tube, la solution est ensuite analysée par chromatographie liquide et détection UV. Cette méthode est principalement utilisée en présence d'isocyanates en phase vapeur.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

En présence d'aérosols, la fraction particulaire prélevée n'est pas connue. La méthode est donc classée en catégorie 3 vis-à-vis de la conformité du prélèvement à la fraction inhalable.

Volet analytique :

Concernant l'analyse, les limites de quantification du 2,4-TDI pour un prélèvement de 15 L sur 15 minutes ou pour le protocole NIOSH de 170 L sur 8 heures sont supérieures aux limites recherchées. De plus certaines données sont manquantes telles que l'influence des conditions environnementales et des interférents. Ces éléments et le fait que les données disponibles se rapportent uniquement à la génération de vapeurs par chauffage ou diffusion gazeuse des trois diisocyanates étudiés, HDI, 2,4-TDI et 2,6 TDI, conduisent également à un classement de la méthode d'analyse en catégorie 3.

Classement global de la méthode A :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classer la méthode A en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

■ **Méthode B : Prélèvement actif, tube dénudeur aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de dibutylamine (DBA) / désorption solvant / analyse LC-MS, LC-MS/MS, ou LC-CLND²**

Cette méthode, décrite par un protocole, met en œuvre un tube dénudeur imprégné de DBA est terminé par un filtre en fibre de verre de 13 mm imprégné également de DBA. Les molécules gazeuses diffusent du flux vers les parois revêtues de DBA et réagissent tout en s'adsorbant. La majorité de la phase particulaire prélevée passe à travers le tube et est collectée sur le filtre imprégné de DBA. Après désorption du tube et du filtre, l'analyse est effectuée par chromatographie liquide couplée à une détection de masse, masse-masse ou une détection à chimiluminescence d'azote.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

La fraction particulaire collectée étant inconnue (orifice d'entrée de 8 mm de diamètre et débit de 0,2 L.min⁻¹), la méthode est classée en catégorie 3 vis-à-vis de la conformité du prélèvement à la fraction inhalable.

Volet analytique :

En raison de l'absence de nombreuses données essentielles de validation de la méthode telles que la capacité du tube et du filtre, la limite de quantification, les efficacités d'échantillonnage

² LC-CLND : chromatographie liquide couplée à une détection à chimiluminescence d'azote.

et de récupération et de l'incohérence sur les valeurs de limite de détection et/ou domaine d'applicabilité, cette méthode est classée 3 pour le volet analytique.

Classement global de la méthode B :

La synthèse des classements prélevement et analyse conduit à classifier la méthode B en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

■ Méthode C : Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné par divers réactifs (1,2-mpp ou MAP), désorption solvant du filtre, analyse HPLC –UV ou EC

Cette méthode, décrite par 5 protocoles, met en œuvre un prélèvement actif au travers un barboteur contenant une solution de dérivation de 1-(2 méthoxyphényl)pipérazine (1,2-MPP) dans du toluène ou de MAP dans du benzoate de butyle, suivi d'un filtre en fibres de verre imprégné du même réactif. Après désorption du filtre, la solution est analysée par chromatographie liquide couplée à une détection UV et/ou électrochimique.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ à l'aide d'un dispositif barboteur suivi d'un filtre imprégné, considéré avoir une représentativité au mieux indicative pour prélever la fraction particulaire conventionnelle inhalable, est classé en catégorie 2 pour la VLCT-15min et la VLEP-8h.

Volet analytique au regard de la VLEP-8h :

Pour des prélèvements de longue durée, il est nécessaire de surveiller le niveau de solvant dans le barboteur et d'éventuellement compléter avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du solvant. En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieures à 15 minutes. La méthode est donc classée en catégorie 3* pour le volet analytique au regard de la VLEP-8h.

Volet analytique au regard de la VLCT-15min et des exposition court-terme.

- méthode avec utilisation de la 1,2-mpp :

De nombreuses données de validation de la méthode, avec l'utilisation de la 1,2-mpp en tant qu'agent de dérivation, font défaut tels les domaines de validation par diisocyanate, la capacité du dispositif, les efficacités d'échantillonnage et de récupération. L'incertitude élargie est de plus trop élevée. Pour l'ensemble de ces raisons, cette méthode est également classée 3 pour le volet analytique au regard de la VLCT-15min et des exposition court-terme.

- Méthode avec utilisation de MAP :

Les données de validation essentielles sont disponibles et répondent aux exigences de la norme NF EN 482, notamment en ce qui concerne la stabilité au stockage, la capacité maximale, le taux de récupération, et l'incertitude élargie sur 15 minutes de prélèvement. A noter que la limite de quantification est proche du dixième de la VLCT-15min, mais atteignable, si-besoin, en concentrant légèrement la solution analysée.

Cependant, certaines de ces données comme le taux de récupération et les limites de quantification sont issues d'une évaluation par dopage liquide de solutions de dérivés MAP d'isocyanates directement sur le filtre ou dans la solution de barbotage. De plus aucune étude sur l'influence des conditions environnementales n'a été menée.

Pour l'ensemble de ces raisons la méthode, avec utilisation de MAP, est classée pour la partie analytique en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, dès lors que le filtre est désorbé sur site juste après le prélèvement.

Classement global de la méthode C :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classer la méthode C en :

- Catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme si l'agent de dérivation utilisé est le MAP.
- Catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme si l'agent de dérivation utilisé est la 1,2-mpp.

Catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, quel que soit l'agent de dérivation utilisé.

■ Méthode D : Prélèvement actif, barboteur contenant le réactif DBA suivi d'un filtre non-imprégné, désorption solvant du filtre, analyse LC-MS ou MS-MS

Cette méthode, décrite par un protocole, est basée sur un prélèvement actif au travers un barboteur contenant une solution de dérivation de di-n-butylamine (DBA) suivi d'un filtre en fibres de verre. Après désorption du filtre, l'analyse est effectuée par chromatographie liquide couplée à une détection UV et/ou spectrométrie de masse.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ à l'aide d'un dispositif barboteur suivi d'un filtre imprégné, considéré avoir une représentativité au mieux indicative pour prélever la fraction particulaire conventionnelle inhalable, est classé en catégorie 2 par référence à la technique de prélèvement de la méthode C qui est très similaire.

Volet analytique :

De nombreuses données essentielles de validation de la méthode font défaut tels que la capacité du dispositif, la limite de quantification, les efficacités d'échantillonnage et de récupération. Les données de limites de détection et limite inférieure du domaine d'applicabilité sont incohérentes entre elles. La norme mentionne que, pour des prélèvements d'une durée supérieure à 30 minutes, il est nécessaire de veiller à compléter le barboteur avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du toluène. En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieures à 15 minutes.

Pour l'ensemble de ces raisons, cette méthode est classée 3 pour le volet analytique.

Classement global de la méthode D :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classifier la méthode D en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

■ Méthode E : Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluorescence ou EC

Cette méthode, décrite par 7 protocoles, est basée sur un prélèvement actif au travers un barboteur contenant une solution de dérivation préparée à partir de différents agents de

dérivation : 1,2-mpp, MAP, tryptamine, N-4-nitrobenzyl-N-n-Propylamine. L'analyse est ensuite réalisée par chromatographie liquide et détection UV, électrochimie et/ou fluorescence.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ à l'aide d'un barboteur, peu efficace pour le prélèvement des particules de taille < 2 µm, est classé en catégorie 3.

Volet analytique :

Aucun des protocoles ne fournit de données d'incertitudes élargies, et les autres données essentielles de validation sont parcellaires selon l'agent de dérivation. Pour l'ensemble de ces raisons, cette méthode est également classée en catégorie 3* pour le volet analytique.

Classement global de la méthode E :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classifier la méthode E en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

■ **Méthode F : Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV ;**

Cette méthode, décrite par 2 protocoles, consiste à échantillonner dans une cassette polystyrène 2 pièces, la phase particulaire sur une membrane téflon placée en amont d'un filtre de verre imprégné de MAMA piégeant la phase gazeuse. Après désorption, l'analyse est réalisée par HPLC couplée à une détection UV ou fluorescence.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

La cassette étant classée en catégorie 3 pour son manque d'efficacité pour le prélèvement de la fraction conventionnelle inhalable, la méthode G est classée en catégorie 3 pour le volet prélèvement.

Volet analytique :

Concernant le volet analytique, en se basant sur les données du protocole IRSST MA-376, les données essentielles de validation sont disponibles bien qu'obtenues par dopage liquide directement sur le filtre imprégné MAMA et dans la solution de désorption de la membrane PTFE. L'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée. Ces données, pour un prélèvement de 15 minutes, répondent aux critères de l'évaluation pour un classement en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

Pour un prélèvement de longue durée, supérieure à 15 minutes, la norme et le protocole IRSST MA-376 précisent que la méthode n'est applicable qu'aux atmosphères renfermant uniquement des isocyanates sous la forme vapeur. L'impossibilité d'évaluer analytiquement les aérosols d'isocyanates classe la méthode pour le volet analytique en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Classement global de la méthode F :

La synthèse de ces éléments conduisent à classer la méthode F en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

■ **Méthode G : Prélèvement actif, un ou deux filtres imprégnés par divers réactifs (1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC-UV, fluorescence ou MS**

Cette méthode, décrite par 16 protocoles, consiste à échantillonner l'atmosphère au travers d'une cassette renfermant un ou deux filtres en fibre de verre ou de quartz imprégnés de 1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP. Les dispositifs de prélèvements mis en œuvre sont une cassette ouverte ou fermée ou bien un GSP3.5. Après désorption, l'analyse est réalisée par HPLC couplée à une détection spectrométrie UV, fluorescence ou de masse.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

La cassette est classée en catégorie 3 pour son manque d'efficacité pour le prélèvement de la fraction conventionnelle inhalable.

En l'absence de données de validation pour le GSP-3.5, le GT émet une réserve quant à l'efficacité de la dérivation lors du piégeage des diisocyanates de la phase gazeuse au travers des filtres imprégnés traversés par un flux au débit de 3,5 L.min⁻¹.

Compte tenu de ces éléments la méthode G est classée en 3 pour le volet prélèvement.

Volet analytique :

Les nombreux protocoles qui composent cette méthode fournissent des données validées par dopage direct des diisocyanates, dérivés ou non, sur des filtres imprégnés. Ces données concernent la plage de travail, la capacité maximale, la stabilité de stockage, les efficacités d'échantillonnage et de récupération, l'influence des conditions environnementales et l'incertitude élargie de la méthode.

- Avec utilisation de MAP comme réactif de dérivation

L'absence de données de validation pour un prélèvement de longue durée ne permet pas d'évaluer la méthode au regard de la VLEP-8h. Elle est donc classée en catégorie 3* pour le volet analytique.

Concernant des durées de prélèvement de 15 minutes, le domaine d'utilisation couvre 0,12 à plus de 2 fois la VLCT-15min, et la limite de quantification peut être abaissée pour atteindre le dixième de la VLCT-15min en concentrant légèrement la solution à analyser par évaporation sous un flux d'azote. Les autres données de validation sont renseignées excepté l'influence des conditions environnementales. L'incertitude élargie de 36% est estimée et non déterminée expérimentalement.

Aussi la méthode G, avec utilisation de MAP comme réactif de dérivation, est classée pour le volet analytique en catégorie 3* au regard de la VLEP-8h, en catégorie 2 au regard de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

- Avec utilisation de 1,2-mpp et 1,2-pp comme réactif de dérivation

L'absence de données de validation pour un prélèvement de longue durée, hormis la limite de quantification, ne permet pas d'évaluer la méthode au regard de la VLEP-8h.

Les limites de quantification déterminées ne sont pas suffisantes pour atteindre, pour chaque diisocyanate testé dans les protocoles le dixième de la VLCT-15min mais sont suffisantes pour atteindre la demie VLCT-15min. Les principales données de validation sont disponibles et satisfont aux exigences pour des prélèvements de 15 L d'air sur un domaine couvrant 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.

Aussi la méthode G, avec utilisation de 1,2-mpp ou 1,2-pp comme réactif de dérivation, est classée pour le volet analytique en catégorie 3* au regard de la VLEP-8h, en catégorie 3 au regard de la VLCT-15min et en catégorie 2 pour le suivi des expositions court terme.

Classement global de la méthode G :

La synthèse de ces classements conduit à classer la méthode G en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour l'évaluation de l'exposition court terme.

■ **Méthode H : Prélèvement actif, CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée, réactif 1,2-mpp, désorption solvant, analyse HPLC-UV.**

Cette méthode, décrite dans 2 protocoles, met en œuvre un préleveur CIP 10 équipé de la tête de prélèvement de la fraction inhalable et une mousse polyuréthane imprégnée du réactif 1,2-mpp. Après désorption de la mousse, l'analyse est réalisée par HPLC couplée à une détection par spectrométrie UV.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le CIP 10 muni de la tête de prélèvement de la fraction inhalable est classé en catégorie 2 vis-à-vis de sa conformité à la fraction inhalable (Anses, 2020). Les données analysées dans la présente expertise indiquent une bonne efficacité et une bonne capacité de piégeage des gaz et particules par la mousse imprégnée de 1,2-mpp placée dans la coupelle. Ces données permettent de classer en catégorie 2 pour le volet prélèvement le CIP 10 inhalable équipé d'une tête renfermant une mousse imprégnée de 1,2-mpp.

Volet analytique au regard de la VLEP-8h :

Les deux protocoles qui décrivent cette méthode fournissent des données validées pour la plupart sur des prélèvements de HDI et TDI réalisés sur un banc de génération d'atmosphère et sur des durées compatibles avec la mesure de la VLEP-8h, avec deux prélèvements successifs de 4 heures, et de la VLCT-15min.

Néanmoins, l'influence des conditions environnementales n'est étudiée que pour les atmosphères fortement humides. L'incertitude élargie de la méthode n'est pas précisée mais une autre donnée d'incertitude est indiquée, une répétabilité analytique sur les mousses exposées dans le banc de génération.

Le groupe de travail n'a pas noté de différences notables dans ces données de validation entre le HDI, isocyanate aliphatique, et les deux TDI, isocyanates aromatiques. Cette observation suggère un comportement similaire vis-à-vis du réactif 1,2-mpp. Le groupe a également validé l'application de cette méthode aux autres diisocyanates rencontrés en milieu industriel, plus lourds donc plus facilement piégeables et ne présentant pas de difficultés particulières pour être dosés. Aussi la méthode H est classée pour le volet analytique en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Classement global de la méthode H :

Compte tenu de ces éléments, la méthode H est classée dans la catégorie 2 en ce qui concerne le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, dès lors que la mesure sur la durée de huit heures est réalisée avec deux prélèvements successifs de quatre heures.

La méthode H est également classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et la surveillance de l'exposition court terme.

3.3. Conclusions du groupe de travail

Les diisocyanates pouvant être présents dans l'air des lieux de travail sous forme de gaz et/ou de particules selon leurs propriétés physiques et la nature du procédé industriel, le groupe de travail a recensé les méthodes de mesure qui mettent en œuvre des dispositifs d'échantillonnage capables de collecter simultanément la phase gazeuse et la fraction inhalable de la phase particulaire.

Huit méthodes ont ainsi été recensées et évaluées. Celles-ci reposent sur un prélèvement actif par pompage de l'atmosphère au travers d'un dispositif capable de collecter à la fois la phase vapeur et l'aérosol avec une dissolution dans un solvant contenu dans un barboteur et/ou une adsorption ou chimisorption sur une surface. Les diisocyanates sont piégés dans la solution de barbotage, sur un filtre imprégné ou une mousse imprégnée, par une réaction de dérivation initiée par un réactif réagissant avec le radical NCO de l'isocyanate. Cette réaction génère un dérivé non volatil apte à répondre avec sensibilité aux diverses techniques de détection lors de l'analyse. Après désorption pour les filtres ou la mousse, la séparation est réalisée par chromatographie en phase liquide et le dérivé détecté par spectrométrie UV, fluorescence ou de masse. La quantification est menée par étalonnage externe ou interne à l'aide de solutions d'isocyanates dérivés de concentrations connues.

Ces huit méthodes sont les suivantes :

- Méthode A : Prélèvement actif sur tube avec laine de verre (ou laine de verre + poudre de verre) imprégnée par un réactif aminé, désorption solvant, analyse HPLC - UV ;
- Méthode B : Prélèvement actif sur tube dénudeur avec filtre terminal, réactif DBA, désorption solvant, analyse LC-MS LC-MS/MS ou LC-CLND ;
- Méthode C : Prélèvement actif barboteur suivi d'un filtre imprégné par divers réactifs (1,2-mpp ou MAP), analyse HPLC –UV ou EC ;
- Méthode D : Prélèvement actif barboteur contenant le réactif DBA suivi d'un filtre non-imprégné, désorption solvant du filtre, analyse LC-MS ou MS-MS ;
- Méthode E : Prélèvement actif barboteur avec divers réactifs (1,2-mpp, MAP, Tryptamine/DMSO, N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine), analyse HPLC-UV Fluo ou EC ;
- Méthode F : Prélèvement actif sur filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA, désorption solvant, analyse HPLC –UV ;
- Méthode G : Prélèvement actif sur un ou deux filtres imprégnés par divers réactifs (1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC –UV ou Fluo ou MS ;
- Méthode H : Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée par le réactif 1,2-mpp, désorption solvant, analyse HPLC-UV.

Les méthodes A, B, D, E, F et G sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme. En effet ces méthodes mettent en œuvre un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable (E, F, G) ou sont principalement ciblées sur le prélèvement des isocyanates en phase vapeur (A, B et F pour les prélèvements de durée supérieure à 15 minutes). Concernant le volet analytique :

- les méthodes B, D et E présentent un manque de données essentielles de validation. De plus pour la méthode D, il est nécessaire de veiller à compléter le barboteur avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du toluène pour des prélèvements d'une durée supérieure à 30 minutes.

- les limites de quantification de la méthode A sont supérieures aux dixièmes des VLEP-8h et VLCT-15min, et les données de validation disponibles se rapportent uniquement à la génération de vapeurs.
- les données essentielles de validation de la méthode F satisfont aux exigences pour des prélèvements de 15 minutes. Cependant elles ont été obtenues par dopage liquide et l'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée. Pour des durées supérieures à 15 minutes la méthode n'est applicable qu'aux atmosphères renfermant uniquement des isocyanates sous la forme vapeur.
- la plupart des données essentielles de validation de la méthode G sont disponibles et satisfont aux exigences, avec des différences selon la nature de l'agent de dérivation :
 - avec utilisation de MAP, la limite de quantification peut être abaissée pour atteindre le dixième de la VLCT-15min,
 - avec utilisation de 1,2-mpp ou 1,2-pp, les limites de quantification déterminées ne sont pas suffisantes pour atteindre pour chaque diisocyanate testé dans les protocoles, le dixième de la VLCT-15min, mais sont suffisantes pour atteindre 0,5 X la VLCT-15min.

Néanmoins, l'absence de données de validation pour un prélèvement de longue durée ne permet pas d'évaluer la méthode au regard de la VLEP-8h.

La méthode C est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, sous réserve d'utiliser la MAP comme agent de dérivation et de désorber le filtre sur site juste après le prélèvement.

Le prélèvement actif à l'aide d'un dispositif barboteur suivi d'un filtre imprégné est considéré avoir une représentativité au mieux indicative pour prélever la fraction particulaire conventionnelle inhalable. En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieures à 15 minutes. Concernant le volet analytique, les données essentielles de validation de la méthode avec utilisation de la 1,2-mpp comme agent de dérivation ne sont pas disponibles. Bien que la plupart des données de validation essentielles sont disponibles et répondent aux exigences lorsque la MAP est utilisée, ces données sont issues d'une évaluation par dopage liquide de solutions de dérivés MAP d'isocyanates directement sur le filtre ou dans la solution de barbotage. De plus aucune étude sur l'influence des conditions environnementales n'a été menée. Le filtre doit être désorbé sur site juste après le prélèvement, pour améliorer l'efficacité de la dérivation des aérosols et minimiser fortement les problèmes de réactions interférentes.

La méthode H est classée dans la catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, sous réserve d'effectuer deux prélèvements successifs de quatre heures, ainsi que pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et la surveillance des expositions court terme.

Le CIP 10 inhalable - dispositif de prélèvement mis en œuvre dans cette méthode - est considéré comme indicatif au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Les données de validation, portant sur le HDI, le 2,4-TDI et le 2,6-TDI, ont été obtenues sur un banc de génération d'atmosphère et sur des durées compatibles avec la mesure de la VLEP-8h, avec deux prélèvements successifs de 4 heures, et de la VLCT-15min. Ces données sont conformes aux exigences, mais l'influence des conditions environnementales n'est

étudiée que pour les atmosphères fortement humides. Compte tenu de l'absence de différences notables entre ces données obtenues pour le HDI, isocyanate aliphatique, et les deux TDI, isocyanates aromatiques, le groupe souligne que cette méthode doit également être applicable aux autres diisocyanates rencontrés en milieu industriel, car ceux-ci sont plus lourds donc plus facilement piégeables et ne présentent pas de difficultés particulières pour être dosés.

Le classement de l'ensemble des méthodes est détaillé dans le Tableau 12 au début du rapport.

3.4. Recommandations du groupe de travail

Le groupe de travail recommande donc les méthodes suivantes :

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
C	Prélèvement actif barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2-mpp ou MAP, analyse HPLC –UV ou EC	ISO 16702 HSE MDHS 25/4 IRSST 376 ISO 17735 NIOSH 5525	3* <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 3*</i> Non recommandée		2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i> <i>(si MAP + désorption du filtre sur site et éventuellement concentration)</i>
H	Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée, réactif 1,2-mpp, analyse HPLC-UV	INRS MétroPol 451, 452	2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i> <i>(si prélèvement de 2 X 4 heures)</i>	2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i>	2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i>

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Anses endosse les conclusions et recommandations de classement des méthodes de mesure des diisocyanates pour le contrôle technique réglementaire des VLEP en milieu de travail, formulées par le collectif d'experts mandaté. Deux méthodes de mesures sont recommandées pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et une seule méthode de mesure pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h. Ces méthodes sont indicatives (classées en catégorie 2).

Gilles SALVAT

MOTS-CLÉS

Directive (UE) 2024/869, diisocyanates, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise, TDI, 4,4'-MDI, 2,4-TDI, HDI, 2,4'-MDI, IPDI, H12-MDI

KEY WORDS

Directive (EU) 2024/869, diisocyanates, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment, TDI, 4,4'-MDI, 2,4-TDI, HDI, 2,4'-MDI, IPDI, H12-MDI

CITATION SUGGÉRÉE

Anses. (2025). Avis de l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à l'expertise relatif à l'évaluation des méthodes de mesure des diisocyanates de la directive (UE) n° 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024. (saisine 2025-MPEX-0105). Maisons-Alfort : Anses, 15 p.



Évaluation des méthodes de mesure des diisocyanates de la directive (UE) 2024/869

Saisine n°2025-MPEX-0105 – Directive (UE) 2024/869

RAPPORT d'expertise collective

Groupe de travail « Métrologie »

Octobre 2025

Citation suggérée

Anses. (2025). Évaluation des méthodes de mesure de diisocyanates de la directive (UE) 2024/869. (Saisine 2025-MPEX-0105). Maisons-Alfort : Anses, 97 p.

Mots clés

Directive (UE) 2024/869, diisocyanates, air des lieux de travail, VLEP, valeurs limites, métrologie, méthodes de mesure, lieux de travail, milieu professionnel, expertise, TDI, 4,4'-MDI, 2,4-TDI, HDI, 2,4'-MDI, IPDI, H12-MDI

Directive (EU) 2024/869, diisocyanates, workplace air, OEL, limit values, metrology, measurement methods, workplaces, occupational, expert assessment, TDI, 4,4'-MDI, 2,4-TDI, HDI, 2,4'-MDI, IPDI, H12-MDI

Présentation des intervenants

PRÉAMBULE : Les experts membres de comités d'experts spécialisés, de groupes de travail ou désignés rapporteurs sont tous nommés à titre personnel, intuitu personae, et ne représentent pas leur organisme d'appartenance.

GROUPE DE TRAVAIL

Les travaux, objets du présent rapport ont été suivis et adoptés par le GT suivant :

- **GT Métrologie (2024-2028)** – 15/10/2025

Président

M. Benoît OURY – Retraité de l’Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) (Responsable d’études au laboratoire de chimie analytique organique) – Compétences : métrologie, hygiène industrielle, chimie organique

Vice-président

M. Olivier RAMALHO - Ingénieur de recherche qualité de l’air intérieur au Centre scientifique et technique du bâtiment (CSTB) et coordinateur scientifique à l’Observatoire de la qualité des environnements intérieurs (OQEI) - Compétences : métrologie de terrain, chimie analytique, air intérieur, COV, particules

Membres

M. Fabrice ALLIOT - Ingénieur d’études en analyse chimique (École Pratique des Hautes Études) – Compétences : qualité de l’air, analyse chimique, perturbateurs endocriniens, échantillonnage de l’air.

M. Christophe DEBERT – Responsable du service métrologie et Innovation (AirParif) – Compétences : qualité de l’air, mesure de débit, aérosols, gaz, matériaux de référence.

Mme Nadine FOURRIER – Ingénieur Divisionnaire (Ville de Paris) – Compétences : métrologie, qualité de l’air, analyse.

Mme Tatiana MACE - Cheffe de département (Laboratoire National de Métrologie et d’Essais (LNE)) – Compétences : métrologie, traçabilité, incertitude, normes, étalonnage.

M. Fabien MERCIER – Ingénieur de recherche (Ecole des hautes études en santé publique / Laboratoire d’étude et de recherche en environnement et santé) – Compétences : métrologie des polluants organiques, méthodes d’analyse, air intérieur et poussières intérieures.

M. Grégory PLATEEL - Responsable de laboratoire (Centre Universitaire Romand de Médecine Légale (CURML)) – Compétences : exposition professionnelle et environnementale, qualité de l’air intérieur, biomonitoring.

Mme Caroline RIO – Responsable Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) – Compétences : Chimie physique - aérosol organique - métrologie - air intérieur - Santé environnement

Mme Dominique SAURAT – Cheffe de la division dosimétrie (Ministère des Armées) – Compétences : chimie analytique, échantillonnage, air intérieur, exposomique, radionucléides.

Mme Sophie SOBANSKA – Directrice de recherche (Centre national de la recherche scientifique (CNRS)) – Compétences : Physico-chimie – Chimie atmosphérique - Particules - Métaux

M. Guénaël THIAULT – Chef de division (LCPP) – Compétences : métrologie, chimie analytique, qualité de l’air

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mme Emmanuelle DURAND – Coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Mme Diane LE BAYON – Coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Contribution scientifique

Mme Diane LE BAYON – Coordinatrice d'expertise scientifique – Anses

Mme Amandine PAILLAT – Adjointe à la cheffe de l'unité « Évaluation des risques liés à l'air »

Secrétariat administratif

Mme Sophia SADDOKI – Anses

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Sigles et abréviations.....	7
Liste des tableaux	9
Liste des figures.....	11
1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise	12
1.1 Contexte	12
1.2 Objet de la saisine	13
1.2.1 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	14
1.3 Prévention des risques de conflits d'intérêts	15
2 Informations générales	16
2.1 Identification de la substance.....	17
2.2 Propriétés physico-chimiques	18
2.3 Réglementation.....	19
3 Utilisations professionnelles	26
3.1 Valeurs limites d'exposition professionnelle	26
3.1.1 VLEP françaises	26
3.1.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2024/869.....	26
4 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail	27
4.1 Informations générales sur le prélèvement et l'analyse.....	27
4.2 Recensement des méthodes de mesure.....	30
4.3 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h et la VLCT-15min	31
4.3.1 Méthode A : Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre ou de la poudre de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV	34
4.3.2 Méthode B : Prélèvement actif, tube dénudé aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de DBA / désorption solvant / analyse LC-MS, LC-MS/MS, ou LC-CLND	35
4.3.3 Méthode C : Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné par divers réactifs (1,2-mpp ou MAP), désorption solvant du filtre, analyse HPLC –UV ou EC.....	36
4.3.4 Méthode D : Prélèvement actif, barboteur contenant le réactif DBA suivi d'un filtre non-imprégné, désorption solvant du filtre, analyse LC-MS ou MS-MS	40
4.3.5 Méthode E : Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC	41
4.3.6 Méthode F : Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV.....	43

4.3.7	Méthode G : Prélèvement actif, un ou deux filtres imprégnés par divers réactifs (1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC-UV, Fluo ou MS	45
4.3.8	Méthode H : Prélèvement actif, CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée, réactif 1,2-mpp, désorption solvant, analyse HPLC-UV	53
5	Conclusions et recommandation.....	57
6	Bibliographie.....	60
	Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de diisocyanates dans l'air des lieux de travail	63

Sigles et abréviations

1,2-mpp : 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine

1,2-pp : 1-(2-pyridyl)pipérazine

1,5-NDI : 1,5-diisocyanatonaphthalène

2,2'-MDI : 2,2'-methylenediphenyl diisocyanate

2,4-TDI : 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene

2,4'-MDI : 1-isocyanato-2-[(4-isocyanatophenyl)methyl]benzene

4,4'-MDI : 1-isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl]benzene

Anses : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

CAS : Chemical Abstracts Service

CE : Commission européenne

CES : Comité d'Experts Spécialisé

CFC : Closed Face Cassette (cassette fermée)

CLP : Classification, Labelling and Packaging of substances and mixtures (classification des produits chimiques)

CMR : Cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction

COCT : Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail

CV : Coefficient de Variation

DBA : Dibutylamine

DGT : Direction générale du travail

ECHA : European CHEmicals Agency (Agence européenne sur les substances chimiques)

EINECS : European INventory of Existing Commercial chemical Substances (Inventaire Européen des Substances chimiques Commerciales Existantes)

ELINCS : European LIst of Notified Chemical Substances (Liste Européenne des Substances Chimiques Notifiées)

FT : Fiche toxicologique

GSP : Gesamtstaub-Probenahmesystem

GT : Groupe de travail

H12-MDI : 1-isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl)methyl]cyclohexane

HCSP : Haut conseil de la santé publique

HDI : 1,6-diisocyanatohexane

HPLC – EC : High Performance Liquid Chromatography – Electrochemical detection (Chromatographie en phase liquide à haute performance – détecteur électrochimique)

HPLC – Fluo : High Performance Liquid Chromatography – Fluorescence detection (Chromatographie en phase liquide à haute performance – détecteur de fluorescence)

HPLC – UV : High Performance Liquid Chromatography – Ultraviolet detection (Chromatographie en phase liquide à haute performance – détecteur ultraviolet)

HR : Humidité Relative

HSE : Health and Safety Executive

IFA : Institut für Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung

IPDI : 5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexane

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

INSST : Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo

IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en Santé et en sécurité du Travail

ISO : International Standard Organization

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

LC – CLND : Liquid Chromatography – Chemiluminescent Nitrogen Detection (Chromatographie en phase liquide – détecteur par chimiluminescence d'azote)

LC – MS : Liquid Chromatography – Mass Spectrometry (Chromatographie en phase liquide – spectrométrie de masse)

LC – MS/MS : Liquid Chromatography – tandem Mass Spectrometry (Chromatographie en phase liquide – spectrométrie de masse en tandem)

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

m-TMXDI : 1,3-bis(isocyanatomethyl)benzene

m-XDI : 1,3-bis(2-isocyanatopropan-2-yl)benzene

MAMA : 9-(méthylaminométhyl)-anthracène

MAP : 1-(9-anthracénylméthyl)pipérazine

MDHS : Methods for the Determination of Hazardous Substances

MEC : Membrane en Ester de Cellulose

MS : Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse)

MS – MS : Tandem Mass Spectrometry (Spectrométrie de masse en tandem)

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

OEL : Occupational Exposure Limit

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

PSES : Poussières Sans Effets Spécifiques

PST : Plan santé au travail

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PVC : Polychlorure de vinyle

RAC : Risk Assessment Committee

Réactif nitré : N-[(4-nitrophényl) méthyl] propylamine

SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

TDI : Diisocyanate de tolylène

UE : Union Européenne

VGAI : Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur

VLCT : Valeur limite court terme

VLEP : Valeur limite d'exposition professionnelle

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise	14
Tableau 2 : Identification des diisocyanates	17
Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des diisocyanates	18
Tableau 4 : Classification du TDI selon dossier d'enregistrement Reach.....	19
Tableau 5 : Classification du 4,4'-MDI selon dossier d'enregistrement Reach	20
Tableau 6 : Classification du 2,4-TDI selon dossier d'enregistrement Reach.....	21
Tableau 7 : Classification du HDI selon dossier d'enregistrement Reach	22
Tableau 8 : Classification du 2,4'-MDI selon dossier d'enregistrement Reach	23
Tableau 9 : Classification du IPDI selon dossier d'enregistrement Reach.....	24
Tableau 10 : Classification du H12-MDI selon dossier d'enregistrement Reach	25
Tableau 11 : Détails des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure des diisocyanates dans l'air des lieux de travail	30
Tableau 12 : Classement des méthodes de mesure des diisocyanates dans l'air des lieux de travail	32
Tableau 13 : Valeurs du coefficient de transposition de la masse des diisocyanates cités en masse NCO.....	33
Tableau 14 : Diisocyanates mentionnés dans les différents protocoles de la méthode A.....	34
Tableau 15 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode B.....	35
Tableau 16 : Diisocyanates mentionnés dans les différents protocoles mettant en œuvre la méthode C.....	37
Tableau 17 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode D	40
Tableau 18 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode E.....	42
Tableau 19 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode F.....	43
Tableau 20 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode G	45
Tableau 21 : Limites de quantification – Protocole IFA 7670	49
Tableau 22 : Tableau 21 : Limites de quantification – Protocoles SO 14382, OSHA 5002, OSHA PV 2046).....	51
Tableau 23 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode I	53
Tableau 24 : Paramètres descriptifs de la méthode A	63
Tableau 25 : Données de validation de la méthode A.....	64
Tableau 26 : Paramètres descriptifs de la méthode B	66
Tableau 27 : Données de validation de la méthode B.....	67
Tableau 28 : Paramètres descriptifs de la méthode C	69
Tableau 29 : Données de validation de la méthode C	71
Tableau 30 : Paramètres descriptifs de la méthode D	74
Tableau 31 : Données de validation de la méthode D	75
Tableau 32 : Paramètres descriptifs de la méthode E	77

Tableau 33 : Données de validation de la méthode E.....	79
Tableau 34 : Paramètres descriptifs de la méthode F	83
Tableau 35 : Données de validation de la méthode F	85
Tableau 36 : Paramètres descriptifs de la méthode G	88
Tableau 37 : Données de validation de la méthode G	90
Tableau 38 : Paramètres descriptifs de la méthode H	94
Tableau 39 : Données de validation de la méthode H	95

Liste des figures

Figure 1 : Principe général (Anses, à paraître)	14
Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode H pour la mesure des diisocyanates, exprimée en NCO total, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h.....	33
Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes C et H, pour la mesure des diisocyanates, exprimée en NCO total, comparés au domaine de 0,1 à 2 fois la VLCT-15min	34

1 Contexte, objet et modalités de réalisation de l'expertise

1.1 Contexte

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) élabore et recommande plusieurs types de valeurs de référence dans l'air fondées sur des critères exclusivement sanitaires, permettant de caractériser le lien entre une exposition aérienne à une substance chimique et l'occurrence d'un effet néfaste observé. Ces valeurs élaborées par le CES « Valeurs sanitaires de référence » peuvent ensuite être utilisées par les pouvoirs publics en vue de fixer des valeurs réglementaires :

- les valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ;
- les valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI).

Le dispositif français d'établissement des VLEP comporte trois phases clairement distinctes :

- une phase d'expertise scientifique indépendante confiée à l'Afsset dans le cadre du plan santé au travail 2005-2009 (PST), puis à l'Anses suite à la fusion de l'Afsset et de l'Afssa en 2010 ;
- une phase d'établissement d'un projet réglementaire de valeur limite contraignante ou indicative par le ministère chargé du travail ;
- une phase de concertation sociale lors de la présentation du projet réglementaire au sein du Conseil d'Orientation sur les Conditions de Travail (COCT). L'objectif de cette phase étant de discuter de l'effectivité des valeurs limites et de déterminer d'éventuels délais d'application, fonction de conditions de faisabilité technico-économique.

Le contrôle technique des VLEP est encadré par les dispositions du Code du travail (articles R. 4412-27 à R. 4412-31 pour les agents chimiques dangereux et articles R. 4412-76 à R. 4412-80 pour les agents chimiques classés cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR)). Ces dispositions sont complétées par l'arrêté du 15 décembre 2009 relatif aux contrôles techniques des valeurs limites d'exposition professionnelle sur les lieux de travail et aux conditions d'accréditation des organismes chargés des contrôles (publié au journal officiel du 17 décembre 2009).

Pour faire face à l'enjeu sanitaire que représente la qualité de l'air intérieur et apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion de ce risque, l'Anses s'est autosaisie en 2004 afin d'élaborer des valeurs guides de qualité d'air intérieur (VGAI) en France. Les VGAI proposées par l'Anses constituent le socle initial du processus institutionnel visant à fixer des valeurs réglementaires de surveillance de la qualité de l'air intérieur.

Afin d'appuyer les pouvoirs publics dans l'élaboration de valeurs opérationnelles permettant de mettre en place des actions d'amélioration de la qualité d'air intérieur, le ministère chargé de la santé sollicite usuellement le Haut conseil de la santé publique (HCSP) en vue de proposer, à partir des VGAI de l'Anses, des valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos, ainsi qu'un calendrier pour leur déploiement. Le HCSP tient compte, dans ses propositions, de considérations pratiques, réglementaires, juridiques, économiques et sociologiques.

Enfin, conformément à la loi du 1er août 2008 relative à la responsabilité environnementale, les VGAI réglementaires sont établies par le ministère chargé de l'environnement, inscrites dans le code de l'environnement et sont associées à des mesures de gestion.

La surveillance de la qualité de l'air intérieur se met en place progressivement notamment dans les établissements accueillant des enfants. Les mesures de polluants seront en particulier mises en regard des valeurs-guides pour l'air intérieur et de valeurs déclenchant des investigations complémentaires.

Les travaux d'expertise de l'Anses concernant les VGAI et les VLEP comprennent également une évaluation des méthodes de mesures disponibles pour la comparaison des niveaux d'exposition sur le lieu de travail et dans l'air intérieur avec les valeurs recommandées par l'Anses et les directives européennes.

1.2 Objet de la saisine

Des objectifs européens de protection des travailleurs vis à vis des risques liés à des expositions à des agents chimiques sont fixés via des directives européennes notamment sous la forme de valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP).

Dans la mesure où pour l'établissement de VLEP européennes, la Commission européenne s'appuie sur des recommandations émises par des comités d'experts scientifiques européens (le SCOEL¹ ou le RAC²), une réévaluation des effets sanitaires des substances concernées n'est pas effectuée par l'Anses lorsque des directives européennes fixant des VLEP sont publiées.

Par contre, étant donné qu'aucune évaluation approfondie des méthodes de mesure disponibles au regard des VLEP européennes n'est réalisée par ces comités européens, l'Anses est saisie pour réaliser ces évaluations afin que le ministère français chargé du travail puisse disposer de l'ensemble des éléments nécessaires pour fixer la nature contraignante ou indicative de la valeur limite dans le droit national.

La directive (UE) 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024 modifiant la directive 2004/37/CE du Parlement européen et du Conseil et la directive 98/24/CE du Conseil en ce qui concerne les valeurs limites pour le plomb et ses composés inorganiques et pour les diisocyanates établit des valeurs limites contraignantes d'exposition professionnelle pour le plomb et ses composés inorganiques et pour les diisocyanates.

Le plomb et ses composés inorganiques disposent déjà d'une VLEP établie par l'Anses égale à celle établie par la directive européenne (UE) 2024/869, l'évaluation des méthodes de mesure pour le plomb et ses composés inorganiques a été réalisée dans ce rapport (Anses, 2022).

Ainsi, dans le cadre du protocole d'accord relatif aux valeurs limites d'exposition professionnelle et valeurs limites biologiques (VLEP et VLB) établi entre le ministère du travail et l'Anses, la direction générale du travail (DGT) a mandaté l'Anses pour conduire l'expertise métrologique uniquement pour les diisocyanates au regard des VLEP établies dans la directive européenne (UE) 2024/869 (Cf. Tableau 1). Compte tenu de la question posée, la pertinence des valeurs fixées par la directive européenne (UE) 2024/869 n'a pas été examinée.

¹ SCOEL : Scientific Committee on Occupational Exposure Limits

² RAC : Committee for Risk Assessment

Tableau 1 : Liste des substances évaluées dans le cadre de cette expertise

Substance	VLEP établies dans la directive (UE) 2024/869	
	VLEP-8h ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	VLCT-15 min ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)
Diisocyanates [mesurés en NCO*]	6	12

* NCO désigne les groupes fonctionnels isocyanate des composés diisocyanate.

1.2.1 Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

L'expertise relative à l'évaluation des méthodes de mesure au regard de VLEP établies dans le cadre de directives européennes relève du domaine de compétences du groupe de travail « Métrologie » (GT Métrologie).

Le présent rapport a été établi à partir des rapports d'évaluation des méthodes de mesure élaborés individuellement par substance selon la méthodologie élaborée par le GT et validée par les Comités d'experts spécialisé (CES) « Valeurs sanitaires de références » et « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » (Anses, à paraître). Ainsi, chaque rapport d'évaluation présente les différents protocoles de mesure de la substance concernée dans l'air des lieux de travail recensés et regroupés en fonction des méthodes mises en œuvre. Ces dernières ont ensuite été évaluées et classées au regard des exigences de performances indiquées notamment dans la norme NF EN 482 qui définit les exigences de performance des méthodes de mesure de concentration des agents chimiques dans l'air des lieux de travail et des critères de décision détaillés dans le rapport méthodologie (Anses, à paraître) selon le principe général rappelé sur la figure suivante.

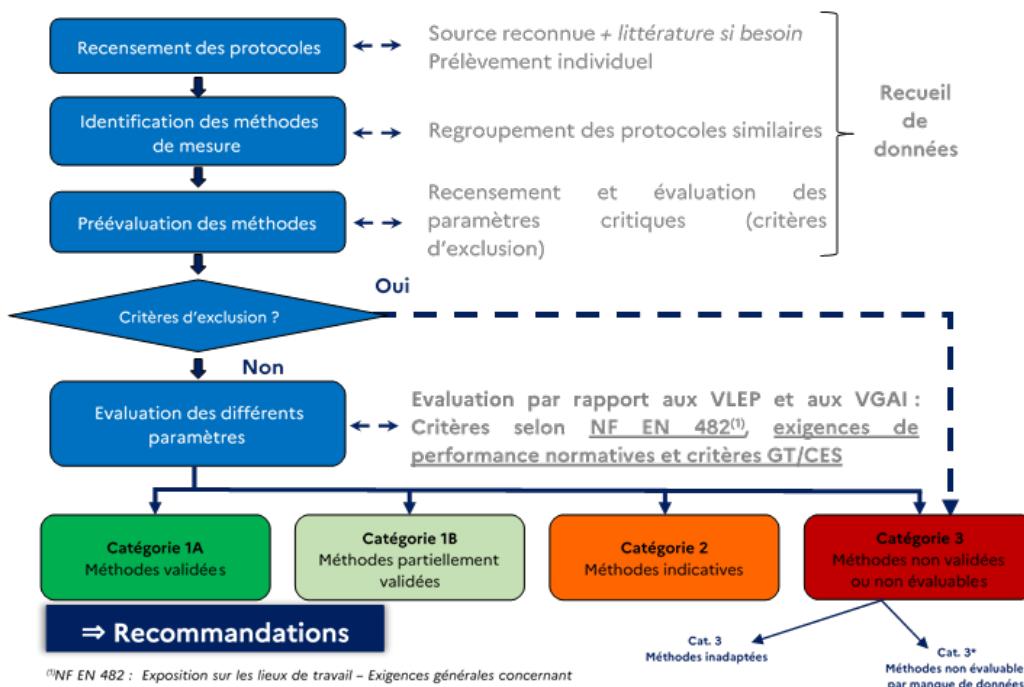


Figure 1 : Principe général (Anses, à paraître)

La liste des principales sources consultées est précisée dans le rapport méthodologie (Anses, à paraître).

Le classement de ces méthodes est réalisé de la manière suivante :

- **catégorie 1A : méthodes validées** (l'ensemble des critères de performance sont satisfaits) ;
- **catégorie 1B : méthodes partiellement validées** (les critères essentiels de performance sont satisfaits) ;
- **catégorie 2 : méthodes indicatives** (des critères essentiels à la validation ne sont pas suffisamment explicités, ou bien la méthode nécessite des ajustements devant faire l'objet d'une validation) ;
- **catégorie 3 : méthodes non validées ou non évaluables.** Cette catégorie englobe les méthodes inadaptées pour lesquelles des critères essentiels à la validation ne sont pas remplis et les méthodes non évaluables (désignées par la catégorie 3*) pour lesquelles des critères essentiels à la validation ne sont pas documentés.

NB : Pour la mesure d'un aérosol ou d'agent chimique en phase mixte, un premier classement est établi au regard des critères de performances portant sur le prélèvement. Un second classement est établi au regard des critères de performances portant sur l'analyse. Le classement final de la méthode correspond au classement le plus défavorable.

Une étude comparative et détaillée des méthodes classées en catégorie 1A, 1B et 2 est réalisée au regard des différentes données de validation et de la faisabilité technique, de manière à recommander la ou les méthodes les plus appropriées pour la mesure des concentrations aux fins de comparaison aux VLEP.

Pour complément d'information, les méthodes de mesure pour l'air intérieur sont également recensées et leurs principales caractéristiques présentées, mais ces méthodes n'ont pas fait l'objet d'une évaluation.

Ces travaux sont ainsi issus d'un collectif d'experts aux compétences complémentaires.

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Janvier 2024) ».

1.3 Prévention des risques de conflits d'intérêts

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet <https://dpi.sante.gouv.fr/>.

2 Informations générales

Dans son avis sur les évaluations scientifiques des valeurs limites d'exposition professionnelle pour les diisocyanates, le RAC a considéré les diisocyanates pris en considération pour lesquels des données de sécurité étaient disponibles, dont l'utilisation à des tonnages plus élevés est connue et dont les données ont pu être extraites des dossiers d'enregistrement. Parmi les 28 diisocyanates enregistrés ou faisant l'objet d'une classification harmonisée, les 11 diisocyanates enregistrés, qui représentent plus de 99,9 % du tonnage enregistré et qui sont enregistrés individuellement pour au moins 1 000 t/an sont les suivants : TDI, 4,4'-MDI, 2,4-TDI, HDI, 2,4'-MDI, IPDI, H12-MDI, (ECHA, 2020).

Néanmoins, le GT a décidé de présenter dans le rapport les informations générales et les méthodes au regard des diisocyanates ayant un tonnage supérieur ou égal à 10 000 t/a soit les composés suivants : TDI, 4,4'-MDI, 2,4-TDI, HDI, 2,4'-MDI, IPDI, H12-MDI.

Le diisocyanate de tolylène ou TDI se présente généralement sous forme d'un mélange d'isomères renfermant 80 % de 2,4-diisocyanate de tolylène et 20 % de 2,6-diisocyanate de tolylène (INRS, 2025). A noter également que le 2,6-TDI n'est plus fabriqué ni importé en Europe³.

³ <https://chem.echa.europa.eu/100.001.854/dossier-list/reach/asset-owner?searchText=91-08-7&pageIndex=1>

2.1 Identification de la substance

Tableau 2 : Identification des diisocyanates

Abrévation	2,4-TDI	TDI	HDI	4,4'-MDI	2,4'-MDI	IPDI	H12-MDI
Nom (IUPAC)	2,4-diisocyanato-1-methylbenzene	-	1,6-diisocyanatohexane	1-isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl]benzene	1-isocyanato-2-[(4-isocyanatophenyl)methyl]benzene	5-isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexane	1-isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl)methyl]cyclohexane
Synonymes	Diisocyanate de 4-méthyl-m-phénylène ; 2,4-Diisocyanate de m-phénylène ; Diisocyanate de tolylène ; 1,3-Diisocyanato-4-méthylbenzène ; 2,4-Diisocyanatotoluène	Diisocyanate de méthyl-m-phénylène ; Diisocyanate de tolylène ; 1,3-Diisocyanato-4-méthylbenzène ; Diisocyanatotoluène	Diisocyanate d'hexaméthylène ; 1,6-Diisocyanate d'hexaméthylène ; 1,6-Diisocyanatohexane ; HMDI	4,4'-Diisocyanate de diphenylméthane ; Diisocyanate de 4,4'-méthylénediphényle ; 1,1'-Méthylènebis(4-isocyanatobenzène)	2,4'-Diisocyanate de diphenylméthane ; Isocyanate de o-(p-isocyanatobenzyl)phényle ; 1-Isocyanato-2-((4-isocyanatophényl)méthyl)benzene	Diisocyanate d'isophorone ; Isocyanate de 3-isocyanatométhyl-3,5,5-trimethylcyclohexane, 5-Isocyanato-1-(isocyanatométhyl)-1,3,3-trimethylcyclohexane,	Diisocyanate de 4,4'-méthylénedicyclohexane ; 4,4'-methylenedi(cyclohexyl isocyanate); dicyclohexylmethane-4,4'-di-isocyanate
N° CAS	584-84-9	26471-62-5	822-06-0	101-68-8	5873-54-1	4098-71-9	5124-30-1
N° CE (EINECS ou ELINCS)	209-544-5	247-722-4	212-485-8	202-966-0	227-534-9	223-861-6	225-863-2
Formule brute	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₉ H ₆ N ₂ O ₂	C ₈ H ₁₂ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂	C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂
Formule développée							
Famille chimique	diisocyanates						

2.2 Propriétés physico-chimiques

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques des diisocyanates

Diisocyanates	2,4-TDI	TDI	HDI	4,4'-MDI	2,4'-MDI	IPDI	H12-MDI
Etat physique	Liquide	Liquide	Liquide	Solide	Solide	Liquide	Liquide
Poids moléculaire (g.mol ⁻¹)	174,16	174,16	168,2	250,26	250,25	222,28	262,35
Point d'ébullition (°C)	251	252-254	255	> 300	376,3 ± 35,0	158	167-168
Point de fusion (°C)	21	9,5	-67	39 - 43	36 - 40	-60	15
Densité vapeur (air=1)	6	6	5,8	8,6	-	7,67	-
Densité relative (eau=1) à 20 °C	1,22	1,22	1,05	1,325 (20°C)	1,13 ± 0,1	1,058	1,07
Pression de vapeur (Pa)	2,1 Pa (20°C) 3 Pa (30°C)	1,5 Pa (20°C) 1,9 Pa (50 °C)	0,7 Pa (20 °C)	< 0,002 (20 °C)	0.00 1 Pa (20°C)	0,04 Pa (20°C) 0,9 Pa (50°C)	2,3.10 ⁻³ (25°C)

Sources : https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_46, https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_164,
https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_129, https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_166,
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3499542.htm, <https://substances.neris.fr/substance/5124-30-1>, <https://echa.europa.eu/documents/10162/b74681f6-b553-56de-68bb-7b329cb03b2b>, pages consultées le 13/08/2025.

2.3 Réglementation

Classification et étiquetage :

Tableau 4 : Classification du TDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
TDI	CLP 00	Toxicité aiguë, catégorie 2 (inhalation)	H330 - Mortel par inhalation	Danger	
		Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		
		Cancérogénicité, catégorie 2	H351 - Susceptible de provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger)		
		Danger pour le milieu aquatique, catégorie 3	H412 - Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.043.369/harmonised/114265?searchText=26471-62-5> et <https://substances.neris.fr/substance/26471-62-5>, pages consultées le 13/08/2025.

Limites de concentration spécifique : Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 %.

Tableau 5 : Classification du 4,4'-MDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
4,4'-MDI	CLP00/ATP01	Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée	Danger	
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité aiguë, catégorie 4	H332 - Nocif par inhalation		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		
		Cancérogénicité, catégorie 2	H351 - Susceptible de provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger)		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition répétée), catégorie 2	H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.002.697/harmonised/390161?searchText=101-68-8> et <https://substances.ineris.fr/substance/101-68-8>, pages consultées le 13/08/2025.
Limites de concentration spécifique : Eye Irrit. 2; H319: C ≥ 5 % ; Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 % ; STOT SE 3; H335: C ≥ 5 % ; Skin Irrit. 2; H315: C ≥ 5 %.

Tableau 6 : Classification du 2,4-TDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
2,4-TDI	CLP00	Toxicité aiguë, catégorie 2	H330 - Mortel par inhalation	Danger	 
		Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		
		Cancérogénicité, catégorie 2	H351 - Susceptible de provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger)		
		Danger pour le milieu aquatique, catégorie 3	H412 - Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.008.678/harmonised/255079?searchText=584-84-9> et https://substances.neris.fr/substance/584-84-9#general_entity, pages consultées le 13/08/2025.

Limites de concentration spécifique : Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 %.

Tableau 7 : Classification du HDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
HDI	CLP00	Toxicité aiguë, catégorie 3	H331 - Toxique par inhalation	Danger	 
		Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.011.350/harmonised/448284?searchText=822-06-0> et <https://substances.ineris.fr/substance/822-06-0>, pages consultées le 13/08/2025.
Limites de concentration spécifique : Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,5 % ; Skin Sens. 1; H317: C ≥ 0,5 %.

Tableau 8 : Classification du 2,4'-MDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
2,4'-MDI	CLP00/ATP01	Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée	Danger	
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité aiguë, catégorie 4	H332 - Nocif par inhalation		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		
		Cancérogénicité, catégorie 2	H351 - Susceptible de provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger)		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 2	H373 - Risque présumé d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.025.031/harmonised/253912?searchText=5873-54-1> et <https://substances.ineris.fr/substance/5873-54-1>, pages consultées le 13/08/2025.

Limites de concentration spécifique : Eye Irrit. 2; H319: C ≥ 5 % ; Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,1 % ; STOT SE 3; H335: C ≥ 5 % ; Skin Irrit. 2; H315: C ≥ 5 %.

Tableau 9 : Classification du IPDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
IPDI	CLP00	Toxicité aiguë, catégorie 3	H331 - Toxique par inhalation	Danger	
		Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		
		Danger pour le milieu aquatique, catégorie 2	H411 - Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.021.692/harmonised/231071?searchText=4098-71-9> et <https://substances.ineris.fr/substance/4098-71-9>, pages consultées le 13/08/2025.
 Limites de concentration spécifique : Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,5 % ; Skin Sens.1; H317: C ≥ 0,5 %.

Tableau 10 : Classification du H12-MDI selon dossier d'enregistrement Reach

Diisocyanate	ATP du CLP	Classes et catégories de danger	Mentions de danger	Mention d'avertissement	Pictogrammes
H12-MDI	CLP00	Toxicité aiguë, catégorie 3	H331 - Toxique par inhalation	Danger	 
		Corrosion / Irritation cutanée, catégorie 2	H315 - Provoque une irritation cutanée		
		Lésions oculaires graves/irritation oculaire, catégorie 2	H319 - Provoque une sévère irritation des yeux		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H317 - Peut provoquer une allergie cutanée		
		Toxicité spécifique pour certains organes cibles (exposition unique), catégorie 3	H335 - Peut irriter les voies respiratoires		
		Sensibilisation respiratoire/cutanée, catégorie 1	H334 - Peut provoquer des symptômes allergiques ou d'asthme ou des difficultés respiratoires par inhalation		

Sources : <https://chem.echa.europa.eu/100.023.512/harmonised/274162?searchText=5124-30-1> et <https://substances.ineris.fr/substance/5124-30-1>, pages consultées le 13/08/2025.

Limites de concentration spécifique : Resp. Sens. 1; H334: C ≥ 0,5 % ; Skin Sens.1; H317: C ≥ 0,5 %.

3 Utilisations professionnelles

Les diisocyanates entrent dans la fabrication d'un grand nombre de produits. Les procédés utilisés peuvent être plus ou moins émissifs, notamment pour la fabrication de (INRS, 2024) :

- mousses polyuréthanes (mousse souple et rigide) ;
- mousses d'assemblage (ex. panneaux isolants) ;
- noyaux de fonderie (coulée) ;
- matériaux de revêtement (peintures, laques, vernis) ;
- adhésifs et mastics ;
- colles ;
- élastomères ;
- pré-polymères en synthèse chimique ;
- plastiques techniques ;
- fibres de polyuréthane / composites.

3.1 Valeurs limites d'exposition professionnelle

3.1.1 VLEP françaises

Aucune valeur n'est établie.

3.1.2 VLEP établies dans la directive (UE) 2024/869

La directive (UE) 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024, modifiant la directive 2004/37/CE du Parlement européen et du Conseil et la directive 98/24/CE du Conseil en ce qui concerne les valeurs limites pour le plomb et ses composés inorganiques et pour les diisocyanates, établit les VLEP contraignantes suivantes pour les diisocyanates [mesurés en NCO⁴] :

- VLEP-8h = 6 µg NCO.m⁻³
- VLCT-15min = 12 µg NCO.m⁻³

En complément des valeurs transitoires sont proposées dans la directive (UE) 2024/869 : une valeur limite de 10 µg NCO/m³ par rapport à une période de référence de 8 heures et une valeur limite d'exposition de courte durée de 20 µg NCO/m³ s'appliquent jusqu'au 31 décembre 2028.

Ces valeurs sont également assorties d'une mention « Peau » indiquant qu'une pénétration cutanée importante contribuant à la charge corporelle globale est possible et une mention « Sensibilisation cutanée et respiratoire » indiquant que la substance peut provoquer une sensibilisation de la peau et des voies respiratoires.

⁴ NCO désigne les groupes fonctionnels isocyanate des composés diisocyanate.

4 Méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail

4.1 Informations générales sur le prélèvement et l'analyse

Les diisocyanates peuvent être présents dans l'atmosphère sous forme de gaz et/ou de particules. La répartition entre les deux formes dépend de leurs propriétés physiques et de la nature du procédé industriel : aérosolisation, expansion, décapage, découpe... Les diisocyanates sous forme particulaire peuvent être présents sous la forme de fines gouttelettes ou adsorbés en surface de particules. Pour répondre à cette diversité, le groupe de travail a décidé de ne retenir que les dispositifs d'échantillonnage capables de collecter simultanément la phase gazeuse et la phase particulaire en conformité avec la fraction conventionnelle inhalable. En conséquence, les protocoles basés sur des badges d'échantillonnage par diffusion gazeuse n'ont pas été étudiés, car ils ne sont pas en mesure de collecter la phase particulaire.

En outre, le groupe de travail n'a pas retenu les protocoles exclusivement développés pour mesurer les niveaux d'exposition ambiante dans une zone de travail et non adaptés à l'échantillonnage de l'exposition individuelle.

Des instruments permettent de contrôler en temps réel le niveau d'exposition aux isocyanates. Basés sur la détection spectrométrique et la mesure de la mobilité ionique ou sur des produits mesurant la réaction du radical isocyanate avec un réactif imprégné sur un support papier, ces appareils de mesure ne prennent en compte que la phase vapeur.

Pour évaluer l'exposition personnelle aux vapeurs et aux aérosols de diisocyanates dans les atmosphères des lieux de travail, de nombreuses méthodes de mesure indirectes (méthodes d'échantillonnage actif) sont disponibles. Elles comprennent toutes les mêmes étapes :

1. Le pompage de l'atmosphère au travers d'un dispositif capable de collecter à la fois la phase vapeur et l'aérosol avec une dissolution dans un solvant contenu dans un barboteur et/ou une adsorption ou chimisorption sur un filtre.
2. Une réaction de dérivation à l'aide de divers réactifs qui, en réagissant avec le radical isocyanate, va générer un dérivé non volatil répondant avec sensibilité aux diverses techniques de détection lors de l'analyse.
3. L'analyse avec la séparation réalisée par chromatographie en phase liquide, la détection par spectrométrie UV, fluorescence ou de masse. La quantification menée avec un étalonnage externe ou interne à l'aide de solutions d'isocyanates dérivés de concentrations connues.

Les méthodes d'échantillonnage actif

En fonction des conditions d'exposition, certaines méthodes d'échantillonnage par pompage doivent être privilégiées pour collecter la phase mixte gaz/aérosol.

Filtres imprégnés

L'échantillonnage sur un filtre imprégné d'un réactif de dérivation est couramment utilisé pour les gaz et particules. Le protocole NIOSH 5525 (2003), page 14, indique que les filtres en fibres de verre imprégnés de MAP peuvent être utilisés pour échantillonner les isocyanates en phase gazeuse, les aérosols d'isocyanates aliphatiques et les aérosols d'isocyanates aromatiques si le diamètre aérodynamique des particules est inférieur à 2 µm.

Toutefois, pour les particules, la réaction du dérivant avec l'isocyanate peut être partielle :

- Lorsque l'isocyanate adsorbé sur les particules réagit avec le réactif, au point d'impact il appauvrit localement le filtre en réactif entraînant une dérivation partielle des isocyanates qui seront adsorbés à proximité. Le même phénomène s'applique si l'isocyanate couvre toute la surface de la particule et que seul le point d'impact est en contact avec le réactif (Streicher et al. 2000).

- En présence de polyalcool et/ou d'agent de durcissement dans l'atmosphère, une réaction de polymérisation avec l'isocyanate peut entrer en compétition avec d'autres réactions de polymérisation ou la réaction de dérivation. Plusieurs articles soulignent la différence de concentration entre des mesures par échantillonnage avec filtre imprégné réalisées en laboratoire à l'aide d'un générateur d'atmosphère d'isocyanate et réalisées en atmosphère réelle dans les ateliers de production de mousse de polyuréthane (Mattsson et al. 2008, Streicher et al. 2000, Guglya 2000). Pour le TDI, l'échantillonnage par filtre sous-estime systématiquement le niveau de TDI. Un modèle développé par Sennbro et al. (2004) donne une sous-estimation d'un facteur 2,5 des niveaux d'exposition réels pour un échantillonnage de 7h30 pour le TDI, de 1,7 pour le 2,4-TDI et de 1,5 pour le 2,6-TDI pour un échantillonnage de 4h. L'hypothèse la plus formulée est que la cinétique de la réaction de dérivation est trop lente par rapport à celle de la polymérisation avec également une dégradation chimique des composés dérivés au fil du temps.

Pour ces raisons, une période d'échantillonnage de moins de 20 minutes et une extraction dans une solution contenant le réactif, sur le site et immédiatement après le prélèvement, améliore la dérivation et minimise fortement les problèmes de réactions interférentes (White et al. 2012, Tinnerberg et al. 1997, Streicher et al. 1994, ISO 17736 2010, ISO 17737 2012, HSE MDHS 25/4 2015, NIOSH 5525 2003). En conséquence, le groupe de travail ne préconise pas les prélèvements de longue durée à l'aide de filtres imprégnés pour l'ensemble des diisocyanates, tolérant cet usage uniquement pour les prélèvements sur la courte durée de 15 minutes.

Barboteur avec ou sans filtre imprégné

Le prélèvement au travers d'un mini-barboteur contenant un agent de dérivation suivi ou non d'une cassette renfermant un filtre imprégné de réactif permet d'échantillonner les isocyanates sous la forme gazeuse et particulaire. Les performances de collecte du barboteur vis-à-vis des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2 µm sont médiocres, ces dernières sont collectées efficacement dès lors qu'un filtre est placé en sortie du barboteur.

Le protocole NIOSH 5525 (2003), p. 14, indique que :

Le barboteur seul peut être utilisé pour échantillonner les aérosols d'isocyanates aromatiques dont le diamètre aérodynamique des particules est supérieur à 2 µm ;

La combinaison d'un barboteur et d'un filtre peut être utilisée pour échantillonner les gaz et les aérosols d'isocyanates aliphatiques ou aromatiques pour des particules d'un diamètre aérodynamique supérieur ou inférieur à 2 µm.

Le barboteur n'est pas un échantillonneur de la fraction conventionnelle inhalable (Anses, 2020). Ce dispositif, lorsqu'il est combiné à un filtre en aval pour collecter les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2 µm, surestime la fraction collectée ou peut avoir une efficacité de collecte similaire à celle d'un filtre imprégné dans un échantillonneur IOM (étude dans un atelier de carrosserie - NIOSH 5525). **Par conséquent, les méthodes utilisant un barboteur suivi d'un filtre ne seront pas exclues sur la base de ce critère, mais seront considérées au mieux comme indicatives.**

Tube à adsorption

Le tube à adsorption est garni d'un support inerte, gel de silice, laine de verre ou de quartz, imprégné d'un réactif de dérivation. Ce tube peut collecter la fraction gazeuse et une fraction non définie de la phase particulaire.

Tube à imprégnation

Ce dispositif, également appelé tube dénudeur, est constitué d'un tube dont le revêtement des parois internes a été imprégné par le réactif de dérivation suivi en aval d'un filtre imprégné de ce même réactif. Durant la traversée du tube, les molécules gazeuses diffusent vers les parois et réagissent avec le réactif, les particules sont collectées par le filtre.

La dérivation

Le but de la dérivation est de faire réagir le radical isocyanate avec un agent de dérivation pour piéger l'isocyanate en phase gazeuse sous une forme non volatile, bloquer la fonction isocyanate pour éviter les réactions secondaires de polymérisation ou de dégradation et greffer un groupe sensible au mode de détection analytique. De nombreux agents de dérivation ont été étudiés. Selon la méthode utilisée, différents agents peuvent être préférés (ISO 17737 2012, Henneken et al. 2007, NIOSH Manual of Analytical Methods Chapter K 1998).

Agents de dérivation et abréviations :

- 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine : 1,2-mpp ;
- 1-(2-pyridyl)pipérazine : 1,2-pp ;
- dibutylamine : DBA ;
- 9-(méthylaminométhyl)-anthracène : MAMA ;
- 1-(9-anthracynylméthyl)pipérazine : MAP;
- N-[(4-nitrophényl) méthyl] propylamine : Réactif nitré.

Les réactifs 1,2-mpp et 1,2-pp réagissent quantitativement avec les isocyanates aromatiques, ils sont facilement solubles dans de nombreux solvants, résistants aux UV et stables en solution.

Les réactifs MAMA et MAP donnent des produits de dérivation très sensibles à la détection UV, environ 2 à 3 fois plus que les dérivés 1,2-mpp ou 1,2-pp. Par contre, les composés formés

sont sensibles aux UV et leur solubilité est faible dans de nombreux éluants organiques courants et utilisés en chromatographie liquide.

Le réactif DBA est très réactif en solution, il est souvent utilisé dans les barboteurs et pour une détection en spectroscopie de masse.

L'analyse par chromatographie liquide

Après échantillonnage, les filtres sont extraits à l'aide d'un solvant qui peut contenir, ou non, un réactif de dérivation. Pour les solutions de désorption des filtres et barboteurs l'excès de réactif est généralement détruit à l'aide d'anhydride acétique, la solution est ensuite filtrée et concentrée avant d'être injectée dans le système chromatographique. La séparation par chromatographie liquide et les détections par spectrométries ultra-violet, fluorescence, masse ou détection électrochimique, sont les techniques de détection et de quantification de l'ensemble des protocoles étudiés.

4.2 Recensement des méthodes de mesure

Le Tableau 11 présente les méthodes et protocoles recensés pour la mesure de différents diisocyanates ou de la concentration totale en diisocyanates dans l'air des lieux de travail. Ce tableau détaille les méthodes en termes de dispositif de prélèvement, de réactif de dérivation et de technique d'analyse.

Tableau 11 : Détails des méthodes de mesure recensées et évaluées pour la mesure des diisocyanates dans l'air des lieux de travail

Méthode	Protocoles	Dispositif et support de prélèvement	Réactif de dérivation	Technique d'analyse
A	NIOSH 2535 (1994)	Tube, laine de verre imprégnée	Réactif nitré	HPLC – UV
	BIA MAK HDI TDI (1985)	Tube, laine de verre imprégnée + poudre de verre imprégnée		
B	ISO 17734-1 (2013)	Tube dénudeur avec filtre terminal imprégné	DBA	LC-MS ou MS-MS
C	NF ISO 16702 (2008) HSE MDHS 25/4 (2015) IRSST MA - 376 (2013)	Barboteur suivi d'une cassette avec un filtre imprégné	1,2-mpp	HPLC –UV ou EC
	ISO 17735 (2019) NIOSH 5525 (2003)	Barboteur suivi d'un filtre imprégné	MAP	HPLC –UV ou Fluo
D	ISO 17734-1 (2013)	Barboteur suivi d'un filtre non imprégné	DBA	LC-MS ou MS-MS
E	NIOSH 5521 (1994) INRS MétroPol M 234, M 235 (2015)	Barboteur	1,2-mpp	HPLC-UV Fluo ou EC
	ISO 17735 (2019) NIOSH 5525 (2003)		MAP	
	NIOSH 5522 (1998)		Tryptamine/DMSO	
	BIA MAK HDI TDI (1985)		Réactif nitré	
F	ISO 17736 (2010) IRSST 376 (2013)	Cassette 37 mm fermée filtre PTFE suivi d'un filtre	MAMA	HPLC –UV

Méthode	Protocoles	Dispositif et support de prélèvement	Réactif de dérivation	Technique d'analyse
		en fibres de verre imprégné		
G	IFA 7670 (2020) BIA MAK Diisocyanates (2006) INRS MétroPol M: 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017) HSE MDHS 25/4 (2015)	CFC + un ou deux filtres imprégnés	1,2-mpp	HPLC –UV ou Fluo ou MS
	ISO 14382 (2012) OSHA PV 2046 (1993) OSHA 5002 (2021)		1,2-pp	
	NIOSH 5525 (2003) ISO 17735 (2019)		MAP	
H	INRS MétroPol M 451 et 452 (2024)	Prélèvement actif sur CIP-10 Inhalable avec mousse imprégnée	1,2-mpp	HPLC-UV

Un autre protocole a également été identifié, mais les méthodes décrites n'ont pas été évaluées pour les raisons suivantes :

- INSST MTA/MA-034 (1995) : La mise en œuvre de ce protocole ne permet pas réaliser des mesures individuelles. En effet, le protocole met en œuvre 3 barboteurs en série (2 remplis de solution, le 3eme étant une garde pour protéger la pompe). Il est également conseillé d'utiliser un piège à charbon actif en aval des barboteurs afin d'éviter le passage de vapeur de toluène de la solution absorbante vers la pompe.
-

4.3 Evaluation détaillée des méthodes de mesure pour la comparaison à la VLEP-8h et la VLCT-15min

S'agissant de composés pouvant être présents dans l'atmosphère en phase mixte, un premier classement est établi au regard des critères de performance portant sur les méthodes de prélèvement conjointes de la phase gazeuse et de la fraction conventionnelle inhalable de la phase particulaire. Un second classement est établi au regard des critères de performance portant sur les méthodes d'analyse. Le classement final de la méthode de mesure correspond au classement le plus défavorable des deux classements.

Le Tableau 12 présente le classement final des méthodes recensées et évaluées pour la mesure des diisocyanates dans l'air des lieux de travail au regard des valeurs limites. L'évaluation est explicitée dans les paragraphes suivants. Les détails en termes de support de prélèvement, de traitement de l'échantillon, d'analyse et de données de validation des méthodes de mesure sont donnés en annexe (Annexe 1).

Tableau 12 : Classement des méthodes de mesure des diisocyanates dans l'air des lieux de travail

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme	
			VLEP-8h	VLCT-15min		
A	Prélèvement actif sur tube de laine de verre (ou laine de verre + poudre de verre) imprégnée, réactif aminé, désorption solvant, analyse HPLC - UV	NIOSH 2535 BIA MAK HDI TDI	3		<i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3</i>	
B	Prélèvement actif sur tube dénudeur avec filtre terminal, réactif DBA, désorption solvant, analyse LC-MS ou MS-MS	ISO 17734-1	3		<i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3*</i>	
C	Prélèvement actif barboteur suivi d'un filtre imprégné, divers réactifs (1,2-mpp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC -UV ou EC	ISO 16702 HSE MDHS 25/4 IRSST 376 ISO 17735 NIOSH 5525	3* <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 3*</i>	2	<i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i> <i>(si MAP + désorption du filtre sur site et éventuellement concentration)</i>	
D	Prélèvement actif barboteur avec réactif DBA, suivi d'un filtre non-imprégné, désorption solvant, analyse LC-MS ou MS-MS	ISO 17734-1	3		<i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3</i>	
E	Prélèvement actif barboteur avec divers réactifs (1,2-mpp, MAP, Tryptamine/DMSO, N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine), analyse HPLC-UV Fluo ou EC	NIOSH 5521, 5522, 5525, BIA MAK HDI TDI INRS MétroPol 234, 235, 330	3		<i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3*</i>	
F	Prélèvement actif sur filtre PTFE suivi d'un imprégné, désorption solvant, réactif MAMA, analyse HPLC – UV	ISO 17736 IRSST 376	3 <i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3</i>	3 <i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 2</i>		
G	Prélèvement actif sur un ou deux filtres imprégnés, divers réactifs (1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC –UV ou Fluo ou MS	IFA 7670, BIA MAK diisocyanates, ISO 14382, OSHA 5002, INRS MétroPol M 245, 246, 249, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 NIOSH 5525 ISO 17735	3 <i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3</i>	3 <i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 3</i>	3 <i>Prélèvement : 3</i> <i>Analyse : 2</i>	
H	Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée, réactif 1,2-mpp, analyse HPLC-UV	INRS MétroPol 451, 452	2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i>	2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i>	2 <i>Prélèvement : 2</i> <i>Analyse : 2</i>	

Exigences : Compte tenu de la VLEP-8h (6 µg NCO.m⁻³) et de la VLCT-15min (12 µg NCO.m⁻³), les méthodes doivent être validées sur l'intervalle de concentrations suivant :

- 0,1 à 2 fois la VLEP-8h : 0,6 - 12 µg NCO.m⁻³;
- 0,1 à 2 fois la VLCT-15min : 1,2 - 24 µg NCO.m⁻³.

- 0,5 à 2 fois la VLCT-15min : 6 - 24 µg NCO.m⁻³ (pour le suivi des expositions court terme).

L'évaluation a été réalisée au regard des valeurs finales proposées dans la directive (UE) 2024/869. Le classement obtenu (Tableau 12) s'applique également au contrôle des valeurs transitoires proposées dans cette même directive.

Afin de faciliter la compréhension du rapport, toutes les valeurs en masse des différents diisocyanates rapportées des protocoles et normes ont été transposées en équivalent masse NCO selon les formules suivantes :

$$m_{NCO} = K_A * m_A \quad \text{et} \quad K_A = \frac{2 * M_{NCO}}{M_A}$$

avec :

m_{NCO} = masse en équivalent NCO

m_A = masse du diisocyanate A

K_A = facteur de conversion en équivalent massique NCO

M_{NCO} = masse molaire du groupe fonctionnel NCO

M_A = masse molaire du diisocyanate A

Le Tableau 13 regroupe pour les différents diisocyanates étudiés la valeur du coefficient K_A de transposition

Tableau 13 : Valeurs du coefficient de transposition de la masse des diisocyanates cités en masse NCO

Diisocyanate	HDI	TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
K_A	0,50	0,48	0,34	0,38	0,40	0,32

Les figures 2 et 3 présentent les domaines pour lesquels les méthodes classées en 1A, 1B ou 2, ont été testées ainsi que leur limite de quantification au regard de la VLEP-8h, de la VLCT-15min fixées par la Directive UE 2024/869 et le suivi de l'exposition court terme.

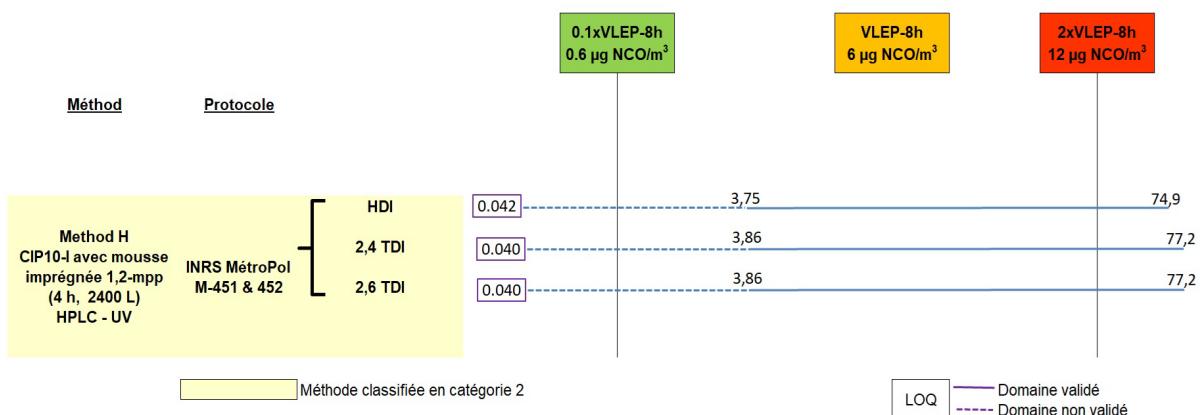


Figure 2 : Domaine de validité et limite de quantification de la méthode H pour la mesure des diisocyanates, exprimée en NCO total, comparés au domaine 0,1 à 2 fois la VLEP-8h

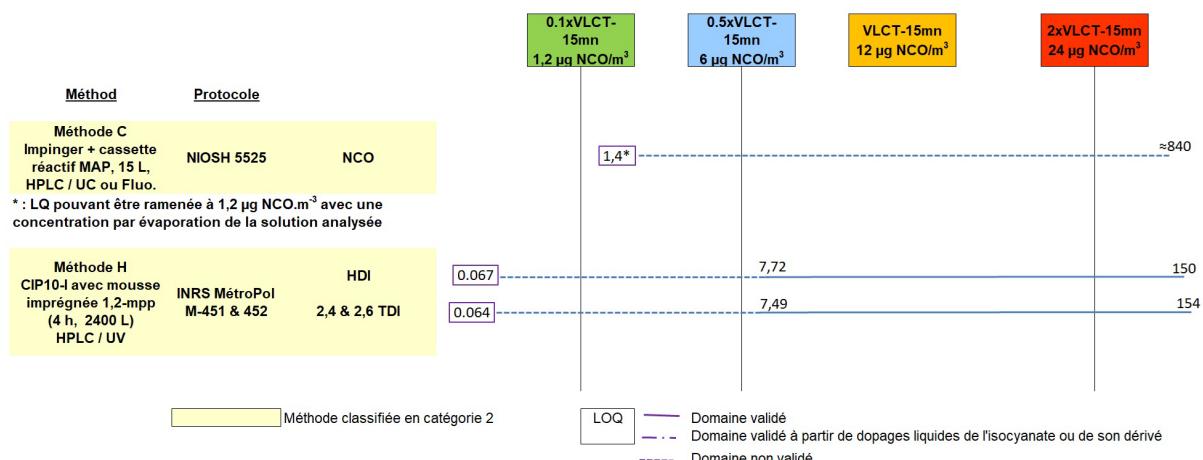


Figure 3 : Domaine de validité et limite de quantification des méthodes C et H, pour la mesure des diisocyanates, exprimée en NCO total, comparés au domaine de 0,1 à 2 fois la VLCT-15min

4.3.1 Méthode A : Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre ou de la poudre de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV

Cette méthode est portée par les protocoles NIOSH 2535 et BIA MAK HDI TDI. Le Tableau 14 indique le ou les diisocyanates concernés par ces protocoles.

Tableau 14 : Diisocyanates mentionnés dans les différents protocoles de la méthode A

Méth.	Protocole Norme	Fonction NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
A	NIOSH 2535		X	X	X				
	BIA MAK HDI TDI		X	X	X				

Cette méthode est basée sur un prélèvement actif au travers d'un tube en verre renfermant un lit de laine de verre (NIOSH) ou de poudre de verre (BIA) imprégnées d'un agent de dérivation des isocyanates, la N-[(4-nitrophényl) méthyl] propylamine.

Avec le protocole NIOSH, après prélèvement, la laine de verre est désorbée dans du méthanol, la solution est ensuite analysée par chromatographie liquide et détection UV. Le débit de prélèvement est compris entre 0,2 et 1 L.min⁻¹ pour un volume maximal prélevé de 170 L. La méthode a été étudiée par le NIOSH avec le 2,4 TDI pour des concentrations en NCO comprises entre 18,7 et 254 µg.m⁻³ pour 67 L d'air prélevés. La limite de quantification est de 9,6 µg NCO.m⁻³ pour 15 L d'air prélevés et 0,9 µg NCO.m⁻³ pour 170 L d'air prélevés.

La méthode du BIA MAK HDI TDI préconise un prélèvement de 10 à 50 L au travers de 2 tubes en série renfermant de la poudre de verre imprégnée du réactif nitré. La désorption est menée avec 30 mL d'acétonitrile réduit à 3 mL après évaporation. La méthode a été validée par génération de vapeur de HDI, 2,4 TDI et 2,6 TDI pour des concentrations proches de 100 à 750 µg NCO.m⁻³ pour le HDI et 100 à 500 µg NCO.m⁻³ pour les deux TDI pour 15 L prélevés.

L'efficacité de récupération a été déterminée et est proche de 100 %, la limite de quantification pour 15 L prélevés pour HDI et les deux TDI, respectivement de 2 et 4 µg NCO.m⁻³.

Ces deux protocoles sont principalement destinés à être utilisés en présence d'isocyanates en phase vapeur.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

En présence d'aérosols, la fraction particulaire prélevée avec ces protocoles ne peut être définie et conduit au classement en catégorie 3 pour le prélèvement.

Volet analytique :

Concernant l'analyse, les limites de quantification du 2,4-TDI pour un prélèvement de 15 L sur 15 minutes ou pour le protocole NIOSH de 170 L sur 8 heures sont supérieures aux limites recherchées. De plus certaines données sont manquantes telles que l'influence des conditions environnementales et des interférents. Ces éléments et le fait que les données disponibles se rapportent uniquement à la génération de vapeurs par chauffage ou diffusion gazeuse des trois diisocyanates étudiés, HDI, 2,4-TDI et 2,6 TDI, conduisent également à un classement de l'analyse en catégorie 3.

Classement global de la méthode :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classer la méthode A en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.3.2 Méthode B : Prélèvement actif, tube dénudeur aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de DBA / désorption solvant / analyse LC-MS, LC-MS/MS, ou LC-CLND

Cette méthode est décrite dans la norme ISO 17734-1. Le Tableau 15 indique les diisocyanates concernés par ce protocole.

Tableau 15 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode B

Méth.	Protocole Norme	NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
B	ISO 17734-1	X	X	X	X	X	X	X	X

Le tube dénudeur imprégné de DBA est terminé par un filtre en fibre de verre de 13 mm imprégné également de DBA. L'échantillonnage est réalisé au débit de 0,2 L.min⁻¹. À mesure que l'air traverse le tube, les molécules gazeuses diffusent du flux vers les parois revêtues de DBA et réagissent tout en s'adsorbant. La majorité de la phase particulaire prélevée passe à travers le tube et est collectée sur le filtre imprégné de DBA. Le tube et le filtre sont extraits consécutivement avec de l'acide sulfurique, du méthanol et du toluène ; la phase toluène est centrifugée trois fois avant évaporation et, enfin, reprise avec de l'acetonitrile. L'analyse est

effectuée par chromatographie liquide couplée à une détection de masse, masse-masse ou une détection à chimiluminescence d'azote.

De nombreuses données essentielles de validation de la méthode font défaut telles que la capacité du tube et du filtre, la limite de quantification, les efficacités d'échantillonnage et de récupération.

Une limite de détection instrumentale est mentionnée pour 15L d'air prélevé : 0,6 ng.m⁻³ pour le HDI et 0,02 ng.m⁻³ pour le TDI, ce qui correspond à 0,3 ou 0,0096 ng NCO.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé. Ces valeurs sont incohérentes avec la limite basse du domaine d'applicabilité mentionné pour la méthode (0,001 µg.m⁻³ à 200 mg.m⁻³ TDI pour 5 L d'air prélevé, soit 0,16 pg.m⁻³ à 32 mg.m⁻³ NCO pour 15L).

Une incertitude élargie est estimée à 32% (basée sur l'analyse de standard de calibration, sans tenir compte de l'efficacité de collecte de la fraction inhalable) mais n'a pas été déterminée expérimentalement.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Du fait que la fraction particulaire collectée est inconnue (orifice d'entrée de 8 mm de diamètre et débit de 0,2 L.min⁻¹), la méthode est classée en catégorie 3 vis-à-vis du prélèvement.

Volet analytique :

En raison de l'absence de nombreuses données essentielles de validation de la méthode telles que la capacité du tube et du filtre, la limite de quantification, les efficacités d'échantillonnage et de récupération et de l'incohérence sur les valeurs de limite de détection et/ou domaine d'applicabilité, cette méthode est classée 3 pour le volet analytique.

Classement global de la méthode :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classifier la méthode B en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.3.3 Méthode C : Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné par divers réactifs (1,2-mpp ou MAP), désorption solvant du filtre, analyse HPLC –UV ou EC

Cette méthode est portée par les protocoles NF ISO 16702, HSE MDHS 25/4, IRSST 376, ISO 17735 et NIOSH 5525. Le Tableau 16 indique les diisocyanates mentionnés dans ces protocoles.

Tableau 16 : Diisocyanates mentionnés dans les différents protocoles mettant en œuvre la méthode C

Méth.	Protocole Norme	Fonction NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
C	NF ISO 16702	X	X	X	X	X	X	X	X
	HSE MDHS 25/4	X	X	X	X	X		X	
	IRSST 376		X	X	X	X	X		
	ISO 17735	X	X	X	X	X	X		
	NIOSH 5525	X	X	X	X	X	X	X	X

Cette méthode est basée sur un prélèvement actif au travers un barboteur contenant une solution de dérivation de 1-(2 méthoxyphényle)pipérazine (1,2-MPP) dans du toluène ou de MAP dans du benzoate de butyle, suivi d'un filtre en fibres de verre imprégné du même réactif. Après prélèvement, le filtre est désorbé immédiatement dans la solution de dérivation. Les solutions sont ensuite analysées par chromatographie liquide et détection UV et/ou électrochimique. Le débit de prélèvement est de 1 L.min⁻¹. Cette méthode est principalement utilisée pour prélever des mélanges de particules en suspension dans l'air et des vapeurs. La norme ISO 17735 réserve l'utilisation d'une cassette ouverte ou fermée renfermant un filtre imprégné pour collecter les vapeurs et les aérosols fins et la cassette IOM pour les aérosols de taille supérieure à 20 µm.

Méthode avec utilisation solution de dérivation : 1,2-mpp dans toluène (NF ISO 16702, MDHS 25/4, IRSST 376)

La limite de quantification est de 0,3 µg NCO.m⁻³ pour 15L d'air prélevé, inférieure au dixième de la VLCT-15min. La norme et le protocole MDHS 25/4 précisent également une incertitude élargie de 54%, sans plus de détail.

Le protocole MDHS 25/4 mentionne qu'il peut être nécessaire de compléter le barboteur avec la solution de toluène au cours du prélèvement en raison de l'évaporation du solvant. Il est précisé que ce type de support n'est pas recommandé pour des prélèvements individuels.

Les protocoles ne renseignent pas le domaine de validation (la norme NF ISO 16702 précise un domaine d'applicabilité de 0,1 à 140 µg.m⁻³ pour 15 L sans plus d'information), le taux de récupération, la capacité du support, ni l'influence des conditions environnementales.

Méthode avec utilisation solution de dérivation : MAP dans acétate de butyle (ISO 17735, NIOSH 5525)

Les données de validation disponibles sont principalement issues de solutions de standards ou de dopages liquides piqués directement sur le filtre imprégné.

Bien que les protocoles prévoient la possibilité d'effectuer un prélèvement de 8h (soit 480 L), les données de validation sont disponibles pour un volume d'air de 15 L correspondant à un prélèvement de 15 min.

Domaine de validation

Le domaine de validation n'est pas précisé mais un domaine d'utilisation est mentionné :

- ISO 17735 : 0,28 à 560 µg NCO.m⁻³
- NIOSH 5525 : 1,4 à 840 µg NCO.m⁻³.

Les documents précisent que ces données sont approximatives. Le domaine d'utilisation couvre 0,12 à plus de 2 fois la VLCT-15min.

Limites de détection et de quantification

L'ISO 17735 mentionne que la limite de détection usuelle est d'environ 30 à 80 ng de monomère par échantillon sans plus de détail.

Dans le protocole NIOSH la limite de quantification est déterminée par dopage de filtres avec plusieurs dérivés MAP d'isocyanates, à 0,5 nanomoles de NCO, soit 1,4 µg NCO.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (15 minutes). La limite de quantification peut être abaissée pour atteindre 1,2 µg NCO.m⁻³ correspondant au dixième de la VLCT-15min en concentrant légèrement la solution à analyser par évaporation sous un flux d'azote.

Taux de récupération

Des essais menés par le NIOSH sur des produits renfermant des isocyanates et dérivés avec le réactif MAP donnent des taux de récupération variant de 92 à 106 % pour le HDI (18 à 2500 ng NCO.mL⁻¹ de solution), 76 à 89 % pour IPDI (16 à 1900 ng NCO.mL⁻¹ de solution).

Linéarité du détecteur

La réponse du détecteur, UV ou fluorescence, est linéaire dans la gamme 0,84 ng NCO.mL⁻¹ de solution à 1260 ng NCO.mL⁻¹ de solution.

Capacité

La capacité maximale est au moins de 840 µg NCO.m⁻³ et un échantillon d'air de 15 L (NIOSH 5525).

Stockage

Les solutions de barbotage ou de désorption des filtres sont stables lorsqu'elles sont stockées à - 4°C ; une perte de 16 à 24% du dérivé TDI-MAP est observée au bout de 9 mois à - 4°C (NIOSH 5525). Le NIOSH préconise de désorber les filtres sur site.

Influence des conditions environnementales :

Les protocoles ne rapportent pas de données sur l'influence des conditions environnementales hormis la sensibilité du réactif et des dérivés MAP à la lumière.

Interférences :

Les protocoles mentionnent que toute substance formant des dérivés avec le MAP, notamment les amines, constituent des interférences, mais ne fournissent pas d'études de ces interférences. Dans le cas d'interférents différents des amines, la séparation peut être optimisée en fonction du pH de l'éluant.

Incertitudes

Les données d'incertitudes ne sont pas renseignées dans le protocole NIOSH 5525. L'ISO 17735 indique une incertitude élargie de 36 % pour un prélèvement de 15 L ne tenant pas compte de la contribution de l'incertitude liée à l'efficacité de collecte. Cette incertitude est estimée et non déterminée expérimentalement.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ à l'aide d'un dispositif barboteur suivi d'un filtre imprégné, considéré avoir une représentativité au mieux indicative pour prélever la fraction particulaire conventionnelle inhalable, est classé en catégorie 2 pour la VLCT-15min et la VLEP-8h.

Volet analytique au regard de la VLEP-8h :

Pour des prélèvements de longue durée, il est nécessaire de surveiller le niveau de solvant dans le barboteur et d'éventuellement compléter avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du solvant. En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieures à 15 min. La méthode est donc classée en catégorie 3 pour le volet analytique au regard de la VLEP-8h.*

Volet analytique au regard de la VLCT-15min et des exposition court-terme.

- *méthode avec utilisation de la 1,2-mpp :*

De nombreuses données de validation de la méthode, avec l'utilisation de la 1,2-mpp en tant qu'agent de dérivation, font défaut tels les domaines de validation par diisocyanate, la capacité du dispositif, les efficacités d'échantillonnage et de récupération. L'incertitude élargie est de plus trop élevée. Pour l'ensemble de ces raisons, cette méthode est également classée 3 pour le volet analytique au regard de la VLCT-15min et des exposition court-terme.

- *Méthode avec utilisation de MAP :*

Les données de validation essentielles sont disponibles et répondent aux exigences de la norme NF EN 482, notamment en ce qui concerne la stabilité au stockage, la capacité maximale, le taux de récupération, et l'incertitude élargie sur 15 minutes de prélèvement. A

noter que la limite de quantification est proche du dixième de la VLCT-15min, mais atteignable, si-besoin, en concentrant légèrement la solution analysée.

Cependant, certaines de ces données comme le taux de récupération et les limites de quantification sont issues d'une évaluation par dopage liquide de solutions de dérivés MAP d'isocyanates directement sur le filtre ou dans la solution de barbotage. De plus aucune étude sur l'influence des conditions environnementales n'a été menée.

Pour l'ensemble de ces raisons la méthode, avec utilisation de MAP, est classée pour la partie analytique en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, dès lors que le filtre est désorbé sur site juste après le prélèvement.

Classement global de la méthode :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classer la méthode C en :

- Catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme si l'agent de dérivation utilisé est le MAP.
- Catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme si l'agent de dérivation utilisé est la 1,2-mpp.
- Catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, quel que soit l'agent de dérivation utilisé.

4.3.4 Méthode D : Prélèvement actif, barboteur contenant le réactif DBA suivi d'un filtre non-imprégné, désorption solvant du filtre, analyse LC-MS ou MS-MS

Cette méthode est portée par la norme ISO 17734-1. Cette norme énonce et décrit différents principes permettant de prélever et d'analyser les isocyanates. Les données sont générales et pour la plupart non spécifiques au prélèvement au travers d'un barboteur suivi d'un filtre non-imprégné. Le Tableau 17 indique quels diisocyanates sont concernés par cette norme.

Tableau 17 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode D

Méth.	Protocole Norme	Fonction NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
D	ISO 17734-1	X	X	X	X	X	X	X	X

Cette méthode est basée sur un prélèvement actif au travers un barboteur contenant une solution de dérivation de di-n-butylamine (DBA) suivi d'un filtre en fibres de verre. Après prélèvement, le filtre est désorbé immédiatement dans la solution du barboteur ou de dérivation. Les solutions sont ensuite analysées par chromatographie liquide et détection UV

et/ou spectromètre de masse. Le débit de prélèvement est de $1 \text{ L}.\text{min}^{-1}$. Cette méthode est principalement utilisée pour prélever des mélanges de particules en suspension dans l'air et des vapeurs.

Concernant l'analyse, comme pour la méthode B, de nombreuses données essentielles de validation de la méthode font défaut telles que la capacité du tube et du filtre, la limite de quantification, les efficacités d'échantillonnage et de récupération.

Une limite de détection instrumentale est mentionnée pour 15L d'air prélevé : $0,6 \text{ ng}.\text{m}^{-3}$ pour le HDI et $0,02 \text{ ng}.\text{m}^{-3}$ pour le TDI, ce qui correspond à $0,3$ ou $0,0096 \text{ ng NCO}.\text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air prélevé. Ces valeurs sont incohérentes avec la limite basse du domaine d'applicabilité mentionnée pour la méthode ($0,001 \mu\text{g}.\text{m}^{-3}$ à $200 \text{ mg}.\text{m}^{-3}$ TDI pour 5 L d'air prélevé, soit $0,16 \text{ pg}.\text{m}^{-3}$ à $32 \text{ mg}.\text{m}^{-3}$ NCO pour 15L).

Une incertitude élargie est estimée à 32% (basée sur l'analyse de standard de calibration, sans tenir compte de l'efficacité de collecte de la fraction inhalable) mais n'a pas été déterminée expérimentalement.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le prélèvement actif à $1 \text{ L}.\text{min}^{-1}$ à l'aide d'un dispositif barboteur suivi d'un filtre imprégné, considéré avoir une représentativité au mieux indicative pour prélever la fraction particulaire conventionnelle inhalable, est classé en catégorie 2 par référence à la technique de prélèvement de la méthode C qui est très similaire.

Volet analytique :

De nombreuses données essentielles de validation de la méthode font défaut tels que la capacité du dispositif, la limite de quantification, les efficacités d'échantillonnage et de récupération. Les données de limites de détection et limite inférieure du domaine d'applicabilité sont incohérentes entre elles. La norme mentionne que pour des prélèvements d'une durée supérieure à 30 min il est nécessaire de veiller à compléter le barboteur avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du toluène. En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieures à 15 min.

Pour l'ensemble de ces raisons, cette méthode est classée 3 pour le volet analytique.

Classement global de la méthode :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classifier la méthode D en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.3.5 Méthode E : Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC

Cette méthode est portée par les protocoles NIOSH 5521, 5525, 5522, ISO 17735, BIA MAK HDI TDI, INRS Métropol M 234 et M 235. Le Tableau 14 indique quels diisocyanates sont concernés par les protocoles.

Tableau 18 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode E

Méth.	Protocole Norme	Fonction NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
E	NIOSH 5521		X	X	X	X		X	
	NIOSH 5525		X	X	X	X	X	X	X
	ISO 17735	X	X	X	X	X	X		
	NIOSH 5522		X	X	X	X			
	BIA MAK HDI TDI		X	X	X				
	INRS MétroPol M234 et M 235					X			

Cette méthode est basée sur un prélèvement actif au travers un barboteur contenant une solution de dérivation préparée à partir de différents agents de dérivation 1,2-mpp, MAP, Tryptamine, N-4-nitrobenzyl-N-n-Propylamine. Les solutions sont ensuite analysées par chromatographie liquide et détection UV, électrochimie et/ou fluorescence. Le débit de prélèvement est de 1 L.min⁻¹. Cette méthode est principalement utilisée pour prélever des mélanges de particules en suspension dans l'air et des vapeurs.

Concernant l'analyse, les protocoles fournissent des données parcellaires et disparates selon les protocoles et les agents de dérivation. Pour des prélèvements de longue durée, il est nécessaire de surveiller le niveau de solvant dans le barboteur et d'éventuellement compléter avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du solvant.

En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieur à 15min.

Les limites de quantification pour un prélèvement de 15 L sur 15 minutes sont supérieures au dixième de la VLCT-15min pour les protocoles mettant en œuvre la 1,2-mpp et la tryptamine et proche de la VLCT-15min pour le MAP.

Aucun des protocoles recensés ne fournit de données d'incertitudes.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le prélèvement actif à 1 L.min⁻¹ à l'aide d'un barboteur, peu efficace pour le prélèvement des particules de taille < 2 µm, est classé en catégorie 3.

Volet analytique :

Aucun des protocoles ne fournit de données d'incertitudes élargies, et les autres données essentielles de validation sont parcellaires selon l'agent de dérivation. Pour l'ensemble de ces raisons, cette méthode est également classée en catégorie 3 pour le volet analytique.*

Classement global de la méthode :

La synthèse des classements prélèvement et analyse conduit à classifier la méthode E en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min, ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.3.6 Méthode F : Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV

Cette méthode est décrite dans la norme ISO 17736 et le protocole IRSST MA-376. Le Tableau 19 indique quels diisocyanates sont concernés par ces deux protocoles.

Tableau 19 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode F

Méth.	Protocole Norme	Fonction NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
F	ISO 17736	X	X	X	X	X	X		X
	IRSST MA-376		X	X	X	X	X		

La méthode consiste à échantillonner dans une cassette polystyrène 2 pièces, au débit de 1 L.min⁻¹, la phase particulaire sur une membrane téflon placée en amont d'un filtre de verre imprégné de MAMA piégeant la phase gazeuse. Après prélèvement la membrane est désorbée sur site dans une solution de 1,2-mpp dans du toluène. Au laboratoire, la solution de désorption de la membrane téflon est évaporée à sec et le résidu dissous dans un solution d'anhydride acétique dans de l'acetonitrile. Le filtre imprégné est désorbé avec une solution d'acetonitrile/DMF/triéthylamine. La séparation est réalisée par HPLC et la détection par UV mono longueur d'onde ou à barrette de diodes ou par fluorescence.

Les deux protocoles précisent que le prélèvement de la phase mixte (gaz et particules) n'est possible que sur 15 minutes, le prélèvement de 8 heures ne permettant que l'évaluation de la forme gazeuse des isocyanates. Ainsi seules les données se rapportant à 15 minutes ont été évaluées.

Le protocole IRSST 376 ne mentionne pas les conditions de dopage (diisocyanates ou dérivés) dans lesquelles ont été obtenues les données de validation qu'il rapporte.

Domaine de validation

Le protocole IRSST MA-376 donne un domaine d'application pour un prélèvement de 15 minutes et 15 litres prélevés, sans différencier le prélèvement au travers d'une cassette ou d'un barboteur de 0,45 à 37,5 µg NCO.m⁻³ pour le HDI, 0,34 à 36,9 pour le MDI, 0,43 à 37,6 pour les TDI et 0,38 à 36,7 pour l'IPDI.

La norme ISO 17736 précise un domaine d'utilisation approximatif de 0,01 à 2,1 µg NCO/échantillon, soit pour 15 L d'air prélevé (15min) : 0,67 à 140 µg.m⁻³ (gaz & aérosols).

Ces domaines couvrent le domaine d'intérêt pour des prélèvements de 15min.

Limite de quantification

La limite de quantification de HDI, MDI, 2,4 & 2,6 TDI et IPDI se situe entre 0,064 et 0,533 µg NCO.m⁻³ pour la forme gazeuse et 0,224 à 0,433 pour la forme aérosol, hormis IPDI à 1,411

$\mu\text{g NCO.m}^{-3}$, valeur abaissable sous $1,2 \mu\text{g NCO.m}^{-3}$ par une concentration par évaporation sous flux d'azote (IRSST 376).

Cette limite de détection est inférieure au dixième de la VLCT-15min.

Taux de récupération

Les taux de récupération de ces diisocyanates sous la forme gazeuse mais aussi sous la forme aérosolisée sont indiqués dans le protocole IRSST 376 : $96 \pm 3,8\%$ à $107 \pm 1,9\%$. Ces données sont obtenues par dopage liquide directement sur le filtre imprégné pour la forme gazeuse et dans la solution de 1,2-mpp de désorption de la membrane téflon pour la forme aérosol.

Influence des conditions environnementales - Interférences :

Non renseignée.

Incertitudes

La norme dissocie les incertitudes élargies avec un facteur d'élargissement de 2, 50 % pour l'évaluation de la phase gazeuse, 90 % pour la phase aérosol pour un prélèvement de 15 litres et une concentration en NCO comprise entre $0,67$ et $140 \mu\text{g NCO.m}^{-3}$. Ces valeurs élevées résultent de la prise en compte des résultats de circuits d'intercomparaison, une dispersion de 24 % entre les résultats de 13 laboratoires, 483 filtres imprégnés renfermant HDI et MDI censés avoir été piégés en phase vapeur et 45 % pour 10 laboratoires et 96 membranes téflon censés les avoir piégés en phase aérosol.

Le protocole IRSST MA-376 dissocie également les incertitudes élargies calculées en tenant compte d'une incertitude de 5 % sur le prélèvement et d'un seuil de probabilité de 95 %. Selon les diisocyanates elles varient de 14 à 23 % pour l'évaluation de la phase gazeuse collectée sur le filtre imprégné, 15 à 27 % pour la phase aérosol collectée sur la membrane téflon. Ces données sont calculées sur le domaine de validation.

Le domaine d'application, la linéarité de la réponse analytique et les conditions de stockage sont renseignés et répondent aux critères de validation. L'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

La cassette étant classée en catégorie 3 pour son manque d'efficacité pour le prélèvement de la fraction conventionnelle inhalable, la méthode G est classée en catégorie 3 pour le volet prélèvement.

Volet analytique :

Concernant le volet analytique, en se basant sur les données du protocole IRSST MA-376, les données essentielles de validation sont disponibles bien qu'obtenues par dopage liquide directement sur le filtre imprégné MAMA et dans la solution de désorption de la membrane PTFE. L'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée. Ces données, pour un prélèvement de 15 minutes, répondent aux critères de l'évaluation pour un

classement en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme.

Pour un prélèvement de longue durée, supérieure à 15 minutes, la norme et le protocole IRSST MA-376 précisent que la méthode n'est applicable qu'aux atmosphères renfermant uniquement des isocyanates sous la forme vapeur. L'impossibilité d'évaluer analytiquement les aérosols d'isocyanates classe la méthode pour le volet analytique en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h.

Classement global de la méthode :

La synthèse de ces éléments conduisent à classer la méthode F en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

4.3.7 Méthode G : Prélèvement actif, un ou deux filtres imprégnés par divers réactifs (1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC-UV, Fluo ou MS

Cette méthode est décrite dans la norme ISO 14382, les protocoles IFA 7670, MAK diisocyanates, OSHA 5002 et PV 2046, INRS MétroPol 245, 246, 249, 250, 232, 233, 254, 260 et 261 ainsi que NIOSH 5525 et la norme ISO 17735. Le Tableau 20 indique les diisocyanates concernés par ces protocoles.

Tableau 20 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode G

Méth.	Protocole Norme	NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI
G	ISO 14382			X	X				
	IFA 7670	X	X	X	X	X	X	X	
	OSHA 5002		X			X			X
	OSHA PV 2046							X	
	INRS M-232 & 233		X						
	INRS M-245 & 246			X					
	INRS M-249 & 250				X				
	INRS M-253 & 254							X	
	INRS M-260 & 261						X		
	NIOSH 5525	X	X	X	X	X	X	X	X
	ISO 17735	X	X	X	X	X	X	X	

Les protocoles BIA MAK Diisocyanates (2006) et HSE MDHS 25/4 (2015), pour le prélèvement sur filtre imprégné, mentionnent explicitement qu'ils ne sont pas applicables aux diisocyanates sous forme mixte mais uniquement à leurs vapeurs. Les données de validation n'ayant porté que sur la phase vapeur, ces protocoles ne sont pas pris en compte dans l'évaluation de cette méthode.

La méthode G consiste à échantillonner l'atmosphère au travers d'une cassette renfermant un ou deux filtres en fibre de verre ou de quartz imprégnés de 1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP. Le débit varie selon le protocole de 0,2 à 3,5 L.min⁻¹.

Les protocoles MétroPol INRS préconisent un débit de 2 L.min⁻¹ pour un prélèvement de 15 minutes et de 0,2 L.min⁻¹ pour un prélèvement de 8 heures, cassette fermée. La norme ISO 14382 préconise un débit de 1 L.min⁻¹ sur une durée comprise entre 15 minutes et 4 heures, l'OSHA 5002 1 L.min⁻¹ que sur 15 minutes et l'OSHA PV 2046 1 L.min⁻¹ sur 60 minutes maximum. Les protocoles ISO 14382 et OSHA 5002 précisent qu'ils sont destinés au prélèvement des gaz et qu'éventuellement les aérosols peuvent être évalués si la désorption est menée sur site immédiatement après le prélèvement.

Pour le protocole IFA 7670, le dispositif de prélèvement préconisé est un GSP-3.5 au débit de 3,5 L.min⁻¹ sur une durée comprise entre 30 minutes et 2 heures. Ce protocole indique que la durée minimale de prélèvement doit être de 30 minutes et la durée maximale de 120 minutes pour 420 litres prélevés. Ce dispositif GSP-3.5 a été évaluée lors de l'expertise PSES et classée en catégorie 2 au regard de son efficacité de prélèvement de la fraction particulaire conventionnelle inhalable. Mais s'agissant d'un piégeage par chimisorption, engageant une réaction entre le réactif 1,2-mpp ou 1,2-pp et le diisocyanate, le groupe de travail s'est interrogé sur le rendement du piégeage des diisocyanates gazeux. Aucune donnée, hormis celles obtenues par dopage liquide des filtres (taux de récupération), ne permet de valider l'efficacité de la dérivation des espèces gazeuses dans un flux d'air au débit de 3,5 L.min⁻¹ au travers de deux filtres imprégnés, en l'absence de cette donnée le groupe de travail a décidé de classer aussi en catégorie 3 le prélèvement sur la cassette GSP-3.5.

La norme ISO 17735 et le protocole NIOSH 5525 préconisent sur une durée de 15 minutes à 8 heures à 1 L.min⁻¹, une cassette ouverte ou fermée renfermant un filtre imprégné de MAP pour collecter les vapeurs et les aérosols fins, inférieurs à 20 µm et la cassette IOM, à un débit de 2 L.min⁻¹ pour les aérosols de taille supérieure à 20 µm. Pour le protocole NIOSH le volume maximal de prélèvement est de 500 L.

Les autres protocoles utilisent une cassette de diamètre 37 ou 25 mm, polystyrène, ouverte pour l'OSHA et l'ISO ou fermée pour l'INRS, à un débit variant de 0,2 à 2 L.min⁻¹. Lors de l'expertise PSES, ce dispositif de prélèvement, en 25 ou 37 mm, ouvert ou fermé, a été classé en catégorie 3 du fait de sa mauvaise efficacité de prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol. Par contre le dispositif IOM a été classé dans le rapport PSES en catégorie 2, dispositif pour une évaluation indicative.

Après prélèvement, le ou les filtres sont désorbés dans l'acétonitrile, dans un mélange acétonitrile/1,2-mpp 0,1 mg.L⁻¹ ou acétonitrile/diméthylsulfoxyde, la séparation est réalisée par HPLC et la détection menée en spectrométrie UV, fluorescence ou de masse.

Utilisation du MAP comme réactif de dérivation (ISO 17735, NIOSH 5525)

Les données de validation disponibles sont principalement issues de solutions de standards ou de dopages liquides piqués directement sur le filtre imprégné.

Bien que les protocoles prévoient la possibilité d'effectuer un prélèvement de 8h les données de validation sont disponibles pour un volume d'air de 15 L correspondant à un prélèvement de 15 min.

Domaine de validation

Le domaine de validation n'est pas précisé mais un domaine d'utilisation est mentionné pour un prélèvement de 15 L :

- ISO 17735 : 0,28 à 560 µg NCO.m⁻³
- NIOSH 5525 : 1,4 à 840 µg NCO.m⁻³.

Les documents précisent que ces données sont approximatives. Le domaine d'utilisation couvre 0,12 à plus de 2 fois la VLCT-15min.

Limites de détection et de quantification

L'ISO 17735 mentionne que la limite de détection usuelle pour un prélèvement sur filtre est d'environ 10 à 20 ng de monomère par échantillon sans plus de détail, 0,7 à 1,4 µg NCO.m⁻³ pour un prélèvement de 15 L.

Dans le protocole NIOSH la limite de quantification est déterminée par dopage de filtres avec plusieurs dérivés MAP d'isocyanates, à 0,5 nanomoles de NCO, soit 1,4 µg NCO.m⁻³ pour 15 L d'air prélevé (15 minutes). La limite de quantification peut être abaissée pour atteindre 1,2 µg NCO.m⁻³ correspondant au dixième de la VLCT-15min en concentrant légèrement la solution à analyser par évaporation sous un flux d'azote.

Taux de récupération

Des essais menés par le NIOSH par dopage liquide de solutions de HDI, 2,4 TDI et MDI sur des filtres imprégnés, à 5 niveaux de concentration étagés entre 21 et 2100 ng de NCO par composant, donnent des taux de récupération compris entre 91 et 93 %.

Linéarité du détecteur

Le protocole NIOSH 5525 indique une réponse du détecteur, en détection UV ou fluorescence la réponse du détecteur est linéaire dans la gamme 0,84 à 1260 ng NCO.mL⁻¹ de solution, 4,2 à 8400 ng NCO.mL⁻¹ pour la norme ISO 17735.

Capacité

La capacité maximale pour le protocole NIOSH et la norme ISO est au moins, respectivement, de 840 et 560 µg NCO.m⁻³ pour un prélèvement de 15 L.

Stockage

Le protocole NIOSH indique que les solutions de désorption des filtres sont stables lorsqu'elles sont stockées à - 4°C mais qu'une perte de 16 à 24% du dérivé TDI-MAP est observée au bout de 9 mois. Il préconise de désorber les filtres sur site et de stocker la solution de désorption au maximum 3 mois à -10°C dans l'obscurité.

Influence des conditions environnementales :

Le protocole et la norme ne rapportent pas de données sur l'influence des conditions environnementales hormis la sensibilité du réactif et des dérivés MAP à la lumière.

Interférences :

Le protocole et la norme mentionnent que toute substance formant des dérivés avec le MAP, notamment les amines, constituent des interférences, mais ne fournissent pas d'études de ces interférences. Dans le cas d'interférents différents des amines, la séparation peut être optimisée en fonction du pH de l'éluant.

Incertitudes

Les données d'incertitudes ne sont pas renseignées dans le protocole NIOSH 5525. L'ISO 17735 indique une incertitude élargie de 36 % pour un prélèvement de 15 L ne tenant pas compte de la contribution de l'incertitude liée à l'efficacité de collecte, impinger ou filtres imprégnés. Cette incertitude est estimée et non déterminée expérimentalement.

Utilisation de la 1,2-mpp comme réactif de dérivation (INRS MétroPol M 232, 233, 245, 246, 249, 250, 254, 260, 261, et IFA 7670)

Le protocole IFA 7670 présente des données de validation obtenues par dopage liquide du diisocyanate sur un filtre imprégné, voire le dopage de son dérivé en solution, correspondant à des prélèvements de 120 min et 420 L d'air prélevé.

Le protocole MAK diisocyanate mentionne que la méthode n'est pas applicable à la détermination des isocyanates polymériques sous forme aérosol. Les données de validation ont été obtenues par dopage avec des solutions de diisocyanates dans du toluène puis passage de 40 L d'air ($HR = 50\%$) à $0,33 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, soit 2 heures de prélèvement.

Ainsi aucune donnée de validation n'a été déterminée pour des prélèvements de 15 minutes.

Domaine de validation

Selon les diisocyanates évalués les domaines de validation sont les suivants :

IFA 7670 :

- 2,4 TDI : 0,34 à 33,6 µg NCO.m⁻³ ;
- 2,6 TDI : 0,29 à 33,6 µg NCO.m⁻³ ;
- MDI : 0,41 à 34,0 µg NCO.m⁻³ ;
- HDI : 1,1 à 35 µg NCO.m⁻³ ;
- IPDI : 0,8 à 36,5 µg NCO.m⁻³ ;

- NDI : 0,40 à 40 µg NCO.m⁻³ ;

Un prélèvement de 2h permet donc de couvrir le domaine de 0,1 à 2 *VLEP-8h selon le diisocyanate concerné.

Limite de quantification

Le tableau ci-dessous présente les limites de quantification déterminée pour les différents diisocyanates évalués dans le protocole IFA 7670 :

Tableau 21 : Limites de quantification – Protocole IFA 7670

Protocole	Conditions	LQ en µg NCO.m ⁻³	% de la VLEP-8h
IFA 7670 :	120 minutes de prélèvement et 420 litres prélevés Détection UV	2,4 TDI : 0,34 2,6 TDI : 0,29 MDI : 0,41 HDI : 1,15 IPDI : 0,80 NDI : 0,40	0,06 0,05 0,07 0,19 0,13 0,07

En respectant les volumes de prélèvement préconisés, les limites de quantification des divers protocoles ne permettent pas d'atteindre pour l'ensemble des diisocyanates étudiés le dixième de la VLEP-8h.

Taux de récupération

L'IFA 7670 a testé le taux de récupération par dopage de filtre, 3 concentrations par diisocyanates (1,7 à 34 µNCO.m⁻³ pour TDI, MDI, HDI, IPDI, 2 à 40 µNCO.m⁻³ pour NDI) 6 échantillons par niveaux. Les taux de récupération sont tous compris entre 96 et 98 %.

Capacité

La capacité de piégeage est toujours largement supérieure à deux fois la valeur limite 8 heures, selon le diisocyanate elle est au moins égale à 33 à 40 µg NCO.m⁻³ pour 420 L et 2 heures pour l'IFA 7670 et 33 à 70 µg NCO.m⁻³ pour 40 L et 2 heures pour le protocole MAK diisocyanate. Ce dernier protocole précise que la capacité d'adsorption du filtre imprégné est de 0,5 mg de MDI.

Linéarité du détecteur

La réponse du détecteur a été étudiée et est linéaire.

Stockage

Pour l'IFA 7670, les prélèvements doivent être envoyés dans un délai de 7 jours et si une analyse immédiate ne peut être réalisée, l'échantillon peut être stocké 7 jours à -4°C sans que

cela affecte le résultat. Sur 3 lots de 4 cassettes dopées à des concentrations différentes (\approx 0,7 ; 7 et 70 μg NCO) conservées 14 jours à la température ambiante, aucune perte n'a été constatée. Il est aussi précisé qu'après désorption des filtres, la solution peut être conservée pendant 6 mois à -18°C.

Influence des conditions environnementales

L'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée.

Interférences :

Les protocoles ne mentionnent pas d'étude relatives aux interférences.

Incertitudes

L'IFIA 7670 indique pour 8 diisocyanates que l'incertitude élargie a été calculée selon la norme ISO 22065 de 2019 ne prenant en compte que le prélèvement des gaz et vapeurs, norme annulée et remplacée par la 22065 de 2020. Pour des concentrations s'étageant selon les diisocyanates entre 2,4 et 80 μg NCO. m^{-3} (3 niveaux de concentration par molécule, concentration de base, 10 et 20 fois cette concentration), l'incertitude minimale mesurée est de 15,7 % et la maximale de 19,3 %.

Utilisation de la 1,2-pp comme réactif de dérivation (ISO 14382, OSHA 5002, OSHA PV 2046)

Les données de validation analytiques sont assez nombreuses mais généralement obtenues par dopage liquide du diisocyanate sur un filtre imprégné, voire le dopage de son dérivé en solution. Elles ont été obtenues pour des prélèvements de 15 min et 15 L d'air pour l'OSHA 5002 et 60 min / 60 L d'air pour l'OSHA PV 2046. La norme ISO 14382 mentionne également une limite de quantification pour un échantillonnage de 4h et 240 L d'air.

Domaine de validation

- ISO 14382 (détectio fluorescence) – domaine d'applicabilité :
 - 2,4 TDI et 2,6 TDI : 1,3 à 2700 μg NCO. m^{-3} pour 15 L d'air prélevé;
 - 2,4 TDI et 2,6 TDI : 0,08 à 170 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ pour 240 L d'air prélevé
- OSHA 5002 (détectio fluorescence – pour 15 min et 15 L d'air prélevé) :
 - 2,4 TDI : 0,6 à 150 μg NCO. m^{-3} ;
 - 2,6 TDI : 0,7 à 131 μg NCO. m^{-3} ;
 - HMDI : 1,3 à 21,2 μg NCO. m^{-3} ;
 - PMDI : 4,6 à 207 μg NCO. m^{-3} ;
- OSHA PV 2046 (détectio UV) :
 - Pour 60 min et 60 L d'air prélevé : NDI : 33 à 130 μg NCO. m^{-3} .
 - pour 15 min et 15 L d'air prélevé : NDI : 130 à 520 μg NCO. m^{-3} .

Selon le protocole, et le diisocyanate concerné, le domaine de validation couvre 0,1 à 2*VLCT-15min.

Limite de quantification

Tableau 22 : Tableau 21 : Limites de quantification – Protocoles SO 14382, OSHA 5002, OSHA PV 2046)

Protocole	Conditions	LQ en µg NCO.m ⁻³	% de la VLCT-15min	% de la VLEP-8h
ISO 14382	240 L – 4 h Détection fluorescence	2,4 TDI et 2,6 TDI : 0,08	-	0,01
	15 minutes de prélèvement et 15 litres prélevés Détection fluorescence	2,4 TDI et 2,6 TDI : 1,25	0,1	-
OSHA 5002 :	15 minutes de prélèvement et 15 litres prélevés Détection fluorescence	2,4 TDI : 0,63	0,05	-
		2,6 TDI : 0,68	0,06	
		HDI : 1,15	0,1	
		MDI : 0,87	0,07	
		IPDI : 2,15	0,18	
		HMDI : 1,28	0,11	
		PMDI : 4,62	0,39	
OSHA PV 2046	15 minutes de prélèvement et 15 litres prélevés Détection UV	NDI : 44,4.	3,7	
	15 minutes de prélèvement et 15 litres prélevés Détection UV	NDI : 11		1.8

En respectant les volumes de prélèvement préconisés, les limites de quantification des divers protocoles ne permettent pas d'atteindre pour l'ensemble des diisocyanates étudiés le dixième de la VLCT-15min. En détection fluorescence, la limite de quantification des 7 diisocyanates testés dans les différents protocoles permet, par contre, atteindre la demie VLCT-15min.

Taux de récupération

Les taux de récupération des divers diisocyanates dopés sur filtre avec passage ensuite d'un volume d'air sont supérieurs à 94 % dans les protocoles OSHA 5002 et PV 2046. Pour l'OSHA 5002 la récupération a été testée entre $\simeq 7$ et $\simeq 150 \mu\text{g NCO.m}^{-3}$ pour le TDI 2,4 et 2,6, HDI, MDI, IPDI, HMDI et PMDI. Le protocole OSHA PV 2046 a testé la récupération du NDI entre 130 et 520 $\mu\text{g NCO.m}^{-3}$.

Capacité

La capacité de piégeage est toujours largement supérieure à deux fois la valeur limite 8 heures, selon le diisocyanate elle est au moins égale à 200 à 275 µg NCO.m⁻³ pour 240 L et 4 heures pour OSHA 5002.

La capacité de piégeage est également largement supérieure à deux fois la valeur limite 15 minutes, 3,2 à 4,4 mg NCO.m⁻³ pour le protocole OSHA 5002 et supérieure à 520 µg NCO.m⁻³ pour le protocole OSHA PV 2046.

Linéarité du détecteur

La réponse du détecteur a été étudiée et est linéaire pour l'ensemble des protocoles.

Stockage

Les conditions de stockage sont précisées dans l'ensemble des protocoles. La conservation est bonne à température ambiante, 6 jours avec l'ISO 14382 (TDI seul testé), 18 jours pour l'OSHA 5002. Le protocole OSHA PV 2046 (NDI seul testé) ne constate pas de perte après 14 jours au réfrigérateur.

Influence des conditions environnementales - Interférences

L'influence des conditions environnementales a été étudiée par l'OSHA 5002 par un dopage gazeux à la seringue à gaz et un passage d'air sec et d'air à 80 % d'humidité. Conjointement les interférences analytiques pour différentes associations de diisocyanates ont été testées. Le biais maximum mesuré est de 9,2 % pour le 2,6-TDI dans une atmosphère à 81 % d'humidité renfermant aussi 2,4-TDI et HDI.

Incertitudes

Deux protocoles indiquent une fidélité de mesure calculée à partir de filtres dopés, selon le diisocyanate testé : 20 % pour l'ISO 14382 et 10,0 à 12,2 % pour l'OSHA 5002.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

La cassette est classée en catégorie 3 pour son manque d'efficacité pour le prélèvement de la fraction conventionnelle inhalable.

En l'absence de données de validation pour le GSP-3.5, le GT émet une réserve quant à l'efficacité de la dérivation lors du piégeage des diisocyanates de la phase gazeuse au travers des filtres imprégnés traversés par un flux au débit de 3,5 L.min⁻¹.

Compte tenu de ces éléments la méthode G est classée en 3 pour le volet prélèvement.

Volet analytique :

Les nombreux protocoles qui composent cette méthode fournissent des données validées par dopage direct des diisocyanates, dérivés ou non, sur des filtres imprégnés. Ces données concernent la plage de travail, la capacité maximale, la stabilité de stockage, les efficacités

d'échantillonnage et de récupération, l'influence des conditions environnementales et l'incertitude élargie de la méthode.

- Avec utilisation de MAP comme réactif de dérivation

L'absence de données de validation pour un prélèvement de longue durée ne permet pas d'évaluer la méthode au regard de la VLEP-8h. Elle est donc classée en catégorie 3* pour le volet analytique.

Concernant des durées de prélèvement de 15min, le domaine d'utilisation couvre 0,12 à plus de 2 fois la VLCT-15min, et la limite de quantification peut être abaissée pour atteindre le dixième de la VLCT-15min en concentrant légèrement la solution à analyser par évaporation sous un flux d'azote. Les autres données de validation sont renseignées excepté l'influence des conditions environnementales. L'incertitude élargie de 36% est estimée et non déterminée expérimentalement.

Aussi la méthode G, avec utilisation de MAP comme réactif de dérivation, est classée pour le volet analytique en catégorie 3* au regard de la VLEP-8h, en catégorie 2 au regard de la VLCT-15min et pour le suivi des expositions court terme.

- Avec utilisation de 1,2-mpp et 1,2-pp comme réactif de dérivation

L'absence de données de validation pour un prélèvement de longue durée, hormis la limite de quantification, ne permet pas d'évaluer la méthode au regard de la VLEP-8h.

Les limites de quantification déterminées ne sont pas suffisantes pour atteindre, pour chaque diisocyanate testé dans les protocoles le dixième de la VLCT-15min mais sont suffisantes pour atteindre la demie VLCT-15min. Les principales données de validation sont disponibles et satisfont aux exigences pour des prélèvements de 15 L d'air sur un domaine couvrant 0,5 à 2 fois la VLCT-15min.

Aussi la méthode G, avec utilisation de 1,2-mpp ou 1,2-pp comme réactif de dérivation, est classée pour le volet analytique en catégorie 3* au regard de la VLEP-8h, en catégorie 3 au regard de la VLCT-15min et en catégorie 2 pour le suivi des expositions court terme.

Classement global de la méthode

La synthèse de ces classements conduit à classer la méthode G en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour l'évaluation de l'exposition court terme.

4.3.8 Méthode H : Prélèvement actif, CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée, réactif 1,2-mpp, désorption solvant, analyse HPLC-UV

Cette méthode est décrite dans les protocoles INRS M-451 et 452. Le Tableau 22 indique les diisocyanates concernés par ces deux protocoles.

Tableau 23 : Diisocyanates concernés dans les différents protocoles de la méthode I

Méth.	Protocole Norme	NCO	HDI	2,4 TDI	2,6 TDI	MDI	IPDI	NDI	HMDI

H	INRS M-451		X						
	INRS M-452			X	X				

Cette méthode décrit le prélèvement du HDI et des TDI 2,4 et 2,6 par le dispositif de prélèvement CIP 10 équipé de la tête de prélèvement de la fraction inhalable. Le support de prélèvement utilisé dans la coupelle du CIP 10 est une mousse polyuréthane pour CIP 10 (disponible commercialement), imprégnée du réactif 1,2-mpp. Le débit de prélèvement est de 10 L.min⁻¹ et la durée maximale de prélèvement de 4 h. Après le prélèvement, la mousse est désorbée dans l'acétonitrile et la coupelle rincée avec une solution de 1,2-mpp dans l'acétonitrile. Cette solution de rinçage est ensuite ajoutée à la solution de désorption. La séparation analytique est réalisée par HPLC et la détection par spectrométrie UV.

Le CIP 10 muni de la tête de prélèvement de la fraction inhalable est classé dans le rapport PSES en catégorie 2 vis-à-vis de son efficacité de prélèvement de la fraction conventionnelle inhalable. L'efficacité de piégeage par la mousse imprégnée du HDI et des TDI sous la forme mixte a été évaluée sur un banc générant une atmosphère renfermant un aérosol de diamètre aérodynamique médian de 3,8 µm. Les générations ont été menées sur 15 minutes, 4 et 5 heures. En parallèle aux prélèvements sur CIP 10, des filtres imprégnés de 1,2-mpp ont été prélevés au débit de 2 L.min⁻¹ sur une durée d'une heure et renouvelés pour couvrir la durée de la génération. Les taux de recouvrement (K) entre les prélèvements sur CIP 10 et cassettes (6 mesures par niveaux) sont de :

Pour 4 heures et trois niveaux de concentration :

- HDI, 8,1 à 135,3 µg NCO.m⁻³, K= 126 ± 12 % à 113 ± 7,3 % ;
- 2,4-TDI, 10,0 à 250,3 µg NCO.m⁻³, K= 96 ± 17 % à 114 ± 9,2 % ;
- 2,6-TDI, 12,8 à 336,7 µg NCO.m⁻³, K= 97 ± 17 % à 96 ± 5,8 %.

Pour 15 minutes et 2 niveaux de concentration :

- HDI, 3,7 et 279,3 µg NCO.m⁻³, K= 102 ± 37 % et 111 ± 11 % ;
- 2,4-TDI, 1,3 et 81 µg NCO.m⁻³ K= 102 ± 17 % et 99 ± 13 % ;
- 2,6-TDI, 1,5 à 98 µg NCO.m⁻³ K= 106 ± 18 % et 110 ± 12 %.

L'étude de l'efficacité de piégeage, gaz et particules, a été complétée avec une génération des 3 isocyanates à une concentration individuelle proche de 75 µg NCO.m⁻³, à 20°C et 80 % d'humidité sur une durée de 5 heures avec des cassettes renfermant un filtre de verre imprégné 1,2-mpp placées directement à la sortie de chaque CIP 10 et changées toutes les heures. Au final, aucunes concentrations mesurées en sortie des CIP 10 n'a représenté plus de 0,9 % de la concentration retrouvée sur la mousse du CIP 10 placé en amont.

Le test de l'efficacité du préleveur a permis également de mesurer la capacité de rétention de la mousse. Les concentrations les plus élevées générées sur 4 heures, respectivement 135, 250 et 336 µg NCO.m⁻³ pour HDI, 2,4 et 2,6-TDI, dépassent largement 2 fois la VLEP-8h ou la VLCT-15min.

Concernant l'analyse, de nombreuses données de validation sont disponibles et sont issues pour la plupart de prélèvements réalisés sur le banc de génération.

Domaine de validation

La méthode est donnée validée pour 4 heures de prélèvement et 2400 L prélevés, entre 3,75 à 74,9 µg NCO.m⁻³ pour le HDI ; entre 3,86 et 77,2 µg NCO.m⁻³ pour les 2,4 et 2,6-TDI ; pour 15 minutes de prélèvement et 150 L prélevés, entre 7,49 et 149,8 µg NCO.m⁻³ pour le HDI, 7,72 et 154,3 µg NCO.m⁻³ pour les 2,4 et 2,6-TDI.

Linéarité du détecteur

La réponse du détecteur UV en fonction de la concentration est vérifiée linéaire dans la gamme 0 et 0,454 µg NCO.mL⁻¹, HDI et TDI, soit pour un volume de désorption de 6 mL, entre 0 et 1,14 µg NCO.m⁻³ pour 4 heures de prélèvement et 0 à 18,2 µg NCO.m⁻³ pour 15 minutes.

Taux de récupération

L'efficacité de désorption de la mousse répond aux critères de l'évaluation. Le taux de recouvrement entre les mousses et les filtres imprégnés 1,2-mpp prélevés lors des générations de 4 heures et 15 minutes sur banc est supérieur à 95 % pour HDI, 2,4 et 2,6-TDI.

Stockage

Le mode de stockage est précisé. Les mousses sont dopées à deux niveaux de concentration avec les isocyanates non dérivés, 7,8 à 10 µg par mousse pour la basse concentration et 149 à 161 µg pour la haute. Le CIP 10 ensuite prélève 2400 L d'air non pollué à 20°C et 50 % d'humidité puis les mousses sont conservées à 4 ± 2 °C. À 7 ou 28 jours de stockage, le coefficient de conservation est toujours supérieur à 90 ± 10 % avec une valeur extrême de 141 ± 16 %.

Influence des conditions environnementales

L'influence des conditions environnementales n'est étudiée qu'avec des atmosphères générées à 50 et 80 % d'humidité sous 20°C. À 80 % d'humidité, l'efficacité de piégeage reste supérieure à 99 % pour 3000 L prélevés dans une atmosphère renfermant des concentrations en HDI, 2,4 et 2,6-TDI proches de 75 µg NCO.m⁻³.

Limite de quantification

Les limites de quantification sont inférieures au dixième des valeurs limites visées. Elles sont pour le HDI et les deux TDI de 0,1 µg NCO sur la mousse, soit pour un prélèvement de 4 heures respectivement pour le HDI et les TDI, 0,042 et 0,040 µg NCO.m⁻³ et pour un prélèvement de 15 minutes, 0,67 et 0,64 µg NCO.m⁻³.

Incertitudes

Les incertitudes élargies ne sont pas renseignées, seule une répétabilité analytique sur des mousses prélevées sur le banc de génération est indiquée, 4,7 % pour le HDI et 2,2 % pour les deux TDI.

Volet prélèvement (conformité du prélèvement à la fraction inhalable) :

Le CIP 10 muni de la tête de prélèvement de la fraction inhalable est classé dans le rapport PSES en catégorie 2. Les données le concernant indiquent une bonne efficacité et une bonne capacité de piégeage des gaz et particules par la mousse imprégnée de 1,2-mpp placée dans la coupelle. Ces données permettent de classer en catégorie 2 pour le volet prélèvement le CIP 10 inhalable équipé d'une tête renfermant une mousse imprégnée de 1,2-mpp.

Volet analytique au regard de la VLEP-8h :

Les deux protocoles qui décrivent cette méthode fournissent des données validées pour la plupart sur des prélèvements de HDI et TDI réalisés sur un banc de génération d'atmosphère et sur des durées compatibles avec la mesure de la VLEP-8h, avec deux prélèvements successifs de 4 heures, et de la VLCT-15min.

Néanmoins, l'influence des conditions environnementales n'est étudiée que pour les atmosphères fortement humides. L'incertitude élargie de la méthode n'est pas précisée mais une autre donnée d'incertitude est indiquée, une répétabilité analytique sur les mousses exposées dans le banc de génération.

Le groupe de travail n'a pas noté de différences notables dans ces données de validation entre le HDI, isocyanate aliphatique, et les deux TDI, isocyanates aromatiques. Cette observation suggère un comportement similaire vis-à-vis du réactif 1,2-mpp. Le groupe a également validé l'application de cette méthode aux autres diisocyanates rencontrés en milieu industriel, plus lourds donc plus facilement piégeables et ne présentant pas de difficultés particulières pour être dosés. Aussi la méthode H est classée pour le volet analytique en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et de la VLCT-15min ainsi que pour le suivi des expositions court terme.

Classement global de la méthode :

Compte tenu de ces éléments, la méthode H est classée dans la catégorie 2 en ce qui concerne le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, dès lors que la mesure sur la durée de huit heures est réalisée avec deux prélèvements successifs de quatre heures.

La méthode H est également classée en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et la surveillance de l'exposition court terme.

5 Conclusions et recommandation

Conclusions

Les diisocyanates pouvant être présents dans l'air des lieux de travail sous forme de gaz et/ou de particules selon leurs propriétés physiques et la nature du procédé industriel, le groupe de travail a recensé les méthodes de mesure qui mettent en œuvre des dispositifs d'échantillonnage capables de collecter simultanément la phase gazeuse et la fraction conventionnelle inhalable de la phase particulaire.

Huit méthodes ont ainsi été recensées et évaluées. Celles-ci reposent sur un prélèvement actif par pompage de l'atmosphère au travers d'un dispositif capable de collecter à la fois la phase vapeur et l'aérosol avec une dissolution dans un solvant contenu dans un barboteur et/ou une adsorption ou chimisorption sur une surface. Les diisocyanates sont piégés dans la solution de barbotage, sur un filtre imprégné ou une mousse imprégnée, par une réaction de dérivation initiée par un réactif réagissant avec le radical NCO de l'isocyanate. Cette réaction génère un dérivé non volatil apte à répondre avec sensibilité aux diverses techniques de détection lors de l'analyse. Après désorption pour les filtres ou la mousse, la séparation est réalisée par chromatographie en phase liquide et le dérivé détecté par spectrométrie UV, fluorescence ou de masse. La quantification est menée par étalonnage externe ou interne à l'aide de solutions d'isocyanates dérivés de concentrations connues.

Ces huit méthodes sont les suivantes :

- **Méthode A** : Prélèvement actif sur tube avec laine de verre (ou laine de verre + poudre de verre) imprégnée par un réactif aminé, désorption solvant, analyse HPLC - UV ;
- **Méthode B** : Prélèvement actif sur tube dénudeur avec filtre terminal, réactif DBA, désorption solvant, analyse LC-MS LC-MS/MS ou LC-CLND ;
- **Méthode C** : Prélèvement actif barboteur suivi d'un filtre imprégné par divers réactifs (1,2-mpp ou MAP), analyse HPLC –UV ou EC ;
- **Méthode D** : Prélèvement actif barboteur contenant le réactif DBA suivi d'un filtre non-imprégné, désorption solvant du filtre, analyse LC-MS ou MS-MS ;
- **Méthode E** : Prélèvement actif barboteur avec divers réactifs (1,2-mpp, MAP, Tryptamine/DMSO, N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine), analyse HPLC-UV Fluo ou EC ;
- **Méthode F** : Prélèvement actif sur filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA, désorption solvant, analyse HPLC –UV ;
- **Méthode G** : Prélèvement actif sur un ou deux filtres imprégnés par divers réactifs (1,2-mpp, 1,2-pp ou MAP), désorption solvant, analyse HPLC –UV ou Fluo ou MS ;
- **Méthode H** : Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée par le réactif 1,2-mpp, désorption solvant, analyse HPLC-UV.

Les méthodes A, B, D, E, F et G sont classées en catégorie 3 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme. En effet ces méthodes mettent en œuvre un dispositif de prélèvement non conforme à la fraction inhalable (E, F, G) ou sont principalement ciblées sur le prélèvement des isocyanates en phase vapeur (A, B et F pour les prélèvements de durée supérieure à 15 min). Concernant le volet analytique :

- les méthodes B, D et E présentent un manque de données essentielles de validation. De plus pour la méthode D, il est nécessaire de veiller à compléter le barboteur avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du toluène pour des prélèvements d'une durée supérieure à 30 min.
- les limites de quantification de la méthode A sont supérieures aux dixièmes des VLEP-8h et VLCT-15min, et les données de validation disponibles se rapportent uniquement à la génération de vapeurs.
- les données essentielles de validation de la méthode F satisfont aux exigences pour des prélèvements de 15 min. Cependant elles ont été obtenues par dopage liquide et l'influence des conditions environnementales n'est pas renseignée. Pour des durées supérieures à 15min la méthode n'est applicable qu'aux atmosphères renfermant uniquement des isocyanates sous la forme vapeur.
- la plupart des données essentielles de validation de la méthode G sont disponibles et satisfont aux exigences, avec des différences selon la nature de l'agent de dérivation :
 - avec utilisation de MAP, la limite de quantification peut être abaissée pour atteindre le dixième de la VLCT-15min,
 - avec utilisation de 1,2-mpp ou 1,2-pp, les limites de quantification déterminées ne sont pas suffisantes pour atteindre pour chaque diisocyanate testé dans les protocoles, le dixième de la VLCT-15min, mais sont suffisantes pour atteindre 0,5 X la VLCT-15min.

Néanmoins, l'absence de données de validation pour un prélèvement de longue durée ne permet pas d'évaluer la méthode au regard de la VLEP-8h.

La méthode C est classée en catégorie 3* pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h et en catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et le suivi des expositions court terme, sous réserve d'utiliser la MAP comme agent de dérivation et de désorber le filtre sur site juste après le prélèvement.

Le prélèvement actif à l'aide d'un dispositif barboteur suivi d'un filtre imprégné est considéré avoir une représentativité au mieux indicative pour prélever la fraction particulaire conventionnelle inhalable. En l'absence de données de validation, il n'est pas possible de se prononcer sur l'applicabilité de cette méthode sur des durées de prélèvement supérieures à 15 min. Concernant le volet analytique, les données essentielles de validation de la méthode avec utilisation de la 1,2-mpp comme agent de dérivation ne sont pas disponibles. Bien que la plupart des données de validation essentielles sont disponibles et répondent aux exigences lorsque la MAP est utilisée, ces données sont issues d'une évaluation par dopage liquide de solutions de dérivés MAP d'isocyanates directement sur le filtre ou dans la solution de barbotage. De plus aucune étude sur l'influence des conditions environnementales n'a été menée. Le filtre doit être désorbé sur site juste après le prélèvement, pour améliorer l'efficacité de la dérivation des aérosols et minimiser fortement les problèmes de réactions interférentes.

La méthode H est classée dans la catégorie 2 pour le contrôle technique réglementaire de la VLEP-8h, sous réserve d'effectuer deux prélèvements successifs de quatre heures, ainsi que pour le contrôle technique réglementaire de la VLCT-15min et la surveillance des expositions court terme.

Le CIP 10 inhalable - dispositif de prélèvement mis en œuvre dans cette méthode - est considéré comme indicatif au regard de sa conformité à la fraction inhalable.

Les données de validation, portant sur le HDI, le 2,4-TDI et le 2,6-TDI, ont été obtenues sur un banc de génération d'atmosphère et sur des durées compatibles avec la mesure de la VLEP-8h, avec deux prélèvements successifs de 4 heures, et de la VLCT-15min. Ces données sont conformes aux exigences, mais l'influence des conditions environnementales n'est étudiée que pour les atmosphères fortement humides. Compte tenu de l'absence de différences notables entre ces données obtenues pour le HDI, isocyanate aliphatique, et les deux TDI, isocyanates aromatiques, le groupe souligne que cette méthode doit également être applicable aux autres diisocyanates rencontrés en milieu industriel, car ceux-ci sont plus lourds donc plus facilement piégeables et ne présentent pas de difficultés particulières pour être dosés.

Le classement de l'ensemble des méthodes est détaillé dans le Tableau 12 au début du rapport.

Recommandations

Le groupe de travail recommande donc les méthodes suivantes :

N°	Méthode	Protocoles	Classement pour le contrôle technique réglementaire		Suivi des expositions court terme
			VLEP-8h	VLCT-15min	
C	Prélèvement actif barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2-mpp ou MAP, analyse HPLC – UV ou EC	ISO 16702 HSE MDHS 25/4 IRSST 376 ISO 17735 NIOSH 5525	3* Prélèvement : 2 Analyse : 3* Non recommandée	2 Prélèvement : 2 Analyse : 2 (si MAP + désorption du filtre sur site et éventuellement concentration)	
H	Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable avec mousse imprégnée, réactif 1,2-mpp, analyse HPLC-UV	INRS MétroPol 451, 452	2 Prélèvement : 2 Analyse : 2 (si prélèvement de 2 X 4 heures)	2 Prélèvement : 2 Analyse : 2	2 Prélèvement : 2 Analyse : 2

6 Bibliographie

- AFNOR. (2024). NF X 50-110 Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).
- Anses. (2020). Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Poussières dites sans effet spécifique - Évaluation des méthodes de mesure (Saisine n°2017-SA-0148) - Avis de l'Anses - Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Anses. 216p
- Anses. (à paraître). Méthodologie d'évaluation des méthodes de mesure dans l'air des lieux de travail, l'air intérieur et les poussières. (Saisine 2024-MPEX-0166). Maisons-Alfort : Anses, 62 p.
- BIA MAK Diisocyanates. (2006). Diisocyanates (2,4-toluene-, 2,6-toluene-, 4,4'-methylene diphenyl-, isophorone-, 1,5-naphthylene-, 1,6-hexamethylene diisocyanate).
- BIA MAK HDI TDI. (1985). Hexamethylene diisocyanate (HDI), 2,4- and 2,6-Toluylene diisocyanate (TDI; toluene-2,4- and 2,6-diisocyanate).
- Directive (UE) 2024/869 du parlement européen et du Conseil du 9 mars 2022 modifiant la directive 2004/37/CE concernant la protection des travailleurs contre les risques liés à l'exposition à des agents cancérigènes ou mutagènes au travail.
- ECHA. (2020). Opinion on scientific evaluation of occupational exposure limits for Diisocyanates. Committee for Risk Assessment RAC. (ECHA/RAC/A77-O-0000006826-64-01/F). Helsinki : ECHA, 24 p.
- Guglya EB. (2000). Determination of isocyanates in air. J Anal Chem. 55: 508–529.
- Henneken H, Vogel M, Karst U. (2007). Determination of airborne isocyanates. Anal. Bioanal. Chem. 387: 219–236.
- HSE MDHS 25/4. (2015). Organic isocyanates in air. Laboratory method with derivatisation in situ either on treated glass fibre filters or in solution using impingers with a treated back-up filter in series, followed by high-performance liquid chromatography analysis.
- IFA 7670. (2020). Isocyanate – Monomere Diisocyanate, Totalkonzentration reaktiver Isocyanatgruppen (TRIG) und Polyisocyanatgehalt. P. Heckmann K. Witzler.
- | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------|-----|--------|--------|
| INRS. | (2015). | MétroPol | MDI | M-234. | |
| https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_234 . | | | | | |
| INRS. | (2015). | MétroPol | MDI | M-235. | |
| https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_235 . | | | | | |
| INRS. | (2016). | MétroPol | TDI | 2,6 | M-249. |
| https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_249 . | | | | | |
| INRS. | (2017). | MétroPol | TDI | 2,4 | M-245. |
| https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_245 . | | | | | |
| INRS. | (2017). | MétroPol | TDI | 2,4 | M-246. |
| https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_246 . | | | | | |
| INRS. | (2017). | MétroPol | TDI | 2,6 | M-250. |
| https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_250 . | | | | | |

INRS.	(2017).	MétroPol	HDI	M-232.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_232 .			
INRS.	(2017).	MétroPol	HDI	M-233.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_233 .			
INRS.	(2017).	MétroPol	NDI	M-253.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_253 .			
INRS.	(2017).	MétroPol	NDI	M-254.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_254 .			
INRS.	(2017).	MétroPol	IPDI	M-260.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_260 .			
INRS.	(2017).	MétroPol	IPDI	M-261.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_261 .			
INRS.	(2024).	MétroPol	HDI	M-451.			
				https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_451 .			
INRS.	(2024).	MétroPol	TDI	2-4	TDI	2-6	M-452.
							https://www.inrs.fr/publications/bdd/metropol/fiche.html?refINRS=METROPOL_452 .
INRS.	(2025).	Fiche toxicologique n°46 : Diisocyanate de tolylène					
							https://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_46 , page consultée le 13/08/2025).
INSST MTA/MA-034.	(1995).	Determinación de isocianatos orgánicos (2,6 y 2,4-toluen-diisocianato, hexametilendiisocianato, 4,4'-difenilmetano-diisocianato) en aire - Método de derivación y doble detección ultravioleta y electroquímica / Cromatografía líquida de alta resolución.					https://www.insst.es/documents/94886/359043/MA_034_A95.pdf/ac32da34-8486-41ed-a360-5130dca3c133 .
IRSST MA – 376.	(2013).	Détermination des isocyanates dans l'air des lieux de travail.					https://pharesst.irsst.qc.ca/cgi/viewcontent.cgi?article=1015&context=environnementales .
ISO 14382.	(2012).	Air des lieux de travail — Détermination des vapeurs de toluène di-isocyanate à l'aide de filtres en fibre de verre enduits de pipérazine-1-(2-pyridyl) et par analyse par chromatographie liquide à haute performance avec détecteurs à ultraviolets et à fluorescence.					
ISO 17734-1.	(2013).	Détermination des composés organiques azotés dans l'air par chromatographie liquide et spectrométrie de masse. Partie 1: Isocyanates par les dérivés de la dibutylamine.					
ISO 17735.	(2019).	Air des lieux de travail — Dosage des groupements isocyanates totaux dans l'air par réaction avec la 1-(9-anthracénylméthyl)pipérazine (MAP) et par chromatographie en phase liquide.					
ISO 17736.	(2010).	Qualité de l'air des lieux de travail — Dosage des isocyanates dans l'air au moyen d'un dispositif d'échantillonnage à filtre double et par analyse par chromatographie liquide à haute performance.					
ISO 17737.	(2012).	Atmosphères des lieux de travail — Lignes directrices pour la sélection des méthodes analytiques d'échantillonnage et d'analyse des isocyanates dans l'air.					

- Mattsson C, Lindh C, Tinnerberg H. (2008). Underestimation of toluene diisocyanate concentration using long-term sampling with 1-(2-methoxyphenyl) piperazine impregnated filters, Int. J. Hyg. Environ. Health, 211(3-4):458-62.
- NF EN 482. (mars 2021). Exposition sur les lieux de travail - Procédures pour déterminer la concentration d'agents chimiques - Exigences élémentaires relatives aux performances. AFNOR.
- NF ISO 16702. (2008). Qualité de l'air des lieux de travail - Dosage des groupements isocyanates organiques totaux dans l'air par dérivatisation avec la 1-(2-méthoxyphényle)pipérazine et par chromatographie en phase liquide.
- NIOSH 2535. (1994). TOLUENE-2,4-DIISOCYANATE. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/2535.pdf>.
- NIOSH 5521. (1994). ISOCYANATES, MONOMERIC. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5521.pdf>.
- NIOSH 5522. (1998). ISOCYANATES. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5522.pdf>.
- NIOSH 5525. (2003). ISOCYANATES, TOTAL (MAP). <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/5525.pdf>.
- NIOSH Manual of Analytical Methods. Chapter K. (1998). DETERMINATION OF AIRBORNE ISOCYANATE EXPOSURE by Robert P. Streicher, Ph.D., Christopher M. Reh, M.S., Rosa Key-Schwartz, Ph.D., Paul C. Schlecht, and Mary Ellen Cassinelli. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/pdfs/chapter-k.pdf>.
- OSHA 5002. (2021). Organic Vapor Sampling Group 3 (OVSG-3) Diisocyanate Analytes Collected on Coated Glass Fiber Filters. <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osh-a-5002.pdf>.
- OSHA PV 2046. (1993). 1,5-Naphthalene diisocyanate (NDI). <https://www.osha.gov/sites/default/files/methods/osh-a-pv2046.pdf>.
- Sennbro CJ, Lindh CH, Ostin A, Welinder H, Jönsson BAG, Tinnerberg H. (2004). A survey of airborne isocyanate exposure in 13 Swedish polyurethane industries, Ann. Occup. Hyg., 48(5):405-14.
- Streicher RP, Kennedy ER and Lorberau CD. (1994). Strategies for the simultaneous collection of vapours and aerosols with emphasis on isocyanate sampling. Analyst, 119: 89-97.
- Streicher RP, Reh CM, Key-Schwartz R, Schlecht PC, Cassinelli ME and O'Connor PF. (2002). Selecting Isocyanate Sampling and Analytical Methods, Appl. Occup. Environ. Hyg., 17: 157-162.
- Tinnerberg H, Spanne M, Dalene M, Skarping G. (1997). Determination of complex mixtures of airborne isocyanates and amines. Part 3. Methylenediphenyl diisocyanate, methylenediphenylamino isocyanate and methylenediphenyldiamine and structural analogues after thermal degradation of polyurethane, Analyst., 122(3):275-8.
- White J, Johnson P, Pengelly I, Keen C and Coldwell M. (2012). MDHS 25 Revisited: Part 2, Modified Sampling and Analytical Procedures Applied to HDI-Based Isocyanates, Ann. Occup. Hyg., 56: 466-480.

Annexe 1 : Support technique : présentation détaillée des méthodes de mesure de diisocyanates dans l'air des lieux de travail

Annexe 1.1 : Méthode A - Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV

Tableau 24 : Paramètres descriptifs de la méthode A

Méthode A – Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV		
Protocoles	NIOSH 2535 (1994)	BIA MAK HDI TDI (1985)
Diisocyanates ciblés	2,4 TDI,	HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Vapeur	Vapeur et aérosols
Actif / passif	Actif	Actif
Système de prélèvement	Tube en verre renfermant un lit de laine de verre imprégnée	2 tubes en verre en série renfermant un lit de poudre de verre imprégnée de 4-nitrobenzyl-N-n-propylamine (réactif nitré)
Débit (L.min ⁻¹)	0,2 à 1	1
Volume (L)	2 à 170	10 à 50
Durée	15 mn à 1 L/mn possible 480 mn à 0,35 L/mn possible	10 à 50 minutes
Analyse	Préparation échantillon	Désorption 2 mL méthanol
	Technique d'analyse	HPLC UV
	Paramètres analytiques	Colonne C18 250x4,6 mm, éluant acétonitrile/eau, UV 254 nm, 50 µl inj.
		Colonne 250x4,6 mm C 8 ou C 18; 10 µm éluant acétonitrile/eau, UV 272 nm, 40 µl inj.

Tableau 25 : Données de validation de la méthode A

Méthode A – Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV			
Protocoles	NIOSH 2535 (1994)	BIA MAK HDI TDI (1985)	
Domaine de validation (mg.m ⁻³)	Domaine d'utilisation : 0,3 à 25 µg TDI par échantillon (soit 0,03 à 2,5 mg.m ⁻³ TDI pour 10 L d'air prélevé soit 15 à 1207 µg.m ⁻³ NCO pour 10 L d'air prélevé)	Validation (efficacité de récupération, incertitudes analytique) sur les vapeurs entre ≈ 0,5 et 7,5 µg NCO.mL ⁻¹ , pour 3 mL désorption et 15 litres prélevés, 100 et 750 µg NCO.m ⁻³	
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Récupération après génération par cellule de diffusion (gaz) : 97 à 99 % pour des niveaux entre 1 et 20 µg de 2,4 TDI générés.	Calculé uniquement sur vapeurs ≈ 0,45, 2,7 et 7,4 µg NCO.mL ⁻¹ HDI 102, 97 et 90 % ≈ 0,5 et 5 µg NCO.mL ⁻¹ 2,4 TDI 90 et 96 % 2,6 TDI 99 et 97 %	
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non concerné	Non concerné	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non concerné	Non concerné	
Rétrodiffusion	Non concerné	Non concerné	
Capacité / Volume de claquage	71 L à 0,53 mg.m ⁻³ TDI soit 0,26 mg.m ⁻³ NCO (à 1 L.min ⁻¹) 279 L à 0,14 mg.m ⁻³ TDI soit 0,068 mg.m ⁻³ NCO (à 1 L.min ⁻¹)	Non précisé	
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	Réponse linéaire, testée entre 0,3 et 25 µg TDI/échantillon soit entre 0,15 et 12,1 µg NCO/échantillon	Réponse linéaire	
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Le dérivé est stable 14 jours stocké à 22°C dans l'obscurité.	Non renseigné	
Conditions environnementales	Non renseigné	Non renseigné	
Sélectivité / Interférences	Non renseigné	Donnée par les conditions chromatographiques	
Spéciation	Non concerné	Non concerné	
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude élargie (accuracy) : ± 7.0% (Biais : 0.5%, Fidélité globale : 0.033) Déterminée sur la gamme 0.039 to 0.53 mg.m ⁻³ et 67 L d'air prélevé (soit 2.6 µg à 35.5 µg TDI/échantillon soit 1,25 à 17 µg NCO/échantillon)	Non renseigné
	Limite de détection	0,1 µg TDI/échantillon Soit 0,28 µg.m ⁻³ NCO @ 170L	Non renseigné

Méthode A – Prélèvement actif, tube en verre renfermant de la laine de verre imprégnée d'un réactif de dérivation aminé / désorption solvant / analyse par HPLC-UV			
Protocoles		NIOSH 2535 (1994)	BIA MAK HDI TDI (1985)
	Limite de quantification	0,3 µg TDI/échantillon Soit 0,85 µg.m ⁻³ NCO @ 170 L	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	NR	HDI variation moyen entre ≈ 0,5 et 7,5 µg NCO.mL ⁻¹ : 6,4 et 13,4 % TDI variation moyen entre ≈ 0,5 et 5,5 µg NCO.mL ⁻¹ : 9,1 et 10,3 % (2,4 TDI) ; 10,9 et 7,1 % (2,6 TDI)
	Limite de détection	0,1 µg TDI/échantillon Soit 3,2 µg.m ⁻³ NCO @ 15 L	Calculé à partir du dérivé NCO HDI : 0,5 NCO µg.m ⁻³ @ 20L TDI : 1 µg NCO.m ⁻³ @ 20L
	Limite de quantification	0,3 µg TDI/échantillon Soit 9,6 µg.m ⁻³ NCO @ 15 L	3x LD : Calculé à partir du dérivé NCO, pour 15L HDI : 2 µg NCO.m ⁻³ TDI : 4 µg NCO.m ⁻³
Informations complémentaires		-	-

Annexe 1.2 : Méthode B - Prélèvement actif, tube dénudeur aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de DBA / désorption solvant / analyse LC-MS, LC-MS-/MS, ou LC-CLND

Tableau 26 : Paramètres descriptifs de la méthode B

Méthode B – Prélèvement actif, tube dénudeur aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de DBA / désorption solvant / analyse LC-MS, LC- MS/MS ou LC-CLND	
Protocoles	ISO 17734-1 (2013)
Diisocyanates ciblés	HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI, HMDI et NCO totaux
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Mixte (vapeur et aérosol)
Pénétration	<p>Actif / passif</p> <p>Actif</p>
Système de prélèvement	Tube dénuder imprégné DBA terminé par un filtre 13 mm fibre de verre imprégné DBA
Débit ($L \cdot min^{-1}$)	0,2
Volume (L)	3 à 96 L
Durée	15 à 480 min
Analyse	<p>Préparation échantillon</p> <p>Désorption du filtre dans un 1 mélange d'acide sulfurique, méthanol, toluène et étalon interne deutérié. Agitation. Récupération de la phase toluène,. Reprise extraction avec toluène. Récupération de toute la phase toluène, évaporation à sec et reprise avec 1 mL acetonitrile.</p> <p>Technique d'analyse</p> <p>LC MS SIM ou LC MS MS ou LC-CLND</p> <p>Paramètres analytiques</p> <p>Exemple : Micro-colonne C18, 50x1 mm, 3 µm. Eluant acetonitrile/eau 0,05% acide formique (colonne LC-MS) ou méthanol/eau 0,05% acide formique (colonne LC-CLND), 0,1 mL/mn, 2 µL inj.</p>

Tableau 27 : Données de validation de la méthode B

Méthode B – Prélèvement actif, tube dénudeur aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de DBA / désorption solvant / analyse LC-MS, LC-MS/MS ou LC-CLND	
Protocoles	ISO 17734-1 (2013)
Domaine de validation (mg.m ⁻³)	Non renseigné la norme mentionne un domaine utile de 0,001 µg.m ⁻³ à 200 mg.m ⁻³ en TDI pour 5 L d'air prélevé, sans plus d'information.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non concerné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non concerné
Rétrodiffusion	Non concerné
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	La norme précise que des courbes d'étalonnage quadratiques peuvent être tolérées dans une certaine mesure.
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Les solutions de dérivé DBA-diisocyanates dans le toluène, l'acetonitrile et le méthanol sont stables 6 mois à 8°C. (pas d'information sur les essais menés).
Taux de récupération après stockage	
Conditions environnementales	Non renseigné
Sélectivité / Interférences	Etudes avec eau, morpholine, phénol, éthanol, TDA, MDA, HDA et IPDA, aucune perte mesurée. Adaptation des conditions chromatographiques pour optimiser la séparation.
Spéciation	Non concerné

Méthode B – Prélèvement actif, tube dénudeur aux parois imprégnées de DBA suivi d'un filtre imprégné de DBA / désorption solvant / analyse LC-MS, LC-MS/MS ou LC-CLND		
Protocoles		ISO 17734-1 (2013)
Conditions de détermination de VLLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseignée
	Limite de détection	Non renseignée
	Limite de quantification	Non renseignée
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude élargie estimée basée sur l'analyse de standards de calibration : 24% (détermination LC-MS) ou 32% (détermination en LC-CLND), sans tenir compte de l'incertitude liée au prélèvement
	Limite de détection	LD instrumentale 0,6 ng.m ⁻³ HDI et 0,02 ng.m ⁻³ TDI @ 15 L d'air.
	Limite de quantification	Non renseignée
Informations complémentaires	-	

Annexe 1.2 : Méthode C - Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2-mpp ou MAP / désorption solvant du filtre / analyse HPLC –UV ou EC

Tableau 28 : Paramètres descriptifs de la méthode C

Méthode C – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2-mpp ou MAP / désorption solvant du filtre / analyse HPLC –UV ou EC			
Protocoles	ISO 16702 (2008), HSE-MDHS 25/4 (2011), IRSST MA 376 (2013)	ISO 17735 (2019), NIOSH 5525 (2015)	
Agent de dérivation	1,2-mpp	MAP	
Diisocyanates ciblés	<u>IRSST MA 376</u> : 2,4 et 2,6 TDI, MDI, HDI, IPDI <u>ISO 16702, MDHS 25/4</u> : NCO	<u>ISO 17735</u> : NCO totaux + HDI, TDI, MDI, IPDI <u>NIOSH 5525</u> : NCO totaux + HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI, HMDI	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Mixte (Vapeur et aérosol)		
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Barboteur avec solution de 1,2mpp dans toluène + filtre GFA imprégné 1,2mpp (l'IRSST MA 376 et le MDHS 25/4 précisent que la méthode est applicable en poste fixe uniquement)	Barboteur contenant une solution de MAP dans du benzoate de butyle + filtre en fibres de verre ou de quartz imprégnés d'une solution de MAP dans acétonitrile
	Débit (L.min ⁻¹)	1	
	Volume (L)	<u>IRSST MA 376</u> : 15 à 180 (pour durée > 15 min attention à maintenir la quantité de solution 1,2-mpp, perdue par évaporation à un niveau suffisant de 5mL au moins, compléter au besoin au cours du prélèvement). <u>ISO 16702</u> : Non renseigné <u>MDHS 25/4</u> : 15 à 480	<u>NIOSH 5525</u> : 1 à 480 <u>ISO 17735</u> : NR
	Durée	15 à 480 min	<u>NIOSH 5525</u> : 1 à 480 min <u>ISO 17735</u> : NR
Analyse	Préparation échantillon	<u>ISO 16702, MDHS 25/4</u> : Désorption du filtre dans 2 mL solution 1,2-mpp. Ajout de 100 µl anhydride acétique Récupération de toute la phase toluène, évaporation à sec et reprise avec 1 mL acétonitrile. <u>IRSST 376</u> : évaporation à sec, reprise avec acétonitrile	Filtre placé immédiatement après prélèvement dans la solution de barbotage ou bien dans un flacon d'extraction à filtre muni d'un couvercle revêtu de PTFE. Passage sur cartouche SPE avant analyse

Méthode C – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2-mpp ou MAP / désorption solvant du filtre / analyse HPLC –UV ou EC		
Protocoles	ISO 16702 (2008), HSE-MDHS 25/4 (2011), IRSST MA 376 (2013)	ISO 17735 (2019), NIOSH 5525 (2015)
Agent de dérivation	1,2-mpp	MAP
Technique d'analyse	ISO 16702, MDHS 25/4 : HPLC/EC IRSST 376 : HPLC/UV	HPLC / UV
	ISO 16702, MDHS 25/4 : Colonne C18, 100x4,6 mm, ID 5 µm. 1 mL.min ⁻¹ Eluant lent 45 ACN/55 acetate de sodium 60mM pH6,0, Eluant rapide 60 ACN/40 acetate de sodium 60mM pH6,0 IRSST 376 : Colonne Zorbax RP, 100x3.0 mm, ID 1.8 µm. 1 mL.min ⁻¹ - Hdi, Mdi, IPDi, HMDi Colonne Eclipse plus C18 50x2.1 mm 1.8 µm. 1 mL.min ⁻¹ - TDi	NIOSH 5525 : Colonne phase inverse 150x4,6 mm 5µm C8, Gradiant linéaire 65% ACN = 35% tampon ph 6 à 1,6, débit 1,5 ml/mn, 30 µl inj. ISO 17735 : colonne C8 (150 mm * 2,0 mm 5µm silice haute pureté). Débit 0.280 mL.min ⁻¹ . 65% ACN = 35% tampon ph 6 à 1,6,

Tableau 29 : Données de validation de la méthode C

Méthode C – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2 mpp ou MAP / désorption solvant du filtre / analyse HPLC –UV ou EC		
Protocoles	ISO 16702 (2008), HSE-MDHS 25/4 (2011), IRSST MA 376 (2013)	ISO 17735 (2019), NIOSH 5525 (2015)
Agent de dérivation	1,2-mpp	MAP
Domaine de validation (mg.m ⁻³)	<u>MDHS 25/4</u> : Non renseigné <u>ISO 16702</u> : domaine d'utilisation 0,1 – 140 µg.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé (sans plus de détail) <u>IRSST 376</u> : Non renseigné	<u>NIOSH 5525</u> : Domaine d'utilisation : 1,4 à 840 µg/m ³ NCO pour 15 L d'air prélevé <u>ISO 17735</u> : 0,10 ⁻¹⁰ à 2.10 ⁻⁷ mol NCO / échantillon, soit 0,28 à 560 µg NCO.m ⁻³
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Non renseigné	<u>NIOSH 5525</u> : Testé avec Desmodur N3300 (HDI) sur filtres et impingers dopés à la seringue : récupération 91 à 93 % concentrations étagées entre 90 ng à 2,34 µg NCO/filtre. Essais sur des extraits de produits en vrac contenant des isocyanates, dérivés avec MAP et dopés dans barboteurs, la récupération variait de 92 à 106 % pour le HDI (18 à 2500 ng NCO/mL, 76 à 89 % pour IPDI (16 - 1900 ng NCO/mL). <u>ISO 17735</u> : Non renseigné. Indication d'une incertitude de 4% liée à l'efficacité de la réaction de dérivation et à la désorption, incertitude calculée à partir de dosage de matériaux de référence.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non concerné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non concerné
Rétrodiffusion		Non concerné
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné	<u>NIOSH 5525</u> : Non renseignée. Limite supérieure du domaine d'utilisation = 840 µg NCO/m ³ @ 15 L <u>ISO 17735</u> : non renseignée.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	IRSST : linéarité vérifiée sur 0,025 à 1,7 µg de diisocyanates/échantillon	<u>NIOSH 5525</u> : Linéaire entre 3x10 ⁻⁵ et 2x10 ⁻⁸ moles NCO.L ⁻¹ de solution soit 1,26 µg.mL ⁻¹ à 0,84 ng.mL ⁻¹ de solution.

Méthode C – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2 mpp ou MAP / désorption solvant du filtre / analyse HPLC –UV ou EC		
Protocoles	ISO 16702 (2008), HSE-MDHS 25/4 (2011), IRSST MA 376 (2013)	ISO 17735 (2019), NIOSH 5525 (2015)
Agent de dérivation	1,2-mpp	MAP
		ISO 17735 : non renseigné.
Essais de conservation et de stockage avant analyse	<u>IRSST 376</u> : Non renseigné <u>ISO 16702</u> : Non renseigné	
Taux de récupération après stockage	<u>MDHS 25/4</u> : dérivés isocyanates/1-2-mmp stables plusieurs années conservés au congélateur TDI sur filtre et dans solution de toluène stable jusqu'à 90 jour (Taux de récupération 73% et 81%), MDO 6 mois, HDI isocyanurate 27 jour.	NIOSH 5525 : Les solutions échantillons sont stables stockées à -4°C (freezer), Perte de 16 à 24 % du dérivé TDI-MAP après stockage de 9 mois à -4°C.
Conditions environnementales	Non renseigné	<u>NIOSH 5525</u> : Sensibilité à la lumière du réactif et des dérivés MAP
Sélectivité / Interférences	Non renseigné. Adaptation des conditions chromatographiques permet de s'affranchir d'éventuelles interférences.	<u>NIOSH 5525</u> : Toutes substances qui forment des dérivés avec le MAP (amines). Séparation optimisée en fonction du pH du tampon de l'éluant <u>ISO 17735</u> : Toutes substances qui forment des dérivés avec le MAP (amines). Dans le cas d'interférents différents des amines, la séparation peut être optimisée en fonction du pH de l'éluant
Spéciation	Utilisation de la détection EC	Utilisation de la détection UV
Conditions de détermination de VLEP- 8h	Estimation de l'incertitude élargie	ISO16702, MDHS 25/4, IRSST 376 : non renseigné
	Limite de détection	ISO16702, MDHS 25/4, IRSST 376 : non renseigné

Méthode C – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre imprégné, réactif 1,2 mpp ou MAP / désorption solvant du filtre / analyse HPLC –UV ou EC					
Protocoles		ISO 16702 (2008), HSE-MDHS 25/4 (2011), IRSST MA 376 (2013)		ISO 17735 (2019), NIOSH 5525 (2015)	
Agent de dérivation		1,2-mpp		MAP	
Conditions de détermination de VLCT-15min	Limite de quantification	ISO16702, MDHS 25/4, IRSST 376 : non renseigné		Non renseignée	
	Estimation de l'incertitude élargie	IRSST 376 : non renseigné ISO16702, MDHS 25/4 : 54% (selon les diisocyanates, peut monter jusqu'à 87%, cf. ISO 126702)		NIOSH 5525 : Non renseigné ISO 17735 : Incertitude élargie (facteur d'élargissement de 2) estimée à 36% (sans tenir compte de l'efficacité de collecte au regard la convention inhalable) pour un volume d'air de 15 L. Pas d'informations sur le domaine de concentration. Non déterminée expérimentalement.	
	Limite de détection	ISO16702, MDHS 25/4, IRSST 376 : non renseigné		NIOSH 5525 : 0,2 nmole NCO par espèce par échantillon ISO 17735 : LD usuelle environ 30 à 80 ng monomère/échantillon.	
Informations complémentaires	Limite de quantification	ISO 16702, MDHS 25/4 : 0,004 µg NCO/filtre, soit 0,27µg.m-3 pour 15 L IRSST 376 : non renseigné		NIOSH 5525 : 0,5 nmole NCO/échantillon, soit 1,4 µg NCO.m-3 pour 15 L d'air prélevé (15 minutes) ISO 17735 : non renseigné	
		ISO 16702, MDHS 25/*4 : Préparation des étalons dérivés fastidieux selon l'isocyanate (solubilisation) IRSST 376 : Préparation d'un mix d'étalons dérivés détaillée		- ISO 17735 : sous estimation de NCO d'environ 35% pour les produit à base de MDI par rapport à titration DBA. Dans le cas de mélange de produits HDI et IPDI, la méthode ne permet pas l'identification et la quantification de monomère IPDI en faible concentration (co-élution).	

Annexe 1.2 : Méthode D - Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre non-imprégné, réactif DBA / désorption solvant du filtre / analyse LC-MS ou MS-MS

Tableau 30 : Paramètres descriptifs de la méthode D

Méthode D – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre non-imprégné, réactif DBA / désorption solvant du filtre / analyse LC-MS ou MS-MS		
Protocoles	ISO 17734-1 (2013)	
Diisocyanates ciblés	2,4 et 2,6 TDI, HDI, IPDI, NDI, MDI, HMDI et NCO totaux	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Mixte (vapeur + aérosol)	
Prélèvement	Actif / passif	Actif
	Système de prélèvement	Barboteur contenant une solution de DBA dans du toluène + filtre verre ou quartz non-imprégnés
	Débit (L.min ⁻¹)	1
	Volume (L)	1 à 30
	Durée	15 à 30 min. Pour des prélèvements d'une durée supérieure à 30 min il est nécessaire de veiller à compléter le barboteur avec la solution de dérivation, en raison de l'évaporation du toluène
Analyse	Préparation échantillon	Placer le filtre dans le barboteur. Transfert de la solution dans un vial + rinçage . Ajout d'étalon interne deutéré. Ultrason – centrifugation – évaporation – Reprise dans l'acétonitrile - ultrasons.
	Technique d'analyse	LC/MS ou LC/UV
	Paramètres analytiques	Colonne type PepMap C18, 50x1.0 - mm, ID 3 µm. Eluant acétonitrile/eau formic acid,

Tableau 31 : Données de validation de la méthode D

Méthode D – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre non-imprégné, réactif DBA / désorption solvant du filtre / analyse LC-MS ou MS-MS	
Protocoles	ISO 17734-1 (2013)
Domaine de validation (mg.m ⁻³)	Non renseigné la norme mentionne un domaine utile de 0,001 µg.m ⁻³ à 200 mg.m ⁻³ en TDI pour 5 L d'air prélevé, sans plus d'information.
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Non renseigné
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non concerné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non concerné
Rétrodiffusion	Non concerné
Capacité / Volume de claquage	Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	La norme précise que des courbes d'étalonnage quadratiques peuvent être tolérées dans une certaine mesure.
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Non renseigné Les solutions de dérivé DBA-diisocyanates dans le toluène, l'aétonitrile et le méthanol sont stables 6 mois à 8°C. (pas d'information sur les essais menés).
Conditions environnementales	Non renseigné
Sélectivité / Interférences	Etudes avec eau, morpholine, phénol, éthanol, TDA, MDA, HDA et IPDA, aucune perte mesurée. Adaptation des conditions chromatographiques pour optimiser la séparation
Spéciation	Non concerné

Méthode D – Prélèvement actif, barboteur suivi d'un filtre non-imprégné, réactif DBA / désorption solvant du filtre / analyse LC-MS ou MS-MS		
Protocoles		ISO 17734-1 (2013)
Conditions de détermination de VLLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Non renseignée
	Limite de détection	Non renseignée
	Limite de quantification	Non renseignée
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Incertitude élargie estimée basée sur l'analyse de standards de calibration : 24% (détermination LC-MS) ou 32% (détermination en LC-CLND) sans tenir compte de l'incertitude liée au prélèvement
	Limite de détection	LD instrumentale 0,6 ng.m-3 HDI et 0,02 ng.m-3 TDI @ 15 L d'air.
	Limite de quantification	Non renseignée
Informations complémentaires	Beaucoup de théorie sur le calcul des incertitudes mais pas de données expérimentales, ni de données de validation	

Annexe 1.2 : Méthode E - Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC

Tableau 32 : Paramètres descriptifs de la méthode E

Méthode E – Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC					
Protocoles	NIOSH 5521, INRS MétroPol M 234, M235 et M330	NIOSH 5525	NIOSH 5522	BIA MAK HDI TDI	
Agent de dérivation	1,2-mpp/toluène ou xylène	MAP/benzoate de butyle	Tryptamine/DMSO	N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine/toluène	
Diisocyanates ciblés	NIOSH 5521 : HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI, MDI, NDI <u>INRS MétroPol M 234, M235 : MDI</u> <u>INRS MétroPol M 330 : HDI</u>	HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI, HMDI et NCO totaux	HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI, MDI	HDI, 2,4 TDI, 2,6 TDI	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Aérosols > 2 µm				
Prélèvement	Actif / passif	Actif			
	Système de prélèvement	Barboteur contenant une solution de 1,2-mpp dans du toluène (NIOSH 5521) ou du xylène (INRS MétroPol)	Barboteur contenant une solution de MAP dans du benzoate de butyle	Barboteur contenant une solution de Tryptamine dans du DMSO	2 barboteurs de 50 mL contenant 10 mL solution de N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine dans du toluène
	Débit (L.min ⁻¹)	NIOSH 5521 : 1 INRS MétroPol M234, 235 et 330 : 0,2 à 0,5	1	1 à 2	1
	Volume (L)	NIOSH 5521 : 5 à 500 INRS MétroPol M234 et 235 : 20 à 200 L (pour comparaison VLEP-8h – Comparaison VLCT de 5min prise en considération pour l'établissement du protocole impossible)	1 à 480	15 à 360 L	10 – 50 L

Méthode E – Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC					
Protocoles		NIOSH 5521, INRS MétroPol M 234, M235 et M330	NIOSH 5525	NIOSH 5522	BIA MAK HDI TDI
Agent de dérivation		1,2-mpp/toluène ou xylène	MAP/benzoate de butyle	Tryptamine/DMSO	N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine/toluène
Durée		NIOSH 5521 : 5 min à 500 min (remplissage barboteur si prélèvement plus long et vol toluène <10ml) INRS MétroPol M 330 : 15 min	1 à 480 min	15 à 360 min	10 – 50 min
Analyse	Préparation échantillon	NIOSH 5521 : Ajout de 25µl anhydride acétique, évaporation à sec et reprise avec 5 mL methanol	Passage sur cartouche SPE avant analyse	Aucune préparation	Evaporation à sec - reprise dans 1ml ACN
	Technique d'analyse	NIOSH 5521 : HPLC/EC et UV (242 nm)	HPLC UV 253 nm ou fluo émission 409, excitation 368 nm lampe Xenon, deutérium 254 nm	HPLC fluo émission 320, excitation 275 nm	HPLC UV
	Paramètres analytiques	NIOSH 5521 : Colonne LC-8-DB, 75x4.6 - mm, ID 3 µm. Eluant acétonitrile/eau-méthanol pH6, 1 mL/mn, 10 µL inj.	Colonne phase inverse 150x4,6 mm 5µm C8, Gradiant linéaire 65% ACN = 35% tampon ph 6 à 1,6, débit 1,5 ml/mn, 30 µl inj.	µ-bondapack C18 150x3.9mm 10µm	RP-8 ou 18 250x4 mm 10um Phase mobile : Acetonitrile-eau Gradient program: de 30% acetonitrile à 60%. 1,5 mL/min. 40 µL inj.

Tableau 33 : Données de validation de la méthode E

Méthode E – Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC				
Protocoles	NIOSH 5521, INRS MétroPol M 234, M235 et M330	NIOSH 5525	NIOSH 5522	BIA MAK HDI TDI
Agent de dérivation	1,2-mpp / toluène	MAP / benzoate de butyle	Tryptamine/DMSO	N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine
Domaine de validation (mg.m ⁻³)	NIOSH 5521 : Domaine d'utilisation : approximativement pour 1-7 µg/m ³ à 1 mg/m ³ pour 100L selon le diisocyanate (2,4-TDI : 0.5 à 8 µg/échantillon., 2,6-TDI: 0.7 à 10 µg/échantillon, MDI: 0.3 à 4 µg/échantillon, HDI: 1 à 15 µg/échantillon, NDI: 0.2 à 13 µg/échantillon) INRS MétroPol M330 : domaine d'application : biuret d'HDI 0,3 à 75 µg	Domaine d'utilisation : 1,4 à 840 µg NCO.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé	2,4-TDI: 0.3 à 14.0 µg/échantillon, 2,6-TDI: 0.6 à 14.0 µg/échantillon, MDI: 1.0 à 10.0 µg/échantillon, HDI: 0.6 à 20.0 µg/échantillon Soit 0,0096 µg NCO.m ⁻³ à 667 µg NC.m ⁻³ pour 15 L d'air en fonction des diisocyanates prélevés.	Domaine d'utilisation : approximativement pour 9,8 µg/m ³ à 102 µg/m ³ pour 50L
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	NIOSH 5521 Non renseigné.	Essais sur des extraits de produits en vrac contenant des isocyanates, dérivés avec MAP et dopés dans barboteurs, la récupération variait de 92 à 106 % pour le HDI (18 à 2500 ng NCO/mL, 76 à 89 % pour IPDI (16 - 1900 ng NCO/mL).	Données obtenues par dopage vapeur pour le 2,4 TDI, le 2,6 TDI et le HDI et dopage liquide pour le MDI (5 à 6 échantillons par diisocyanate) : 2,4TDI : 90,5% (3 concentrations entre 4,9 – 60 µg TDI/échantillon) 2,6 TDI : 102,8% (3 concentrations entre 6 et 60 µg TDI/échantillon) HDI : 89,5% (3 concentrations entre 5 et 47 µg HDI/échantillon)	88 à 100 % (Génération de vapeurs de HDI, TDI) sur la gamme 32,7 a 100 µg.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé

Méthode E – Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC				
Protocoles	NIOSH 5521, INRS MétroPol M 234, M235 et M330	NIOSH 5525	NIOSH 5522	BIA MAK HDI TDI
Agent de dérivation	1,2-mpp / toluène	MAP / benzoate de butyle	Tryptamine/DMSO	N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non concerné			
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non concerné			
Rétrodiffusion	Non concerné			
Capacité / Volume de claquage	NIOSH 5521 : Non renseigné	Non renseigné		Non renseigné
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	NIOSH 5521 : Non renseigné INRS MétroPol M234 et M235 : 0,05 à 5 µg.mL ⁻¹ MDI.	NIOSH 5525 : Linéaire entre 3x10 ⁻⁵ et 2x10 ⁻⁸ moles NCO.L ⁻¹ de solution soit 1,26 µg.mL ⁻¹ à 0,84 ng.mL ⁻¹ de solution.	Réponse linéaire, testée entre 0,3-0,6 et 14-20 µg /éch.	pas de données
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	NIOSH 5521 : TDI : 7jours à Tambiente, récupération 67-70% . Conservation 7 jours à 4°C, récupération 88%	Les solutions échantillons sont stables stockées à -4°C (freezer), Perte de 16 à 24 % du dérivé TDI-MAP après stockage de 9 mois à -4°C.	28 jours à temp amb à l'abri de la lumière (étude par dopage avec dérivé diisocyanate/tryptamine)	Pas d'indication
Conditions environnementales	NIOSH 5521 : Non renseigné	Sensibilité à la lumière du réactif et des dérivés MAP	Etude récupération (dopage vapeur ou liquide en présence e 17% d'eau) : taux de récupération moyen	Pas d'indication

Méthode E – Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC				
Protocoles	NIOSH 5521, INRS MétroPol M 234, M235 et M330	NIOSH 5525	NIOSH 5522	BIA MAK HDI TDI
Agent de dérivation	1,2-mpp / toluène	MAP / benzoate de butyle	Tryptamine/DMSO	N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine
Sélectivité / Interférences	Adaptation des conditions chromato.	Toutes substances qui forment des dérivés avec le MAP (amines). Séparation optimisée en fonction du pH du tampon de l'éluant	Pas d'interférence de l'acétone, MEC, benzaldéhyde, acétophénone et cyclohexanone. Les diamines aromatiques peuvent constituer des interférences (temps de rétention identiques aux analytes). Une détection électrochimique permet de confirmer les pics correspondants aux isocyanates	Pas d'indication
Spéciation	Non concerné	Non concerné	Non concerné	Non concerné
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 5521 : non renseigné	Non renseignée	Non renseignée
	Limite de détection	NIOSH 5521 : non renseigné	Non renseignée	0,1 à 0,3 µg/échantillon selon le diisocyanate soit 0,13 à 0,28 µg NCO.m ⁻³ pour 360 L d'air prélevé
	Limite de quantification	NIOSH 5521 : non renseignée INRS MétroPol M235 : LQ analytique de 0,5 ng de MDI	Non renseignée	0.3-1.0 µg/échantillon selon le diisocyanate, soit 0,4 à 0,94 µg NCO.m ⁻³ pour 360 L d'air prélevé
Conditions	Estimation de l'incertitude élargie	NIOSH 5521 : non renseignée	Non renseignée	Non renseignée

Méthode E – Prélèvement actif, barboteur avec divers réactifs / analyse HPLC-UV, Fluo ou EC					
Protocoles		NIOSH 5521, INRS MétroPol M 234, M235 et M330	NIOSH 5525	NIOSH 5522	BIA MAK HDI TDI
Agent de dérivation		1,2-mpp / toluène	MAP / benzoate de butyle	Tryptamine/DMSO	N-4-nitrobenzyl-N-n-propylamine
	Limite de détection	NIOSH 5521 : 0,1 µg diisocyanate /échantillon	0,2 nmole NCO par espèce par échantillon	0,1 à 0,9 µg/échantillon selon le diisocyanate	0.1 µg/échantillon soit 7 µg/m ³
	Limite de quantification	NIOSH 5521 : 2,4-TDI: 0.5 µg/échantillon., 2,6-TDI: 0.7 µg/échantillon, MDI: 0.3 µg/échantillon, HDI: 1 µg/échantillon, NDI: 0.2 µg/échantillon . Soit 5,3 à 33 µg NCO.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé	0,5nmole NCO par espèce par échantillon soit 1,4 µg NCO.m ⁻³ pour 15 L d'air prélevé (données correspondantes à la méthode par barbotage ?)	0.3-1.0 µg/échantillon selon le diisocyanate, soit 9,6 à 22,7 µg NCO.m ⁻³ pour 15L d'air prélevé.	0.3 µg/échantillon soit 20 µg/m ³
Informations complémentaires		-	Les données de validation sont essentiellement obtenues sur filtres dopés pour 15 L d'air	Le protocole précise que la méthode n'est pas applicable aux mélanges de différents diisocyanates si aux aérosols de condensation, et qu'elle doit être uniquement utilisée en poste fixe.	-

Annexe 1.2 : Méthode F - Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV**Tableau 34 : Paramètres descriptifs de la méthode F**

Méthode F – Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV			
Protocoles	ISO 17736 (2010)	IRSST MA-376 (2019)	
Diisocyanates ciblés	HDI, 2,4TDI, 2,6TD, MDI, IPDI, HMDI et NCO totaux	HDI, 2,4TDI, 2,6TD, MDI, IPDI	
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Mixte (vapeur + aérosol) si prélèvement 15 min Vapeur si prélèvement 8h	Mixte (vapeur + aérosol)	
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	Cassette 37 mm fermée 3 pièces 1 étage : membrane PTFE 2eme étage : filtre fibres de verre imprégné MAMA sur filtre support cellulose.	
	Débit (L.min⁻¹)	1	
	Volume (L)	15 L si mixte 480 L si vapeurs uniquement	
	Durée	15 si mixte 480 min si vapeurs uniquement	
Analyse	Préparation échantillon	Désorption : Aérosols : PVC rinçage avec 3 mL toluène, ajout de 5 mL solution 1-2-mpp ds toluène 0,1 mg/mL. Evaporation et reprise avec 1 mL 0,5% anhydride acétique dans acetonitrile. Filtre imprégné : ajout 2 mL (67% diméthylformamide, 33% acetonitrile + triéthylamine)	Désorption de la membrane PTFE dans 5 mL de solution 1-2-mpp ds toluène, 1 mg/mL. Evaporation à sec de la solution de désorption de la membrane téflon et reprise du résidu dans une solution d'anhydride acétique dans de l'acetonitrile Désorption du filtre imprégné dans une solution acetonitrile/ DMF et triéthylamine
	Technique d'analyse	HPLC UV 254 nm (gaz), fluo émission 412 nm, excitation 254 nm (aérosols).	HPLC UV barette de diodes

Méthode F – Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV		
Protocoles	ISO 17736 (2010)	IRSST MA-376 (2019)
Diisocyanates ciblés	HDI, 2,4TDI, 2,6TD, MDI, IPDI, HMDI et NCO totaux	HDI, 2,4TDI, 2,6TD, MDI, IPDI
Paramètres analytiques	Colonne ODS-1, 150x3,2 mm (HDI, TDI, IPDI, HDMI), ODS-2 (MDI) Eluant : Acétonitrile/tampon acétate de sodium, débit 0,6 mL/mn, inj 15 µL gaz, 30 à 40 aérosols	Colonnes de séparation Zorbax C18 Bonus RP 3,5 µm, et Bonus RP 1,8 µm et Zorbax Eclipse Plus C18 1,8 µm, ou colonnes équivalentes avec performance adéquate. Eluant Acétonitrile/tampon acétate de sodium Longueur d'onde DAD : 245 nm pour HDI-TDI-IPDI, 250 nm pour MDI-HMDI.

Tableau 35 : Données de validation de la méthode F

Méthode F – Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV		
Protocoles	ISO 17736 (2010)	IRSST MA-376 (2019)
Domaine de validation (mg.m⁻³)	Domaine d'utilisation : approximativement 0,01 à 2,1 µg NCO/éch. Soit pour 15 L d'air prélevé : 0,67 à 140 µg.m ⁻³ (gaz & aérosols), et pour 480 L : 0,02 à 4,38 µg.m ⁻³ (gaz)	Domaine d'application (détermination ?): HDI : 0,9 à 75 µg.m ⁻³ @ 15 L MDI : 1 à 110 µg.m ⁻³ @ 15 L TDI : 0,9 à 78 µg.m ⁻³ @ 15 L IPDI : 1 à 97 µg.m ⁻³ @ 15 L Soit en µg NCO.m ⁻³ et 15 L d'air prélevé :: L HDI 0,45 à 37,5; MDI 0,34 à 36,9; TDI 0,43 à 37,6; IPDI 0,38 à 36,7
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	Pas de données sauf indication d'une incertitude de 6% liée à l'efficacité de la réaction de dérivation et à la désorption.	Déterminé par dopage de 35 échantillons, taux de récupération : Aérosols HDI 107±1,9%; MDI 103±4,1%; IPDI 103±1,4%; 2,4 TDI 104±4,4%; 2,6 TDI 107±9,9%. Gaz vapeur HDI 105±4,5%; MDI 100±0,5%; IPDI 96±3,8%; 2,4 TDI 98±2,2%; 2,6 TDI 100±0,2%.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Pas concerné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Pas concerné
Rétrodiffusion		Pas concerné
Capacité / Volume de claquage	Limite supérieure du domaine d'utilisation ? 140 µg.m ⁻³ @ 15 L gaz & aérosols 4,38 µg.m ⁻³ @ 480 L gaz uniquement	Selon le domaine d'application en µg NCO.m ⁻³ : Gaz vapeur et/ou (?) aérosols @ 15L HDI >37,6; MDI >36,9; TDI >37,6; IPDI >36,7 (Annexe A).
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	0,001 à 2,1 µg.mL ⁻¹ NCO, coefficient de corrélation > 0,99.	Vérifiée entre 0,014 à 1,5 µg de diisocyanates sous forme gazeuse, coefficient de corrélation > 0,996
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	Testée sur stock solutions et étalons, supérieure à 90 jours au réfrigérateur. L'incertitude liée à la stabilité durant le	Les échantillons gardent leur intégrité avant l'analyse de laboratoire pour une période de 6 semaines à 4 °C, à l'obscurité. Essais sur 1 à 3 mois à 22°C et 4°C, obscurité, vapeur et aérosols. Bonne conservation 2 semaines à 22°C et 6 semaines à 4°C.

Méthode F – Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV		
Protocoles	ISO 17736 (2010)	IRSST MA-376 (2019)
	stockage est considérée comme négligeable.	
Conditions environnementales	Pas d'indication	Pas d'indication
Sélectivité / Interférences	Toutes substances qui forment des dérivés avec le MAP et 1,2-mpp (amines aliphatiques et aromatiques), l'utilisation d'un détecteur à barette de diodes permet de les différencier. La séparation est optimisée en fonction du pH du tampon de l'éluant	Dans le cas où des interférences seraient observées, les conditions de chromatographie pourraient être modifiées de façon à obtenir une meilleure séparation des pics sur le chromatogramme. L'utilisation de la détection par spectrométrie de masse peut aussi être une option afin d'éliminer les interférences
Spéciation	Pas concerné	Pas concerné
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	Pour un prélèvement de 8h et 480 L, gaz <u>uniquement</u> , incertitude combinée supposée inférieure 25 % et élargie à un niveau de confiance de 95% avec un facteur de 2 : inférieure à 50 %.
	Limite de détection	Non renseignée En µg/échantillon : HDI : 0,005 ; MDI : 0,001 ; IPDI : 0,001 ; 2,4TDI : 0,001 ; 2,6TDI : 0,001. soit pour 480 L prélevé en µgNCO.m ⁻³ : HDI 0,0052; MDI 0,0007; IPDI 0,0008; 2,4 TDI 0,0010; 2,6 TDI 0,0010
	Limite de quantification	Seule indication la limite basse du domaine d'utilisation 0,02 µg./m ⁻³ @ 480 L(gaz). En µg/échantillon : HDI : 0,016 ; MDI : 0,004 ; IPDI : 0,004 ; 2,4TDI : 0,002 ; 2,6TDI : 0,003. soit pour 480 L en µgNCO.m ⁻³ : HDI 0,0167; MDI 0,0028; IPDI 0,0031; 2,4 TDI 0,0020; 2,6 TDI 0,0030

Méthode F – Prélèvement actif, filtre PTFE suivi d'un filtre imprégné, réactif MAMA / désorption solvant / analyse HPLC-UV			
Protocoles		ISO 17736 (2010)	IRSST MA-376 (2019)
Conditions de détermination de VLCT-15min	Estimation de l'incertitude élargie	Pour un prélèvement de 15 mn et 15 L : Gaz uniquement, incertitude combinée 25 %, élargie à un niveau de confiance de 95% avec un facteur de 2 : 50 %. Gaz et aérosols, combinée 45% élargie 90 %.	L'incertitude de mesure totale étendue (CV étendue) pour l'ensemble du dosage et de l'échantillonnage a été calculée en tenant compte d'un coefficient de variation estimé à 5 % pour l'échantillonnage et du seuil de probabilité à 95%. - Gaz vapeur @15 L : HDI 15%; MDI 14%; IPDI 23%; 2,4 TDI 18%; 2,6 TDI 18% - Aérosols @15L : HDI 25%; MDI 20%; IPDI 27%; 2,4 TDI 15%; 2,6 TDI 27%
	Limite de détection	Non renseigné	Gaz vapeur En µg/échantillon : HDI : 0,005 ; MDI : 0,001 ; IPDI : 0,001 ; 2,4TDI : 0,001 ; 2,6TDI : 0,001.. Soit pour 15 L en µgNCO.m ⁻³ : HDI 0,166; MDI 0,022; IPDI 0,025; 2,4 TDI 0,032; 2,6 TDI 0,032 Aérosols En µg/échantillon : HDI : 0,004 ; MDI : 0,003 ; IPDI : 0,018 ; 2,4TDI : 0,003 ; 2,6TDI : 0,004 @ 15 L en µgNCO.m ⁻³ : HDI 0,133; MDI 0,067; IPDI 0,453; 2,4 TDI 0,096; 2,6 TDI 0,129
	Limite de quantification	Seule indication la limite basse du domaine d'utilisation 0,67 µg/m ³ pour 15 L (gaz et aérosols)	Gaz vapeur En µg/échantillon : HDI : 0,016 ; MDI : 0,004 ; IPDI : 0,004 ; 2,4TDI : 0,002 ; 2,6TDI : 0,003. Soit pour 15 L en µgNCO.m ⁻³ : HDI 0,533; MDI 0,090; IPDI 0,101; 2,4 TDI 0,064; 2,6 TDI 0,096 Aérosols En µg/échantillon : HDI : 0,013 ; MDI : 0,010 ; IPDI : 0,059 ; 2,4TDI : 0,009 ; 2,6TDI : 0,012 Soit pour 15 L en µgNCO.m ⁻³ : HDI 0,433; MDI 0,224; IPDI 1,411; 2,4 TDI 0,289; 2,6 TDI 0,386
Informations complémentaires		-	-

Annexe 1.3 : Méthode G : Prélèvement actif, un ou deux filtres imprégnés, réactif 1,2-mpp, pp ou MAP/ désorption solvant / analyse HPLC-UV, Fluo ou MS

Tableau 36 : Paramètres descriptifs de la méthode G

Méthode G – Prélèvement actif, un ou deux filtres imprégnés, réactif 1,2-mpp, pp ou MAP/ désorption solvant / analyse HPLC-UV, Fluo ou MS			
Protocoles	INRS MétroPol : 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017), IFA 7670 (2020), MAK diisocyanates (2006)	ISO 14382 (2012), OSHA 5002 (2021), OSHA PV 2046 (1993)	NIOSH 5525 (2003), ISO 17735 (2019)
Agent de dérivation	1,2-mpp	1,2-pp	MAP
Diisocyanates ciblés	INRS : HDI (232-233) TDI 2,4 (245-246) TDI 2,6 (249-250) NDI (254) IPDI (260-261) IFA 7670 : TDI 2,4 TDI 2,6 MDI HDI IPDI NDI NCO totaux	ISO 14382 : TDI OSHA 5002 : HDI HDI Biuret (oligomer triisocyanate) MDI HMDI PMDI IPDI TDI OSHA PV2046 : NDI	NIOSH 5525 : NCO, HDI, 2,4 et 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI ISO 17735 : NCO, HDI, 2,4 et 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI, HMDI
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	INRS et IFA : Vapeurs et aérosols	ISO 14382 : vapeurs mais si aérosols présents désorption sur site OSHA 5002 : vapeurs et éventuellement aérosols OSHA PV 2046 : Pas de précision sur la phase prélevée	NIOSH et ISO : Vapeurs et aérosols
Prélèvement	Actif / passif	Actif	
	Système de prélèvement	2 filtres fibre de verre ou de quartz imprégné de 1,2-mpp INRS MétroPol : cassette fermée IFA 7670 : GSP 3,5 MAK diisocyanate : cassette 25 mm.	ISO 14382 : 2 filtres 37 mm fibre de verre imprégnés 1,2-pp dans cassette ouverte OSHA PV 2046, OSHA 5002 : 1 filtre 37 mm fibre de verre imprégné 1,2-pp dans cassette ouverte
	Débit (L.min ⁻¹)	INRS MétroPol : 0,2 à 2 IFA 7670 : 3,5	1
	Volume (L)	INRS MétroPol : 20 à 200 IFA 7670 : 105 à 420	ISO 14382 : 15 à 240 OSHA 5002 : 15 OSHA PV 2046 : 60
	Durée	INRS MétroPol : 15 à 480 min IFA 7670 : 30 à 120 min	ISO 14382 : 15 min à 4h OSHA 5002 : 15 min OSHA PV 2046 : 60 min
Analys	Préparation échantillon	INRS MétroPol : désorption dans l'acétonitrile IFA 7670 : désorption dans solution de 1,2-mpp dans acétonitrile	ISO 14382 OSHA 5002 et PV 2046 : Désorption ACN/DMSO 90/10, agitation 1 h
			NIOSH 5525 et ISO 17735 : solution de MAP dans l'acétonitrile, puis acétylation avec 5 µL d'anhydride acétique (NIOSH 5525)

Méthode G – Prélèvement actif, un ou deux filtres imprégnés, réactif 1,2-mpp, pp ou MAP/ désorption solvant / analyse HPLC-UV, Fluo ou MS			
Protocoles	INRS MétroPol : 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017), IFA 7670 (2020), MAK diisocyanates (2006)	ISO 14382 (2012), OSHA 5002 (2021), OSHA PV 2046 (1993)	NIOSH 5525 (2003), ISO 17735 (2019)
Agent de dérivation	1,2-mpp	1,2-pp	MAP
Diisocyanates ciblés	INRS : HDI (232-233) TDI 2,4 (245-246) TDI 2,6 (249-250) NDI (254) IPDI (260-261) IFA 7670 : TDI 2,4 TDI 2,6 MDI HDI IPDI NDI NCO totaux	ISO 14382 : TDI OSHA 5002 : HDI HDI Biuret (oligomer triisocyanate) MDI HMDI PMDI IPDI TDI OSHA PV2046 : NDI	NIOSH 5525 : NCO, HDI, 2,4 et 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI ISO 17735 : NCO, HDI, 2,4 et 2,6 TDI, MDI, IPDI, NDI, HMDI
Technique d'analyse	HPLC UV ou Fluo	HPLC UV ou fluo	HPLC UV ou fluo
Paramètres analytiques	INRS MétroPol : Colonne 250x4 mm, phase normale Particule greffé CN-NH ₂ 5 µm, phase inverse C18, 5 µL inj., UV 245 nm, IFA 7670: Colonne 250x4 mm, ODS3 5 µm, 12 µL inj., UV 245 nm, fluo extinc. 240 nm, émis 380 nm	ISO 14382 : Colonne C18 150x4,6 mm, éluant ACN/tampon ammonium, 2 mL/mn, 10 à 25 µL inj. UV 254 nm, fluo ex. 240 nm, em 370 nm OSHA 5002 : OSHA PV 2046 :	NIOSH 5525: Colonne 150x4,6 mm C8 5 µm, 30 µL inj, UV 253 nm, fluo. Xenon exc. 368 nm émis. 409 nm, deuterium exc. 254 nm émis. 409 ISO 17735 : Colonne 150x2 mm C8 5 µm, UV 253 nm, fluo. Xenon exc. 368 nm émis. 409 nm, deuterium exc. 254 nm émis. 409

Tableau 37 : Données de validation de la méthode G

Protocoles	INRS MétroPol : 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017), IFA 7670 (2020), MAK diisocyanates (2006)	ISO 14382 (2012), OSHA 5002 (2021), OSHA PV 2046 (1993)	NIOSH 5525 (2003), ISO 17735 (2019)
Agent de dérivation	1,2-mpp	1,2-pp	MAP
Domaine de validation ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	IFA 7670 : pour un prélèvement de 120 min et 420 L en $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$, 2,4 TDI 0,34 à 33,6 ; TDI 2,6 0,29 à 33,6 ; MDI 0,41 à 34,0 ; HDI 1,1 à 35 ; IPDI 0,8 à 36,5 ; NDI 0,40 à 40.	Pour un prélèvement de 15 min et 15 L : ISO 14382 : TDI 0,02 à 2700 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ OSHA 5002 : 2,4 TDI 0,6 à 150 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ OSHA PV 2046 : 130 à 520 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ (4,875 à 19,50 $\mu\text{g NDI}$)	Pour un prélèvement de 15 min et 15 L : ISO 17735 : 0,28 à 560 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ NIOSH 5525 : 1,4 à 840 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	IFA 7670 par dopage de filtre, 3 concentrations, 1,7 17 et 34 $\mu\text{NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ pour TDI, MDI, HDI, IPDI, 2 20 et 40 pour NDI ; 6 échantillons/niveaux. Taux de récup. entre 96 et 98 %.	OSHA 5002 : testée entre ≈ 7 et $\approx 150 \mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ pour TDI 2,4 et 2,6, HDI, MDI, IPDI, HMDI et PMDI. OSHA PV 2046 : NDI entre 4,875 et 19,50 $\mu\text{g de NDI}$, soit entre 130 et 520 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ pour 15 L d'air (Taux de récupération entre 96 et 98 %)	NIOSH 5525 : dopage liquide HDI, 2,4 TDI et MDI sur filtres imprégnés, 5 concentrations entre 21 et 2100 ng de NCO, 1,4 et 140 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$. Taux de récupération entre 91 et 93 %.
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage		Non concerné	
Données de stabilité du débit d'échantillonnage		Non concerné	
Rétrodiffusion		Non concerné	
Capacité / Volume de claquage	IFA 7670 : 33 à 40 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ pour 420 L et 2 heures INRS MétroPol : Non renseigné	ISO 14382 : Capacité de "sécurité" 41 $\mu\text{g NCO}$, 2,7 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ @15L, 0,17 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ @240L OSHA 5002 : Testé avec K7 renfermant 2 filtres imprégnés à 2 étages différents. 1er filtre dopé avec isocyanate dérivé équivalent à ≈ 200 -275 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$, passage de 240 L à 21°C et 71%HR, pas de dérivé retrouvé sur deuxième filtre. OSHA PV 2046 : $\geq 7,8 \mu\text{g NCO}/\text{filtre}$ soit $\geq 520 \mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ @15 L	Capacité max. pour NIOSH 5525 et SO 17735 est au moins, respectivement, de 840 et 560 $\mu\text{g NCO} \cdot \text{m}^{-3}$ @ 15 L.

Protocoles	INRS MétroPol : 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017), IFA 7670 (2020), MAK diisocyanates (2006)	ISO 14382 (2012), OSHA 5002 (2021), OSHA PV 2046 (1993)	NIOSH 5525 (2003), ISO 17735 (2019)
Agent de dérivation	1,2-mpp	1,2-pp	MAP
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	IFA 7670 : Linéarité testée entre 0,15 et 2,5 µg.mL ⁻¹ selon le diisocyanate testé. INRS MétroPol : Réponse linéaire de 0,024 à 2,4 µg NCO.mL ⁻¹ (TDI), étalonnage externe.	ISO 14382 : Réponse linéaire sans gamme spécifiée OSHA 5002 : En ng/mL NCO, vérifiée pour TDI de ≈ 0,32 à 3,18 ; HDI de 0,41 à 4,13 ; MDI de ≈ 0,29 à 2,9 ; IPDI de 2,43 à 24,30 ; HMDI de 0,65 à 65,37 ; PMDI de 3,28 à 32,8. OSHA PV 2046 : La réponse est linéaire dans le domaine validé	NIOSH 5525 : réponse du détecteur linéaire dans la gamme 0,84 à 1260 ng NCO.mL ⁻¹ de solution ISO 17735 : linéaire dans la gamme 4,2 à 8400 ng NCO.mL ⁻¹ .
Essais de conservation et de stockage avant analyse Taux de récupération après stockage	IFA 7670 : les prélèvements doivent être envoyés au laboratoire dans un délai de 7 j., si une analyse immédiate ne peut être réalisée, l'échantillon peut être stocké 7 j. à -4°C sans perte. Sur 3 lots de 4 cassettes dopées à des concentrations différentes, ≈ 0,7 ; 7 et 70 µg NCO conservées 14 j. à la température ambiante, aucune perte constatée. Après désorption des filtres, la solution peut être conservée 6 mois à -18°C. INRS MétroPol : Conservation 3 semaines avant analyse, sans précision sur les conditions.	ISO 14382 : T_{amb} obscurité 6 J. -20°C plus de 6 j. OSHA 5002 : Filtre dopé puis 15L air 81%HR 22°C, stockage à T_{amb} , n=3 : Récupération % à 18 j : TDI 101,1 (2,6)103,3 (2,4); HDI 103,9; MDI 101; IPDI 100,5 (17j); HMDI 99,7; PMDI 100,5. Conservation des solutions testée à 3 j, et 8°C, pas de perte. OSHA PV 2046 : Dopage liquide avec le dérivé NDI, 3,90 µg NCO/filtre, 60 L air à 80%HR. 5 filtres stockés à T_{amb} et 5 en réfrigérateur. A J+8 récupération à T_{amb} : 95,4% ; réfrigéré : 97,4%.	NIOSH 5525 : solutions de désorption des filtres sont stables si stockées à -4°C mais perte de 16 à 24% du dérivé TDI-MAP au bout de 9 mois. Préconisation de désorber les filtres sur site et de stocker la solution de désorption au maximum 3 mois à -10°C dans l'obscurité.
Conditions environnementales	INRS MétroPol : Non renseignées	ISO 14382 : Pas d'indication OSHA 5002 : Basse humidité testée sur dopage seringue gaz, n=6, recovery % : 2,4 TDI 94,4 & 92,9 ; 2,6 TDI 96,9 & 95,6 ; HDI 97,2 & 98,6; MDI pas d'effet; IPDI 106,5 à 108,5; HMDI 97,4 à 99,1; PMDI 102,7.Pas d'effet des basses concentrations OSHA PV 2046 : Passage d'air à 80 HR% lors des dopages	NIOSH 5525 et ISO 17735 : sensibilité à la lumière du réactif MAP et de ses dérivés

Protocoles		INRS MétroPol : 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017), IFA 7670 (2020), MAK diisocyanates (2006)	ISO 14382 (2012), OSHA 5002 (2021), OSHA PV 2046 (1993)	NIOSH 5525 (2003), ISO 17735 (2019)	
Agent de dérivation		1,2-mpp	1,2-pp	MAP	
Sélectivité / Interférences				NIOSH 5525 et ISO 17735 : Interférence avec les amines. Les autres interférences peuvent être gérées par les conditions chromatographiques (pH de l'éluant) et spectrométriques.	
Spéciation		Pas concerné			
Conditions de détermination de VLEP-8h	Estimation de l'incertitude élargie	IFA 7670 : Pour 8 diisocyanates l'incertitude élargie a été calculée selon la norme ISO 22065 de 2019 ne prenant en compte que le prélèvement des gaz et vapeurs, norme annulée et remplacée par la 22065 de 2020. Concentrations s'étageant selon les diisocyanates entre 2,4 et 80 µg NCO.m ⁻³ (3 niveaux de concentration 1/10/20 par molécule), l'incertitude minimale mesurée est de 15,7 % et la maximale de 19,3 %. INRS MétroPol : Non renseignée	ISO 14382 : Incertitude élargie (95%) 20% OSHA PV 2046 : Pas de données d'incertitudes	Pas concerné	
	Limite de détection	INRS MétroPol : Non renseignée	OSHA PV 2046 : Fluo : 0,49 µg NDI/échantillon soit 0,20 µg NCO/filtre soit 3,3 µg NCO.m ⁻³ @60 L	Pas concerné	
	Limite de quantification	IFA 7670 : Pour 240 L @ 120 min, détection UV, LQ en µg NCO.m ⁻³ , 2,4 TDI 0,34 ; 2,6 TDI 0,29 ; MDI 0,41 ; HDI 1,15 ; IPDI 0,80 ; NDI 0,40. INRS MétroPol : Non renseignée	ISO 14382: Fluo TDI 2,4: 0,019 µg NCO soit 0,08 µg.m ⁻³ TDI 2,6: 0,016 µg NCO soit 0,07 µg.m ⁻³ OSHA PV 2046 : Fluo : 3,33x3,3= 11 µg NCO.m ⁻³ @60 L	Pas concerné	

Protocoles		INRS MétroPol : 249 (2016), 245, 246, 250, 232, 233, 253, 254, 260, 261 (2017), IFA 7670 (2020), MAK diisocyanates (2006)	ISO 14382 (2012), OSHA 5002 (2021), OSHA PV 2046 (1993)	NIOSH 5525 (2003), ISO 17735 (2019)
Agent de dérivation		1,2-mpp	1,2-pp	MAP
Conditions de détermination de VLCt-15min	Estimation de l'incertitude élargie	IFA 7670 : Pour 8 diisocyanates l'incertitude élargie a été calculée selon la norme ISO 22065 de 2019 ne prenant en compte que le prélèvement des gaz et vapeurs, norme annulée et remplacée par la 22065 de 2020. Concentrations s'étagant selon les diisocyanates entre 2,4 et 80 µg NCO.m ⁻³ (3 niveaux de concentration 1/10/20 par molécule), l'incertitude minimale mesurée est de 15,7 % et la maximale de 19,3 %. INRS MétroPol : Non renseignée	ISO 14382 : Incertitude élargie (95%) 20% OSHA 5002: 'Overall precision %: 2,4 TDI ± 11,4; 2,6 TDI ± 11,2; HDI ± 11,8; MDI ± 12,2; IPDI ± 10,2; HMDI ± 10,0; PMDI ± 10,8. OSHA PV 2046 : Pas de données d'incertitudes	ISO 17735 indique une incertitude élargie de 36 % @ 15 L ne tenant pas compte de la contribution de l'incertitude liée à l'efficacité de collecte, impinger ou filtres imprégnés. Incertitude estimée et non déterminée expérimentalement.
	Limite de détection	IFA 7670/Pas de données sur 15 min @ 52,5 L INRS MétroPol : Non renseignée	OSHA PV 2046 : Fluo : 0,20 µg NCO/filtre soit 13,3 µg NCO.m ⁻³ @15L	NIOSH 5525 : LD déterminée par dopage de filtres avec plusieurs dérivés MAP d'isocyanates, à 0,2 nanomoles de NCO, soit 0,7 µg NCO.m ⁻³ @15 ISO 17735 : LD usuelle pour un prélèvement sur filtre ± 10 à 20 ng de monomère/échantillon sans détail, 0,7 à 1,4 µg NCO.m ⁻³ @15 L.
	Limite de quantification	IFA 7670 : Pas de données sur 15 min @ 52,5 L INRS MétroPol : Non renseignée	ISO 14382 : Fluo TDI 2,4 : 0,019 µg NCO soit 1,25 µg.m ⁻³ TDI 2,6 : 0,016 µg NCO soit 1,09 µg.m ⁻³ OSHA 5002 : En µg NCO.m ⁻³ ; 2,4 TDI 0,63 ; 2,6 TDI 0,68; HDI 1,15; MDI 0,87; IPDI 2,15; HMDI 1,28; PMDI 4,62. OSHA PV 2046 : Fluo : 3,33x13,3= 44,4 µg NCO.m ⁻³ @15L	NIOSH 5525 : LQ déterminée par dopage de filtres avec plusieurs dérivés MAP, à 0,5 nanomoles de NCO, soit 1,4 µg NCO.m ⁻³ @15 L
Informations complémentaires		-		

Méthode H : Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable, coupelle munie d'une mousse imprégnée du réactif 1,2-mpp, désorption solvant et analyse HPLC - UV

Tableau 38 : Paramètres descriptifs de la méthode H

Méthode H – Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable, coupelle munie d'une mousse imprégnée du réactif 1,2-mpp, désorption solvant et analyse HPLC - UV	
Protocoles	INRS MétroPol 451 & 452 (2024)
Diisocyanates ciblés	2,4 & 2,6 TDI, HDI
Gaz/vapeur - Aérosol - Mixte	Gaz/vapeurs, aérosols
Prélèvement	Actif / passif
	CIP10 Inhalable muni d'une d'une mousse imprégnée de 1,2-mpp dans la coupelle
	Débit (L.min ⁻¹)
	10 L.min ⁻¹
	Volume (L)
Analyse	2400 L max.
	Durée
	15 min à 4 h max.
Préparation échantillon	Mousse polyuréthane lavée puis imprégnée de 1,2-mpp. Après prélèvement : extraction avec 5 mL d'acétonitrile puis ultra-son 30 min, rinçage des parois de la coupelle avec 1 mL d'acétonitrile renfermant le réactif 1,2-mpp.
Technique d'analyse	HPLC UV
Paramètres analytiques	Colonne phase inverse C18 250 x 4,6 mm, film 5 µm, éluant ACN/eau tampon ammonium 55/45, 10 µL injectés, UV 242 nm HDI, 2,4 & 2,6 TDI

Tableau 39 : Données de validation de la méthode H

Méthode H – Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable, coupelle munie d'une mousse imprégnée du réactif 1,2-mpp, désorption solvant et analyse HPLC – UV	
Protocoles	INRS MétroPol 451 & 452 (2024)
Domaine de validation (mg.m ⁻³)	<p><u>HDI</u> : 3,75 à 74,9 µg NCO.m⁻³ @2400 L, 9 à 180 µg NCO par mousse</p> <p>7,49 à 149,8 µg NCO.m⁻³ @ 150 L, 1,12 à 22,47 µg NCO par mousse</p> <p><u>2,4 & 2,6 TDI</u> : 3,86 à 77,17 µg NCO.m⁻³ @2400 L, 9,26 à 185,2 µg NCO par mousse</p> <p>7,72 à 154,3 µg NCO.m⁻³ @ 150 L, 1,16 à 23,15 µg NCO par mousse</p>
Coefficient de désorption / Efficacité de désorption / taux récupération analytique	<p>Validation sur banc de génération d'aérosols, diamètre médian 3,8 µm, comparaison avec cassettes avec filtre imprégné 1,2-mpp (2 L.mn⁻¹, 4x1 h). Du fait de meilleures performances, les taux/cassettes sont supérieurs à 100 % ; N = 6 par niveau.</p> <p>VLEP 3 niveaux de concentration, 4 h de prélèvement, 20°C, 50 % HR :</p> <p><u>HDI</u> : 8,07 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 126 ± 12 % ;</p> <p>47,28 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 118 ± 8,9 % ; 135,3 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 113 ± 7,3 %.</p> <p><u>2,4 TDI</u> : 10,03 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 96 ± 17 % ;</p> <p>73,96 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 120 ± 10,8 % ; 250,3 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 114 ± 9,2 %.</p> <p><u>2,6 TDI</u> : 12,76 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 97 ± 17 % ;</p> <p>98,9 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 112 ± 10,2 % ; 336,7 µg NCO.m⁻³ K_t moyen = 96 ± 5,8 %.</p> <p>VLCT 2 niveaux de concentration :</p> <p><u>HDI</u> : quantité collectée 0,55 et 41,9 µg NCO, K_t moyen 102 ± 37% et 111 ± 11%</p> <p><u>2,4 TDI</u> : quantité collectée 0,19 et 12,15 µg NCO, K_t moyen 102 ± 17% et 99 ± 13%.</p> <p><u>2,6 TDI</u> : quantité collectée 0,23 et 14,75 µg NCO, K_t moyen 106 ± 18% et 110 ± 11,7%.</p> <p>Efficacité de piégeage : Génération 80 % HR et 20°C, cassettes avec filtres imprégnés placées en sortie des CIP-10l et changées toutes les heures, pour 5 h de prélèvement à 74,9 (HDI), 77,17 (2,4 et 2,6 TDI) µg NCO.m⁻³, 0,5 ; 0,9 et 0,3 % ont été retrouvés piégés sur les cassettes.</p>
Données de validation expérimentale du débit d'échantillonnage	Non concerné
Données de stabilité du débit d'échantillonnage	Non concerné

Méthode H – Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable, coupelle munie d'une mousse imprégnée du réactif 1,2-mpp, désorption solvant et analyse HPLC – UV	
Protocoles	INRS MétroPol 451 & 452 (2024)
Rétrodiffusion	Non concerné
Capacité / Volume de claquage	<u>HDI</u> : ≥ 180 µg NCO par mousse, 225 µg lors de l'essai d'efficacité de piégeage sur 5h. <u>2,4 & 2,6 TDI</u> : ≥ 185 µg NCO par mousse, 231,5 µg lors de l'essai d'efficacité de piégeage sur 5h.
Linéarité de réponse du détecteur (instrument d'analyse)	<u>HDI</u> : vérifiée entre 0 et 0,454 µg NCO.mL ⁻¹ soit avec une désorption de 6 mL, entre 0 et 1,14 µg NCO.m ⁻³ @ 2400 L 8 h et 0 à 18,18 µg NCO.m ⁻³ @ 150L 15 min. <u>2,4 & 2,6 TDI</u> : vérifiée entre 0 et 0,449 µg NCO.mL ⁻¹ soit avec une désorption de 6 mL, entre 0 et 1,12 µg NCO.m ⁻³ @ 2400 L 8 h ; 0 à 17,94 µg NCO.m ⁻³ @150 L 15 min.
Essais de conservation et de stockage avant analyse	Les mousses dopées par génération de 4 h 20°C et 50 % HR sont conservées à 4 ± 2°C dès la fin du prélèvement. Conservation des prélèvements validée sur 28 j à 2 niveaux de concentration :
Taux de récupération après stockage	<u>HDI</u> : 9,94 et 161,2 µg par mousse, K _c 141 ± 16,1 % conc basse ; K _c 121 ± 9 % conc haute. <u>2,4 TDI</u> : 7,77 et 149,1 µg par mousse, K _c 90 ± 8,9 % conc basse ; K _c 109 ± 12,5 % conc haute. <u>2,6 TDI</u> : 8,79 et 150,3 µg par mousse, K _c 90 ± 9,6 % conc basse ; K _c 95 ± 6,9 % conc haute.
Conditions environnementales	Génération sur banc, diamètre médian 3,8 µm, 20°C, 80 & 50 % HR
Sélectivité / Interférences	Gérés par l'optimisation des conditions chromatographiques
Spéciation	Pas concerné
Conditions de détermination de VLEP-8h	<u>HDI</u> : répétabilité analytique 4,7% <u>TDI 2,4 & 2,6</u> : répétabilité analytique 2,2% + coefficients de variation relatif pour génération+ prélèvement + analyse pour l'évaluation de l'efficacité de prélèvement et la conservation
	<u>HDI</u> : 0,033 µg NCO prélevé <u>TDI 2,4 & 2,6</u> : 0,030 µg NCO prélevé
	<u>HDI</u> : 0,1 µg NCO prélevé, 0,042 µg NCO.m ⁻³ @ 4 h 2400 L <u>TDI 2,4 & 2,6</u> : 0,1 µg NCO prélevé, 0,040 µg NCO.m ⁻³ @ 4 h 2400 L

Méthode H – Prélèvement actif sur CIP 10 inhalable, coupelle munie d'une mousse imprégnée du réactif 1,2-mpp, désorption solvant et analyse HPLC – UV		
Protocoles		INRS MétroPol 451 & 452 (2024)
Conditions de détermination de VLCT.	Estimation de l'incertitude élargie	<u>HDI</u> : répétabilité analytique 4,7% <u>TDI 2,4 & 2,6</u> : répétabilité analytique 2,2% + coefficients de variation relatif pour génération+ prélèvement + analyse pour l'évaluation de l'efficacité de prélèvement et la conservation
	Limite de détection	<u>HDI</u> : 0,033 µg NCO prélevé <u>TDI 2,4 & 2,6</u> : 0,030 µg NCO prélevé
	Limite de quantification	<u>HDI</u> : 0,1 µg NCO prélevé, 0,67 µg NCO.m ⁻³ @ 15 min 150 L <u>2,4 & 2,6 TDI</u> : 0,1 µg NCO prélevé, 0,64 µg NCO.m ⁻³ @ 15vmin 150 L
Informations complémentaires		-



AGENCE NATIONALE DE SÉCURITÉ SANITAIRE de
l'alimentation, de l'environnement et du travail 14 rue
Pierre et Marie Curie 94701 Maisons-Alfort Cedex [www.
anses.fr](http://www.anses.fr)