
**Qualité de l'air des lieux de travail —
Dosage des groupements
isocyanates organiques totaux
dans l'air par dérivation avec
la 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine et par
chromatographie en phase liquide**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)
*Workplace air quality — Determination of total organic isocyanate
groups in air using 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and liquid
chromatography*

ISO 16702:2007

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-f67b-4df1-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16702:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-f67b-4df1-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-f67b-4df1-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2007

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	v
Introduction.....	vi
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Termes et définitions	2
4 Principe	3
5 Réactifs et matériaux	4
6 Appareillage	6
7 Prélèvement	8
7.1 Réglage de la pompe	8
7.2 Généralités	8
7.3 Préparation de l'équipement de prélèvement (généralités)	8
7.4 Préparation de l'équipement de prélèvement (filtres)	8
7.5 Préparation de l'équipement de prélèvement (impacteurs)	9
7.6 Prélèvement des échantillons sur filtre (échantillons en phase vapeur)	9
7.7 Prélèvement d'échantillons dans un impacteur suivi d'un filtre (isocyanates sous forme d'aérosols)	9
7.8 Mesurages devant être faits à la fin de la période de prélèvement	10
7.9 Enregistrement des échantillons et désorption de terrain des échantillons	10
7.10 Transport	10
7.11 Blancs	10
8 Mode opératoire	11
8.1 Précautions de sécurité	11
8.2 Nettoyage de la verrerie	11
8.3 Dérivatisation des échantillons prélevés par impacteur avant analyse par CLHP	11
8.4 Dérivatisation des échantillons prélevés sur filtre avant analyse par CLHP	11
8.5 Conditions de CLHP	11
8.6 Dosage des isocyanates atmosphériques monomères (détection UV)	12
8.7 Identification des isocyanates polymères: rapport de réponse EC/UV	12
8.8 Confirmation de l'identification des isocyanates polymères (prépolymères)	14
8.9 Quantification des isocyanates polymères atmosphériques (détection EC)	14
8.10 Efficacité de l'échantillonnage	15
9 Calculs	15
10 Interférences	15
11 Incertitude de mesure	16
11.1 Introduction	16
11.2 Évaluation des caractéristiques de performance de la méthode — Considérations relatives aux prélèvements (approche détaillée de l'ISO/CEI Guide 98:1995)	17
11.3 Évaluation des caractéristiques de performance de la méthode — Autres considérations (approche détaillée de l'ISO/CEI Guide 98:1995)	19
11.4 Masse du composé dans le blanc de terrain	23
11.5 Contributions à l'incertitude interlaboratoires	23
11.6 Incertitude composée	23
11.7 Incertitude élargie	24
12 Stabilité	24

13	Rapport d'essai	24
14	Contrôle qualité	24
	Annexe A (informative) Détermination de l'efficacité de l'échantillonnage.....	25
	Annexe B (informative) Données utilisées pour les estimations d'incertitude	26
	Annexe C (informative) Incertitudes composées pour différents types d'isocyanates	28
	Annexe D (informative) Exemples de chromatogrammes	30
	Bibliographie	36

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 16702:2007](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-f67b-4df1-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-f67b-4df1-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 16702 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*, sous-comité SC 2, *Atmosphères des lieux de travail*. (standards.iteh.ai)

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 16702:2001), qui a fait l'objet d'une révision technique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-f67b-4df1-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007>

Introduction

Les isocyanates (molécules contenant le groupement fonctionnel NCO) sont des molécules fortement réactives couramment utilisées dans l'industrie pour produire des peintures, des mousses de polyuréthane, des matières plastiques et des adhésifs. Ils constituent des allergènes respiratoires reconnus à l'origine de la majorité des asthmes professionnels induits par des agents chimiques. L'exposition aux isocyanates peut se produire par inhalation et éventuellement par contact. L'Australie, l'Irlande et le Royaume-Uni ont fixé une limite d'exposition professionnelle à long terme (valeur moyenne pondérée sur une durée de 8 h) égale à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [groupements isocyanates (NCO) totaux] ainsi qu'une limite à court terme (15 min) de $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'air des lieux de travail. La Finlande a également fixé une limite à court terme (15 min) de $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tandis que la Suède a fixé une limite d'exposition professionnelle à long terme (valeur moyenne pondérée sur une durée de 8 h) égale à 5 ppb¹⁾ [groupements isocyanates (NCO) totaux] et une limite à court terme (15 min) de 10 ppb pour l'air des lieux de travail. Ces limites s'appliquent à l'ensemble des isocyanates, c'est-à-dire aux isocyanates monomères et à tous leurs polymères (également appelés oligomères, poly-isocyanates, oligo-isocyanates ou prépolymères).

Le prélèvement et l'analyse des isocyanates atmosphériques ne sont pas faciles. Les isocyanates se présentent sous diverses formes chimiques: monomères, oligomères, polymères de plus grande taille et de structure plus complexe et combinaisons de toutes ces formes. Les oligomères et polymères d'isocyanates sont couramment utilisés dans l'industrie car ils sont moins volatils que les monomères et, de ce fait, le danger associé à la présence de vapeur s'en trouve réduit. Les isocyanates apparaissent sous différentes formes physiques telles que vapeurs, aérosols et liquides. Une méthode de prélèvement adaptée à une forme physique de groupement isocyanate ne l'est pas nécessairement pour une autre. L'air des lieux de travail contient également d'autres substances (vapeur d'eau, poussières, amines et alcools, par exemple) dont la concentration varie selon le produit et le procédé de fabrication utilisé et qui peuvent créer des interférences lors de l'analyse par chromatographie en phase liquide (CPL). Il n'existe aucun étalon de polymères d'isocyanates et, malgré tout, ces espèces doivent être quantifiées de manière à obtenir un résultat d'isocyanates totaux.

Étant donné la nature réactive des groupements isocyanates, l'analyse sur les lieux de travail consiste généralement à piéger les isocyanates à l'aide d'un réactif spécifique afin d'obtenir un dérivé stable. La méthode de la présente Norme internationale est basée sur la méthode de dosage des isocyanates du Royaume-Uni, MDHS25/3¹⁾.

Cette méthode piège les isocyanates à l'aide de la 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MP), pour former le dérivé uréide stable qui est ensuite analysé par CPL avec détection électrochimique (EC) et ultraviolette/visible (UV/vis). Les isocyanates pour lesquels il existe une référence ou une méthode de préparation peuvent être quantifiés à l'aide d'un détecteur UV/vis. Le détecteur UV/vis a l'avantage d'être plus stable que le détecteur EC. Cependant, pour la majorité des polymères d'isocyanates utilisés dans l'industrie, il n'existe aucun étalon et ces composés sont quantifiés à l'aide d'un détecteur EC qui oxyde le groupement méthoxy présent sur le réactif de dérivation MP. Comme ce groupement est commun à tous les isocyanates dérivés par la MP, les espèces polymères peuvent être étalonnées en utilisant le monomère d'isocyanate correspondant.

Le mode opératoire de prélèvement sur les lieux de travail dépend de la forme physique des isocyanates. Les filtres se sont avérés efficaces pour prélever les vapeurs tandis qu'une combinaison impacteur/filtre est recommandée pour prélever les aérosols. Cette dernière méthode s'est révélée adaptée pour les composés mono- et diisocyanates les plus courants, c'est-à-dire le méthylène bis(phényle isocyanate) (MDI), le phénylisocyanate (PI), le 2,6-diisocyanate de toluène et le 2,4-diisocyanate de toluène (TDI), le 1,6-hexaméthylène de diisocyanate (HDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI), le diisocyanate de naphthylène (NDI), le méthylène bis(cyclohexylisocyanate) (MDI hydrogéné) et l'isocyanate de butyle, ainsi que les polymères d'isocyanates issus de ces monomères.

1) Partie par milliard (mille millions) («billion» = «milliard» en anglais).

Qualité de l'air des lieux de travail — Dosage des groupements isocyanates organiques totaux dans l'air par dérivatisation avec la 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine et par chromatographie en phase liquide

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale donne des lignes directrices sur l'échantillonnage et l'analyse des isocyanates organiques (NCO) présents dans l'air des lieux de travail.

Elle est applicable à une large gamme de composés organiques contenant des groupements fonctionnels isocyanates, y compris les monomères et les prépolymères d'isocyanates. Les monomères aromatiques incluent, par exemple, le diisocyanate de toluène (TDI) (le 2,4- et le 2,6-diisocyanatotoluène), le diisocyanate de naphthylène (NDI) (1,5-diisocyanatonaphtalène) et le méthylène bis(4-phényle isocyanate) [(MDI) [systématiquement nommé di-(4-isocyanatophényl)méthane]. Les monomères aliphatiques incluent, par exemple, le diisocyanate d'isophorone (IPDI), systématiquement nommé 1-isocyanato-3-isocyanatométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexane), le méthylène bis(cyclohexylisocyanate) (MDI hydrogéné, HMDI) et le 1,6-hexaméthylène diisocyanate (HDI) (aussi connu comme 1,6-hexaméthylènediisocyanate). Les monomères contenant un seul groupement isocyanate (isocyanate de méthyle, isocyanate d'éthyle, isocyanate de phényle, isocyanate d'hexyle, par exemple) sont produits pendant la décomposition thermique des polyuréthanes, c'est-à-dire pendant le collage à la flamme et la découpe au laser. Les polymères d'isocyanates, également appelés polyisocyanates, les homopolymères, les oligomères ou les prépolymères sont dérivés des monomères de diisocyanates par autocondensation ou par réaction avec des polyols. Les diisocyanates polymères sont largement utilisés dans les polyuréthanes, les peintures, les revêtements et les adhésifs.

La présente Norme internationale est applicable au mesurage de tout produit contenant des groupements isocyanates libres. Elle a initialement été élaborée pour les composés MDI, HDI et TDI les plus couramment utilisés, ainsi que pour leurs oligomères et polymères^[1]. Elle a également été utilisée pour les composés IPDI, HMDI et NDI et leurs oligomères et leurs polymères. Au Royaume-Uni, la valeur limite d'exposition pour les isocyanates impose de mesurer les groupements isocyanates totaux (c'est-à-dire les diisocyanates monomères, les diisocyanates oligomères, les prépolymères et les polymères et les monoisocyanates). Étant donné la grande diversité de structure et de masses moléculaires des isocyanates, il sera nécessaire de faire varier les conditions chromatographiques en fonction du type d'isocyanates à doser. Si la présence simultanée d'isocyanates et d'amines est soupçonnée, il peut être plus approprié de recourir à une norme qui permet de doser simultanément les deux types de substances^[2]. Cette méthode a également été modifiée pour permettre de doser les monoisocyanates produits pendant une décomposition thermique^[3], d'utiliser la détection par spectrométrie de masse^[4] et d'autres équipement de prélèvement, par exemple des filtres de 37 mm et d'autres cassettes de filtres, mais ces modifications ne sont pas couvertes par la présente Norme internationale. Si une version modifiée de cette méthode est utilisée, il est de la responsabilité de l'utilisateur de démontrer que les modifications sont valides.

La présente méthode est utilisée pour déterminer les concentrations moyennes d'isocyanates organiques dans l'atmosphère des lieux de travail sur une durée de prélèvement déterminée. Elle est applicable à des durées de prélèvement comprises entre 0,5 min et 8 h. La méthode a été élaborée pour des prélèvements individuels mais elle peut également servir pour des mesures à points fixes, sous réserve de modifications appropriées.

NOTE Les prélèvements atmosphériques ont généralement pour but de déterminer l'exposition des travailleurs et, de ce fait, les modes opératoires décrits dans la présente méthode sont destinés à la mise en œuvre de prélèvements

effectués dans la zone respiratoire des personnes. Cette méthode peut être utilisée pour la mesure du niveau d'ambiance (poste fixe) ou pour des mesures à point fixe. En raison des effets aérodynamiques, il convient néanmoins de tenir compte du fait que les dispositifs de prélèvement conçus pour le prélèvement individuel ne présentent pas nécessairement les mêmes caractéristiques de collecte lorsqu'ils sont utilisés à d'autres fins.

La présente méthode est applicable au mesurage des isocyanates organiques atmosphériques pour une plage de concentrations variant approximativement de 0,1 µg/m³ à 140 µg/m³ pour un volume de prélèvement de 15 l. Les limites de détection qualitative et quantitative des isocyanates, fixées à trois et 10 fois l'écart-type de six déterminations à blanc, se situent habituellement autour de 0,001 µg et 0,004 µg d'isocyanate par échantillon respectivement (détection EC). Ces valeurs correspondent respectivement à des limites de détection qualitative et quantitative de 0,07 µg/m³ et 0,3 µg/m³ pour un échantillon d'air de 15 l.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence (y compris les éventuels amendements) s'applique.

ISO 5725-2, *Exactitude (justesse et fidélité) des résultats et méthodes de mesure — Partie 2: Méthode de base pour la détermination de la répétabilité et de la reproductibilité d'une méthode de mesure normalisée*

EN 1232, *Air des lieux de travail — Pompes pour l'échantillonnage individuel des agents chimiques — Exigences et méthodes d'essai*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

[ISO 16702:2007](#)

3.1 Espèces chimiques d'isocyanates

3.1.1

isocyanate

un composé chimique possédant un ou plusieurs groupements fonctionnels isocyanates (azote carbone oxygène)

3.1.2

monomère

un composé chimique s'associant à un autre composé identique pour former des dimères, des trimères, des oligomères ou des polymères

EXEMPLE Les catégories de monomères d'isocyanates incluent: des monoisocyanates, contenant un seul groupement fonctionnel isocyanate, l'isocyanate de méthyle, par exemple; des diisocyanates, le diisocyanate de 4,4'-diphénylméthane (MDI), par exemple; et des triisocyanates, le triisocyanate de 4,4',4"-triphénylméthane, par exemple.

3.1.3

diisocyanate

un composé chimique possédant deux groupements fonctionnels isocyanates

3.1.4

oligomère

un composé de masse moléculaire relativement faible, possédant de multiples groupements fonctionnels isocyanates, obtenu par combinaison d'isocyanates monomères

3.1.5

polyisocyanate

oligo-isocyanate

un composé isocyanate possédant de multiples groupements fonctionnels isocyanates

3.1.6**prépolymères**

composés ayant généralement une terminaison isocyanate, issus de la réaction entre un diisocyanate ou un polyisocyanate et un polyol à terminaison hydroxyle présentant un déficit stœchiométrique; ces composés intermédiaires réagissent ensuite pour former des polyuréthanes ou des composés analogues

3.2 Définitions analytiques**3.2.1****concentration moyenne pondérée dans le temps**

concentration moyenne d'un agent chimique dans l'atmosphère, calculée sur une période de référence

3.2.2**blanc**

échantillon soumis au même mode opératoire que les échantillons de terrain, à l'exception de l'échantillonnage lui-même, c'est-à-dire que le blanc est placé dans un dispositif de prélèvement, transporté jusqu'au site d'analyse, soumis à dérivation en même temps que les échantillons de terrain, puis analysé avec ces derniers.

3.3 Définitions statistiques**3.3.1****incertitude**

(de mesure) paramètre associé au résultat d'un mesurage qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande

[ISO/CEI Guide 98:1995^[5], 2.2.3] (standards.iteh.ai)

NOTE 1 Le paramètre peut être, par exemple, un écart-type (ou un multiple de celui-ci) ou la largeur d'un intervalle de confiance déterminé.

NOTE 2 L'incertitude de mesure comprend, en général, plusieurs composantes. Certaines peuvent être évaluées à partir de la distribution statistique des résultats de séries de mesurages et peuvent être caractérisées par des écarts-types expérimentaux. Les autres composantes, qui peuvent aussi être caractérisées par des écarts-types, sont évaluées à partir de lois de probabilité admises à partir de l'expérience acquise ou d'autres informations. Ces méthodes d'évaluation de l'incertitude sont souvent dites de type A et B, respectivement.

4 Principe

Dans cette méthode, le dispositif de prélèvement est sélectionné en fonction de la forme physique des isocyanates à prélever. Pour les isocyanates sous forme d'aérosol, un impacteur en verre contenant une solution de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MP) suivi d'un filtre imprégné du réactif MP est utilisé. Pour les isocyanates sous forme de vapeur, un filtre imprégné de MP peut être utilisé uniquement.

Un volume d'air connu est pompé à travers un impacteur en verre contenant la solution de 1-2-méthoxyphényl)pipérazine (MP) suivi d'un filtre imprégné de ce réactif (pour les isocyanates sous forme d'aérosol), ou sur un filtre imprégné de ce réactif (isocyanates en phase vapeur). Tous les isocyanates organiques présents réagiront pour former des dérivés uréides non volatils. La solution obtenue est ensuite concentrée et analysée par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) avec détection ultraviolette/visible (UV) et détection électrochimique (EC). Les pics des dérivés d'isocyanates sont identifiés sur la base de leurs réponses EC et UV, ainsi que par un détecteur à barrette de diodes (bibliothèque de spectres DAD), par spectrométrie de masse (si disponible) et par comparaison avec un produit massif dérivé^[6]. Pour les isocyanates pour lesquels un dérivé MP étalon est disponible, par exemple isomères HDI, MDI et TDI, le dosage quantitatif peut être réalisé par détection UV. Si aucun étalon approprié n'est disponible (oligomères, prépolymères et polymères d'isocyanates), le dosage quantitatif s'effectue par détection EC, par comparaison avec le monomère étalon de l'isocyanate recherché. La concentration totale d'isocyanates dans l'air est calculée en effectuant la somme de tous les pics des dérivés des isocyanates.

5 Réactifs et matériaux

Pendant l'analyse, utiliser exclusivement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau distillée ou de pureté équivalente.

5.1 Réactif MP [1-(2-méthoxyphényl)pipérazine]

Ce réactif, présentant une pureté appropriée (> 98 % par masse), est disponible dans le commerce.

5.2 Solvant du réactif

Il convient que le solvant du réactif, généralement le toluène, soit de qualité chromatographique. Il doit être exempt de composants qui co-éluent avec les substances analysées. Avant d'utiliser le solvant pour la préparation de filtres imprégnés ou pour la préparation d'étalons de monomère, il est conseillé de le déshydrater avec du chlorure de calcium ou du sulfate de magnésium anhydre. Cette étape peut être omise pour la préparation de la solution absorbante car celle-ci absorbera l'humidité atmosphérique lors du prélèvement.

5.3 Solutions réactives

5.3.1 Solution absorbante

Peser avec précision environ 50 mg de MP et les transvaser dans une fiole jaugée sèche de 100 ml. Dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge avec le solvant du réactif et homogénéiser. Diluer 10 ml de cette solution mère à 100 ml avec du solvant de réactif dans une deuxième fiole jaugée afin d'obtenir une solution absorbante à 260 µM.

5.3.2 Préparation de la solution d'imprégnation des filtres (solution A)

Peser avec précision environ 0,25 g de MP et les transvaser dans une fiole jaugée de 25 ml. Compléter jusqu'au trait de jauge avec du solvant de réactif anhydre et agiter pour homogénéiser.

5.3.3 Stabilité des solutions réactives

Préparer des solutions fraîches toutes les semaines.

5.4 Étalons

5.4.1 Préparation des dérivés monomères

Ajouter 0,1 g de l'isocyanate approprié (~1 mmole pour les diisocyanates courants tels que HDI, TDI et MDI) à 0,6 g (~3 mmoles) de MP dissous dans du toluène anhydre (10 ml) et laisser reposer pendant 1 h. Un précipité d'urée cristallisée de couleur blanche apparaît. Le recueillir sur un papier filtre (Whatman No 12) par exemple) puis le laver plusieurs fois avec du toluène anhydre afin d'enlever le réactif en excès. Recristalliser l'urée avec le toluène en la chauffant à environ 60 °C et en ajoutant lentement du méthanol afin de dissoudre l'urée. Laisser refroidir et filtrer les cristaux obtenus en les lavant avec du toluène froid et anhydre. Sécher le solide à l'air. Les dérivés uréides des monoisocyanates et de la plupart des diisocyanates sont peu solubles dans le toluène mais facilement solubles dans le méthanol ou l'acétonitrile.

2) C'est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

5.4.2 Mode opératoire différent pour les dérivés isocyanate les moins solubles

Le MDI et le HMDI sont relativement insolubles dans le toluène et la méthode de préparation alternative décrite ci-après peut être plus adaptée pour ces composés. Ajouter lentement une solution de 0,25 g d'isocyanate recherché (~2 mmoles NCO pour MDI et HMDI) dissous dans 25 ml de dichlorométhane à une solution de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (1 g, ~5 mmoles) dans 50 ml de dichlorométhane. Une suspension blanche se forme. Verser celle-ci goutte à goutte dans un bécher contenant 500 ml d'hexane en agitant. Filtrer le précipité obtenu et le dissoudre à nouveau dans un volume minimal de dichlorométhane. Ajouter de l'hexane afin de réprecipiter le solide, puis filtrer et laver avec de l'hexane. Sécher le dérivé uréide à l'air.

NOTE Cette seconde méthode peut également être utilisée pour les oligomères, les polymères et les prépolymères d'isocyanates.

5.4.3 Préparation des solutions étalons des dérivées monomères d'isocyanates recristallisés

5.4.3.1 Peser une masse connue de dérivé uréide, la placer dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'acétonitrile ou du méthanol. Prélever des aliquotes de cette solution et les diluer volumétriquement dans de l'acétonitrile ou dans la phase mobile de CLHP, afin d'obtenir une série de solutions étalons dont la gamme de concentrations de NCO est comprise entre 0,01 µg/ml et 1,0 µg/ml.

5.4.3.2 Préparer d'autres solutions étalons si la gamme de concentrations des échantillons dépasse celle des étalons.

5.4.3.3 La concentration d'isocyanates dans l'étalon, ρ_{NCO} , en microgrammes par millilitre, est donnée par l'Équation (1):

$$\rho_{\text{NCO}} = \frac{\rho_{\text{U}} M_{\text{NCO}}^n}{M_{\text{U}}} \quad (1)$$

où

- ρ_{U} est la concentration du dérivé uréide dans l'étalon, en microgrammes par millilitre;
- M_{NCO} est la masse moléculaire relative de NCO;
- n est le nombre de groupements d'isocyanates par molécule;
- M_{U} est la masse moléculaire relative du dérivé uréide.

5.5 Stabilité des uréides d'isocyanates et de leurs solutions

Les solutions mères de dérivés monomères d'isocyanates sont stables pendant ~6 mois lorsqu'elles sont conservées dans un congélateur^[7]. Un mélange de 2,4-TDI et de 2,6-TDI sur filtres et dans la solution de toluène s'est révélé stable jusqu'à 90 jours (taux de récupération: 73 % (filtres) et 81 % (solution de toluène), respectivement)^[8]. Le MDI sur filtres s'est avéré stable pendant au moins 6 mois [données du projet HSE Workplace Analysis Scheme for Proficiency (WASP)^[1]]. Un prépolymère d'isocyanate [Desmodur N 3390³⁾] sur filtres MP est apparu stable pendant 27 jours (taux de récupération moyen de 91 % ± 11 %, ajouts dosés à 3 niveaux: 0,1 µg, 1 µg et 2 µg/filtre)^[9].

3) C'est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

5.6 Phase mobile pour la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP)

La composition exacte de la phase mobile utilisée dépend du type d'isocyanates analysés. Plus la phase mobile contient d'acétonitrile, plus la vitesse d'éluion des pics sera grande. Une phase mobile «lente» peut être utilisée pour les diisocyanates monomères et les dérivés MP de monoisocyanates. Pour les dérivés MP d'isocyanates polymères, une phase mobile «rapide» convient mieux. Veiller à éluer la totalité des dérivés MP polymères et à ne pas perdre d'espèces monomères avec le pic du réactif MP acétylé au début du chromatogramme.

5.6.1 Préparation de la phase mobile «lente»

Une phase mobile «lente», adaptée pour doser les diisocyanates monomères et les monoisocyanates, est préparée comme suit. Dissoudre 5 g d'acétate de sodium anhydre dans 1 l d'eau. Ajuster le pH de cette solution à 6,0 avec de l'acide acétique glacial. Ajouter 550 ml de cette solution à de l'acétonitrile (450 ml) et dégazer cette solution par filtration sous vide ou barbotage à l'aide d'un courant d'hélium afin d'obtenir une solution tampon, mélange par volume de 45 % d'acétonitrile et 55 % d'acétate de sodium.

5.6.2 Préparation de la phase mobile «rapide»

Une phase mobile «rapide», adaptée pour doser les diisocyanates polymères, est préparée comme suit. Dissoudre 5 g d'acétate de sodium anhydre dans 1 l d'eau. Ajuster le pH de cette solution à 6,0 avec de l'acide acétique glacial. Ajouter 400 ml de cette solution à de l'acétonitrile (600 ml) et dégazer cette solution par filtration sous vide ou barbotage à l'aide d'un courant d'hélium afin d'obtenir une solution tampon, mélange par volume de 60 % d'acétonitrile et 40 % d'acétate de sodium.

5.7 Atmosphère étalon

Préparer une atmosphère de concentration connue en substance(s) à analyser dans l'air, en utilisant une méthode reconnue. Les méthodes décrites dans l'ISO 6145 (toutes les parties) peuvent être appliquées. Confirmer la concentration de l'atmosphère générée par une méthode indépendante.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/59d81749-167b-4d11-8b96-2bafbe999ce2/iso-16702-2007>

6 Appareillage

Avant le prélèvement et l'analyse, nettoyer toute la verrerie, y compris les impacteurs (8.2).

Appareillage ordinaire de laboratoire et, en particulier, ce qui suit.

6.1 Dispositif de prélèvement

Le choix du dispositif de prélèvement utilisé dépend de la forme sous laquelle l'isocyanate est présent. Pour les isocyanates en phase vapeur, le prélèvement peut être réalisé en utilisant seulement un filtre imprégné. Pour les mélanges de particules atmosphériques et de vapeurs, il est recommandé d'utiliser un impacteur suivi d'un filtre imprégné. Le détail des différents modes opératoires de prélèvement est donné ci-après.

6.2 Filtre

Les filtres de 25 mm de diamètre sont adaptés au dispositif de prélèvement sélectionné. Il convient de choisir un type de filtre ayant une capacité de piégeage au moins égale à 95 % et adapté au prélèvement d'échantillons d'isocyanates stabilisés. Les filtres en fibre de verre [GF/A⁴] imprégnés de MP se sont révélés adaptés.

4) C'est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

6.3 Support de filtre

Les détails concernant les têtes de prélèvement appropriées sont indiqués dans la méthode MDHS 14/3^[10]. Une tête «Institute of Occupational Medicine» de 25 mm à cassette en acier inoxydable est recommandée pour les échantillons sur filtre. Lorsqu'une combinaison impacteur/filtre est utilisée pour prélever des aérosols, il s'est avéré plus commode d'utiliser le support de filtre «Swinnex»⁵⁾ de 25 mm.

6.4 Impacteur miniature

De nombreux barboteurs et impacteurs de conceptions différentes sont disponibles^{[11],[12]}. Un impacteur miniature est constitué d'un récepteur gradué et d'un tube d'alimentation effilé.

NOTE Des impacteurs «antidébordement» sont disponibles dans le commerce.

6.5 Pompe de prélèvement

La pompe doit satisfaire aux exigences de l'EN 1232 ou équivalent. Il convient que la pompe de prélèvement respecte les réglementations locales en matière de sécurité.

6.6 Tubes de raccordement

Tubes appropriés en matière plastique, en caoutchouc ou en un autre matériau approprié, d'environ 900 mm de longueur, de diamètre approprié afin d'assurer l'étanchéité de la fixation à la fois sur la pompe et sur le dispositif de prélèvement (tube ou porte-tube). Utiliser des tubes relarguant le moins possible de contaminants (tels que des tubes en fluoroélastomère ou similaire). Il est recommandé de choisir un tube adapté en amont du premier élément collecteur (filtre ou impacteur) car des pertes d'échantillon peuvent se produire.

6.7 Débitmètre

Débitmètre portatif offrant une précision suffisante pour mesurer le débit volumétrique à $\pm 5\%$ et étalonné par rapport à un étalon primaire^[10]. Les débitmètres incorporés dans les pompes de prélèvement ne sont pas adaptés pour mesurer le débit avec précision. Ils peuvent cependant être utiles pour surveiller les performances des dispositifs de prélèvement, à condition d'offrir une sensibilité suffisante.

6.8 Équipement de filtration

Filtre résistant aux solvants, ayant une taille de pores $< 0,5\ \mu\text{m}$ pour la filtration des solvants pour CPL. Filtres sans seringue ou filtres avec seringue $< 0,5\ \mu\text{m}$ pour la filtration des échantillons désorbés avant l'analyse par CPL.

6.9 Équipement auxiliaire

Ceintures ou harnais permettant de fixer facilement la pompe de prélèvement, à moins que celle-ci ne soit suffisamment petite pour tenir dans la poche de l'opérateur.

Pinces à bouts plats permettant de manipuler les filtres.

Support de protection pour l'impacteur.

Piège à charbon pour protéger les pompes de prélèvement contre les vapeurs de toluène (en cas d'utilisation de pompes en matière plastique).

5) C'est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.