

GT Groupe de travail GT METROLOGIE - GT METRO 2024-2028

Procès-verbal de la réunion du 15 octobre 2025

Considérant le décret n° 2012-745 du 9 mai 2012 relatif à la déclaration publique d'intérêts et à la transparence en matière de santé publique et de sécurité sanitaire, ce procès-verbal retranscrit de manière synthétique les débats d'un collectif d'experts qui conduisent à l'adoption de conclusions. Ces conclusions fondent un avis de l'Anses sur une question de santé publique et de sécurité sanitaire, préalablement à une décision administrative.

Les avis de l'Anses sont publiés sur son site internet (www.anses.fr).

Étaient présents le 15 octobre 2025 - Matin :

- Membres du groupe de travail Métrologie :

Monsieur Benoît OURY, Monsieur Fabrice ALLIOT, Monsieur Christophe DEBERT, Madame Nadine FOURRIER, Monsieur Fabien MERCIER, Monsieur Grégory PLATEEL, Monsieur Olivier RAMALHO, Madame Caroline RIO, Madame Sophie SOBANSKA, Monsieur Guénaël THIAULT

- Coordination scientifique Anses

Étaient présents le 15 octobre 2025 - Après-midi :

- Membres du groupe de travail Métrologie :

Monsieur Benoît OURY, Monsieur Fabrice ALLIOT, Monsieur Christophe DEBERT, Madame Nadine FOURRIER, Monsieur Fabien MERCIER, Monsieur Grégory PLATEEL, Monsieur Olivier RAMALHO, Madame Caroline RIO, Madame Sophie SOBANSKA, Monsieur Guénaël THIAULT

- Coordination scientifique Anses

Présidence

Monsieur Benoît OURY assure la présidence de la séance pour la journée.

1. ORDRE DU JOUR

L'expertise ayant fait l'objet d'une finalisation et d'une adoption des conclusions est la suivante : Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel - Évaluation des méthodes de mesure de diisocyanates de la directive (UE) 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024 – Saisine n°2025-MPEX-0105.

2. GESTION DES RISQUES DE CONFLIT D'INTERETS

Le résultat de l'analyse des liens d'intérêts déclarés dans les DPI¹ et de l'ensemble des points à l'ordre du jour n'a pas mis en évidence de risque de conflit d'intérêts. En complément de cette analyse, le président demande aux membres du GT s'ils ont des liens voire des conflits d'intérêts qui n'auraient pas été déclarés ou détectés. Les experts n'ont rien à ajouter concernant les points à l'ordre du jour de cette réunion.

3. SYNTHESE DES DEBATS, DETAIL ET EXPLICATION DES VOTES, Y COMPRIS LES POSITIONS DIVERGENTES

3.1. Évaluation des méthodes de mesure de diisocyanates de la directive (UE) 2024/869 du Parlement européen et du Conseil du 13 mars 2024 – Saisine n°2025-MPEX-0105

Le président vérifie que le quorum est atteint avec 10 experts sur 12 ne présentant pas de risque de conflit d'intérêts.

3.1.1. Contexte et objet de la saisine

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.

3.1.2. Organisation de l'expertise

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 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 diisocyanates.		

¹ DPI : Déclaration Publique d'Intérêts

3.1.3.Observations et conclusions du GT lors de précédentes séances

Les données relatives aux méthodes de mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail des diisocyanates ont été présentées et discutées au sein du GT métrologie (mandat 2024-2028) lors de 6 réunions entre le 06/11/2024 et le 15/10/2025 (cf. détails dans le tableau 1).

Lors de ces séances de travail, les discussions ont porté essentiellement sur l'analyse des données disponibles et l'évaluation des méthodes applicables pour la mesure des niveaux d'exposition sur les lieux de travail pour les diisocyanates. Les présentations ont suscité des demandes de compléments d'information ou reformulations qui ont été apportés en séance.

Tableau 2 : Dates des séances du GT et éléments discutés par substance

	Dates des séances du GT et éléments discutés
	<ul style="list-style-type: none"> • 06/11/2024 : Appel à rapporteur • 05/03/2025 : Présentation des protocoles <ul style="list-style-type: none"> ○ Le GT a discuté des composés d'intérêt et des protocoles et méthodes identifiés. Une nouvelle méthode mettant en œuvre le CIP 10 a été identifiée. • 30/04/2025 : Présentation du recueil des données <ul style="list-style-type: none"> ○ Le GT a établi la liste des diisocyanates retenus pour l'évaluation des méthodes de mesure. ○ Il a discuté du pré-classement des méthodes proposé au regard des données de validation analysées. La méthode utilisant le CIP 10 semble apporter les données de validation les plus complètes. • 04/06/2025 : Présentation d'un premier draft du rapport <ul style="list-style-type: none"> ○ Le GT a passé en revue l'argumentaire pour justifier le classement proposé des méthodes de mesure. Il a soulevé certains points à étayer dans le rapport, notamment concernant la méthode H pour laquelle, en l'absence de données de validation, il émet une réserve quant à l'efficacité de la dérivation lors du piégeage des diisocyanates de la phase gazeuse sur le filtre imprégné avec le système de prélèvement GSP-3.5 fonctionnant à un débit de 3,5 L.min⁻¹. • 11/09/2025 : Présentation du rapport d'évaluation des méthodes de mesure <ul style="list-style-type: none"> ○ Le GT a analysé et discuté les données de 2 protocoles mis à jour (ISO 17735 (2019) et IFA 7620 (2020)) prises en compte dans le rapport. ○ Le GT a discuté et statué sur le classement de l'ensemble des méthodes au regard des points de discussion soulevés lors de la relecture du rapport. Il a acté le regroupement des méthodes C et F. Il est suggéré pour la méthode H de présenter les résultats par agent de dérivation, plutôt que par protocole, afin de clarifier la lecture du rapport. • 15/10/2025 : Validation du rapport d'évaluation des méthodes de mesure

3.1.4.Vote

Le président propose une étape formelle de validation avec délibération et vote. Il rappelle que chaque expert donne son avis et peut exprimer une position divergente.

Le GT adopte, à l'unanimité, les conclusions de l'expertise relative à l'évaluation des méthodes de mesure des diisocyanates dans le cadre de la directive (UE) 2024/869 et formule les conclusions et recommandations figurant ci-après. Celles-ci seront intégrées dans l'avis.

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 de 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 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 diisocyanates 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.

Tableau 3 : Méthodes de mesure recommandées par le GT Métrologie

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. ADOPTION DU PROCES-VERBAL DE LA SEANCE DU 15 OCTOBRE 2025

Le procès-verbal relatif à la réunion du 15 octobre 2025 a été validé par le GT Métrologie le 26 novembre 2025.

M. Benoît OURY
Président du GT METRO 2024-2028