
**Atmosphères des lieux de travail —
Lignes directrices pour la sélection
des méthodes analytiques
d'échantillonnage et d'analyse des
isocyanates dans l'air**

*Workplace atmospheres — Guidelines for selecting analytical
methods for sampling and analysing isocyanates in air*
(standards.iteh.ai)

[ISO/TR 17737:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58589548-3a7b-4d9a-8e54-eab626001584/iso-tr-17737-2012)

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58589548-3a7b-4d9a-8e54-
eab626001584/iso-tr-17737-2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58589548-3a7b-4d9a-8e54-eab626001584/iso-tr-17737-2012)



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TR 17737:2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58589548-3a7b-4d9a-8e54-eab626001584/iso-tr-17737-2012)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58589548-3a7b-4d9a-8e54-eab626001584/iso-tr-17737-2012>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2012

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au 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

Version française parue en 2013

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Isocyanates	1
3 Où trouve-t-on des isocyanates en milieu industriel?	2
4 Isocyanates dans l'atmosphère	3
5 Méthodes d'échantillonnage alternatives	3
5.1 Généralités.....	3
5.2 Filtres imprégnés.....	4
5.3 Impacteur (et filtre).....	4
5.4 Tubes à adsorption.....	4
5.5 Tube à imprégnation.....	4
5.6 Échantillonnage par diffusion.....	5
6 Appareils à lecture directe	5
7 Brèves descriptions de cinq méthodes proposées et/ou adoptées pour le dosage des isocyanates dans l'atmosphère	5
7.1 Méthode par réaction avec la DBA.....	6
7.2 Méthode à filtres doubles.....	6
7.3 Méthode par réaction avec la MAP.....	6
7.4 Méthode par réaction avec la MP.....	6
7.5 Méthode par réaction avec la PP.....	6
8 Analyse	8
9 Interférences	8
10 Autres considérations concernant l'échantillonnage et les analyses	8
11 Autres considérations	9
Bibliographie	10

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.

Exceptionnellement, lorsqu'un comité technique a réuni des données de nature différente de celles qui sont normalement publiées comme Normes internationales (ceci pouvant comprendre des informations sur l'état de la technique par exemple), il peut décider, à la majorité simple de ses membres, de publier un Rapport technique. Les Rapports techniques sont de nature purement informative et ne doivent pas nécessairement être révisés avant que les données fournies ne soient plus jugées valables ou utiles.

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/TR 17737 a été élaboré par le comité technique ISO/TC 146, *Qualité de l'air*, sous-comité SC 2, *Atmosphères des lieux de travail*.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/58589548-3a7b-4d9a-8c54-cb126091582e/iso-tr-17737-2012>

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO/TR 17737:2007), qui a fait l'objet d'une révision technique.

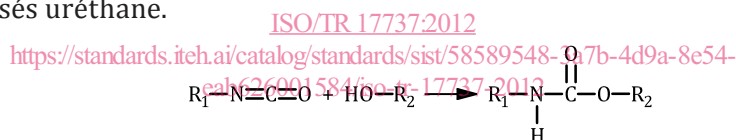
Atmosphères des lieux de travail — Lignes directrices pour la sélection des méthodes analytiques d'échantillonnage et d'analyse des isocyanates dans l'air

1 Domaine d'application

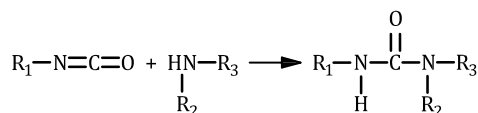
Le présent Rapport technique fournit aux hygiénistes industriels, aux employeurs et aux opérateurs une vue d'ensemble des isocyanates, de leur utilisation en milieu industriel, des méthodes de mesure, ainsi que des recommandations pour sélectionner la stratégie d'échantillonnage appropriée. Le présent document ne pouvant couvrir tous les aspects de ce sujet de manière détaillée, il aborde les questions problématiques, afin d'attirer l'attention de l'hygiéniste industriel, de l'employeur ou de l'opérateur impliqué dans l'utilisation d'isocyanates sur l'importance de l'échantillonnage et sur les points essentiels dont il faut tenir compte lors du choix d'une stratégie d'échantillonnage pour le lieu de travail concerné. Il a également pour but de les encourager à rechercher des informations complémentaires sur le ou les points qui posent problème.

2 Isocyanates

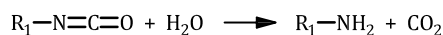
Les isocyanates sont des composés chimiques contenant au moins un groupement fonctionnel $-N=C=O$, associé à une molécule aromatique ou aliphatique. Les composés contenant des groupements nucléophiles à hydrogène actif réagissent facilement avec les isocyanates, par exemple la réaction avec des amines primaires et secondaires pour former des uréides et la réaction avec des alcools et des phénols pour former des composés uréthane.



a) Réaction avec un alcool pour former un composé uréthane



b) Réaction avec une amine pour former un uréide



c) Réaction avec une molécule d'eau pour former l'amine correspondante

Figure 1 — Réactions des isocyanates

L'exposition aux isocyanates peut provoquer des troubles respiratoires et une sensibilisation de la peau. Elle compte parmi les principales causes d'asthme professionnel. En conséquence, les isocyanates font partie des composés chimiques pour lesquels les plus basses valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) ont été définies (le niveau d'exposition maximum recommandé pour éviter raisonnablement le risque de développer une maladie ou des lésions). Leur présence doit faire l'objet d'une surveillance dans diverses situations d'exposition.

3 Où trouve-t-on des isocyanates en milieu industriel?

Les isocyanates contenant au moins deux fonctions (groupements $-N=C=O$) sont utilisés dans la production des polyuréthanes (PUR). Les isocyanates les plus couramment utilisés dans la production de mousses de polyuréthane souples et rigides sont les isocyanates aromatiques 4,4'-diisocyanate de diphénylméthane (MDI) et le diisocyanate de toluylène (TDI). Les deux principaux isocyanates aliphatiques, qui sont essentiellement utilisés pour la fabrication des revêtements et des élastomères, sont l'hexaméthylène diisocyanate (HDI) et le diisocyanate d'isophorone (IPDI).

Dans l'industrie, on utilise principalement des produits techniques contenant des isocyanates. Dans la plupart des cas, ces produits sont constitués de différents isomères monomériques et d'oligoisocyanates dont les fonctionnalités diffèrent. Ils sont souvent désignés comme des polyisocyanates du monomère de diisocyanate. Les produits contenant du TDI les plus fréquemment utilisés sont composés de deux isomères, le 2,4- et le 2,6-TDI. Les produits techniques contenant du MDI, souvent désignés en tant que polymères de MDI (pMDI), sont des mélanges isomères de monomères de MDI et de polyisocyanates de masse moléculaire supérieure. Les produits techniques contenant du HDI utilisés dans les applications telles que la peinture par pulvérisation contiennent généralement moins de 1 % de monomère de HDI, les principaux composants étant l'isocyanurate de HDI et/ou le biuret de HDI et les oligomères de ces composants. Un autre moyen de produire des polyisocyanates consiste à faire réagir des alcools bi- ou polyfonctionnels avec des molécules d'isocyanate en excès, pour obtenir des mélanges de prépolymères d'isocyanates. Les prépolymères non seulement améliorent les manipulations chimiques, mais réduisent également le risque d'exposition à l'isocyanate sous forme de vapeur en limitant le nombre de monomères dans le produit.

Le [Tableau 1](#) fournit des exemples de lieux de travail dans lesquels des isocyanates sont intentionnellement utilisés comme faisant partie du procédé industriel, ainsi que d'autres lieux de travail dans lesquels les isocyanates pourraient être produits de manière involontaire au cours d'un procédé ou d'une opération. Certains des procédés utilisent une manipulation «à froid», où aucune chaleur extérieure n'est nécessaire pour effectuer la tâche. D'autres procédés sont appelés procédés de manipulation «à chaud». Ils requièrent l'apport de chaleur extérieure pour effectuer la tâche, ou la production de chaleur fait partie intégrante du procédé ou de l'opération.

Tableau 1 — Exemples d'activités/secteurs industriels caractérisé(e)s par l'emploi/la production d'isocyanates

Activité/industrie	Manipulation «à froid»	Manipulation «à chaud»
Industries automobile, navale, aéronautique et ferroviaire	Mise en peinture, remplissage fluide, ferrage, assemblage de pare-brise, collage, fabrication de matériaux composites, assemblage des garnitures de toit, traitement acoustique des panneaux, doublures de caisse	Découpe, soudure, meulage, dépose de pare-brise, dépose de joint de soubassement
Bâtiment	Ferrage, collage, peinture, calfeutrage, revêtements de sol et murs, isolation et toiture	Manipulation de laine minérale, soudure de revêtements de sol, soudure de tuyaux en cuivre, décapage de la peinture, isolation de tuyaux
Habillement et industrie des loisirs	Fabrication de tissus, chaussures, terrains de sport et équipements en PUR	Laminage à la flamme
Électricité et électronique	Emballage, collage, moulage	Soudage des circuits imprimés, connexion des fibres optiques et des câbles vernis, isolation des câbles, chauffage des bakélites ^{TM a}
Industrie de la peinture	Fabrication, peinture industrielle et automobile	Décapage à chaud des peintures et vernis
Fonderie	Fabrication de noyaux durcis en boîte froide	Fabrication selon le procédé boîte chaude, noyaux de moules et sable de moulage
Industrie graphique	Fabrication des encres d'impression, laminage	Cuisson, laminage

^a Bakélite est l'appellation commerciale d'un produit disponible sur le marché.

Tableau 1 (suite)

Activité/industrie	Manipulation «à froid»	Manipulation «à chaud»
Produits alimentaires	Emballages alimentaires	Réparation de convoyeurs, thermoscellage de matériaux d'emballage
Industrie des matières plastiques	Fabrication de mousse, raccords pour l'industrie automobile	Découpe au fil chaud
Creusement de tunnels et exploitation minière	Travaux de scellement, étaielement des roches	Auto-inflammation possible
Bois et ameublement	Fabrication de panneaux en bois composite, utilisation d'adhésifs, vernis, capitonnage de meubles, peinture	Pressage, découpe et détournage, décapage des peintures et vernis au pistolet à air chaud
Ingénierie	Collage, fabrication d'élastomères, peinture, isolation, fixateurs	Réparation et décapage à chaud des matériaux en polyuréthane
Industrie des appareils électroménagers blancs	Fabrication de réfrigérateurs et de congélateurs (isolation en PUR), peinture	Isolation à la laine minérale, contrôles d'assurance qualité, réparations
Soins médicaux	Pansements, moulages, amalgames, équipements	
Lutte contre l'incendie		Laine minérale, polyuréthane dans les meubles et les raccords intérieurs

^a Bakélite est l'appellation commerciale d'un produit disponible sur le marché.

4 Isocyanates dans l'atmosphère

Les isocyanates des atmosphères des lieux de travail peuvent être présents sous forme de gaz ou de particules. Leur répartition dépend des propriétés physiques de l'isocyanate en question et de la nature des tâches de travail à l'origine de la présence d'isocyanates dans l'atmosphère. À température ambiante, les monomères de TDI et de HDI possèdent des tensions de vapeur suffisantes pour conduire à des niveaux d'isocyanates dans l'atmosphère en phase gazeuse supérieurs aux VLEP, tandis que le MDI, les produits d'addition de HDI et les prépolymères possèdent des tensions de vapeur bien inférieures. À température ambiante, la proportion de phase gazeuse est donc inférieure aux VLEP. En cas de dispersion en aérosol, les concentrations atmosphériques peuvent être supérieures aux VLEP, même si les tensions de vapeur sont faibles. Les particules atmosphériques contenant des isocyanates peuvent également contenir des polyols et d'autres ingrédients de formulation qui peuvent réagir avec les isocyanates (aérosol réactif).

Les polyuréthanes commencent à se décomposer thermiquement à des températures supérieures à 150 °C-200 °C, ce qui peut provoquer l'émission de diisocyanates monomères, de monoisocyanates, d'aminoisocyanates et d'amines, à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. À l'instar des polyuréthanes, les résines à base d'urée peuvent également libérer des isocyanates lorsqu'elles sont chauffées; les fiches de données de sécurité des matériaux peuvent ne pas fournir d'informations suffisantes sur les composés qui peuvent se former lors de la décomposition thermique.

5 Méthodes d'échantillonnage alternatives

5.1 Généralités

De nombreuses précautions doivent être prises afin de s'assurer que les échantillons prélevés sont représentatifs. L'analyste et/ou l'hygiéniste industriel doit considérer l'état physique du ou des isocyanates qui sont susceptibles d'être présents dans l'atmosphère échantillonnée. Le ou les isocyanates peuvent notamment être présents sous forme de vapeur et/ou d'aérosol, ou l'isocyanate peut recouvrir une autre matière, par exemple des poussières de bois. Tous ces facteurs doivent être pris en compte lors du choix d'une méthode de surveillance des expositions sur le lieu de travail.

Les modes d'échantillonnage des composés en phase gazeuse ou en phase particulaire diffèrent. Les isocyanates en phase gazeuse sont parfois prélevés par diffusion moléculaire, comme décrit en 5.6 et à l'Article 6. L'air qui peut contenir des isocyanates sous forme d'aérosol, des particules recouvertes

d'isocyanates et/ou des isocyanates en phase vapeur est souvent prélevé à l'aide de filtres imprégnés de réactif (ou d'autres substrats imprégnés), utilisés soit seuls, soit en combinaison avec des impacteurs contenant des agents réactifs.

5.2 Filtres imprégnés

L'échantillonnage sur filtre mettant en œuvre un filtre imprégné d'un réactif de dérivation est couramment utilisé pour le prélèvement des isocyanates. Cette méthode permet d'échantillonner efficacement les isocyanates, qu'ils soient en phase gazeuse ou particulaire. Toutefois, dans certaines situations de prélèvement de particules, la dérivation par le réactif peut être incomplète en raison de la présence d'autres espèces réactives dans la particule. Dans ce cas, une extraction sur le site de prélèvement immédiatement après l'échantillonnage améliore la dérivation et réduit au minimum les problèmes de réactions interférentes. Si la composition physico-chimique de l'air échantillonné est inconnue, il convient que les échantillons soient prélevés à l'aide d'un impacteur contenant un agent de dérivation suivi d'un filtre (5.3). Les filtres imprégnés de réactif sont recommandés pour analyser les isocyanates en phase gazeuse.

5.3 Impacteur (et filtre)

Le prélèvement par un impacteur miniature typiquement utilisé dans le domaine de l'hygiène industrielle, contenant un agent de dérivation et un filtre imprégné de réactif [à l'exception de la di-*n*-butylamine (DBA)] placé en série, permet d'échantillonner les isocyanates en phases gazeuse et particulaire. Les performances de collecte des impacteurs sont médiocres pour les isocyanates présents sur des particules d'une taille < 2 µm. Ces derniers sont toutefois prélevés efficacement par le filtre. (Exemples de particules < 2 µm: aérosol de condensation formé par le refroidissement d'isocyanates en phase vapeur, aérosol formé par combustion/décomposition thermique et, dans une certaine mesure, aérosol de peinture.)

Dans les situations où la composition physico-chimique de l'atmosphère est inconnue, l'utilisation de la combinaison impacteur-filtre est l'approche la mieux appropriée pour garantir que la plus grande diversité d'espèces d'isocyanates est efficacement prélevée et dérivée. Si la nature de l'aérosol est connue et que la proportion de particules < 2 µm est négligeable, l'échantillonnage peut être effectué (de manière simplifiée) sans filtre placé en série. Les particules prélevées sont dissoutes et dérivées.

Le prélèvement par impacteur est une opération lourde et il existe un risque de casse et de perte de produit par renversement du dispositif. En outre, les solvants des impacteurs sont souvent volatils (par exemple le toluène), ce qui limite la durée de prélèvement et génère des vapeurs de solvant à proximité du dispositif de prélèvement. La combinaison impacteur-filtre est le dispositif de prélèvement recommandé pour l'échantillonnage d'un aérosol réactif.

5.4 Tubes à adsorption

Traditionnellement, on utilise un petit tube cylindrique en verre garni d'un support inerte, par exemple de la poudre de verre, de la laine de verre ou un matériau adsorbant, qui a été imprégné d'un agent de dérivation. Cette technique est principalement utilisée pour les isocyanates en phase vapeur. Les tubes à adsorption imprégnés requièrent un filtre imprégné de réactif placé en amont ou en aval du tube pour prélever à la fois les isocyanates en phase gazeuse et en phase particulaire. Pour assurer une dérivation efficace, le tube doit être extrait immédiatement après le prélèvement.

5.5 Tube à imprégnation

Un dispositif de prélèvement à imprégnation est constitué d'un tube cylindrique. À mesure que l'air passe dans le tube, les molécules gazeuses diffusent depuis le flux d'air vers les parois, où elles sont adsorbées ou réagissent avec un revêtement réactif. La majorité de la phase particulaire du flux d'air passe à travers le tube à imprégnation sans être retenue et est prélevée sur un filtre imprégné de réactif. Si le tube est garni d'un réactif de dérivation adéquat puis analysé, le dispositif de prélèvement peut être utilisé pour séparer les espèces en phase vapeur de la phase particulaire. Toutefois, les limites précédemment

décrites pour les filtres imprégnés (5.2) en cas de présence d'aérosols réactifs s'appliquent également à cette technique.

5.6 Échantillonnage par diffusion

Un filtre imprégné de réactif ou un autre matériau absorbant est placé derrière une membrane ou un diffuseur. Les isocyanates en phase gazeuse diffusent à une certaine vitesse dans le réactif. Grâce à sa conception simple, cette méthode est une solution souhaitable pour l'échantillonnage sur opérateur, mais les dispositifs de prélèvement par diffusion conviennent seulement à la surveillance des isocyanates en phase vapeur. Certains badges de prélèvement par diffusion permettent d'effectuer les mesurages sur site, immédiatement après le prélèvement. D'autres dispositifs de prélèvement par diffusion requièrent des analyses en laboratoire analogues à celles des échantillons prélevés sur filtre et par impacteur.

6 Appareils à lecture directe

Plusieurs appareils à lecture directe sur papier révélateur sont disponibles lorsque l'air est échantillonné en continu sur une bande de papier imprégnée de réactif. L'évolution de la couleur est lue optiquement ou mémorisée comme référence ultérieure. Des profils d'exposition instantanés et sur le long terme peuvent être obtenus à l'aide des détecteurs à papier révélateur. Toutefois, l'incertitude de mesure peut être importante. En règle générale, les appareils à lecture directe sont étalonnés pour les monomères et ne conviennent qu'à la quantification des isocyanates en phase vapeur, mais ils ne sont pas spécifiques et ne différencient pas les monomères présents dans un mélange. La diversité des appareils disponibles peut varier et exiger un étalonnage distinct pour chaque isocyanate. Toutefois, ils possèdent tous la sensibilité suffisante, c'est-à-dire qu'ils mesurent les niveaux inférieurs aux VLEP et sont aptes à être utilisés.

La méthode du papier révélateur a été adaptée dans diverses techniques, afin d'obtenir une réponse de type «oui/non» rapide dans de nombreuses situations critiques. Quelques exemples sont fournis ci-dessous.

- Le **colorimètre portatif pour prélèvements ponctuels actifs** est un dispositif de prélèvement ponctuel qui peut être utilisé pour mesurer les isocyanates en phase vapeur et, de manière qualitative, les niveaux de composés d'isocyanates sous forme d'aérosol de condensation, tels que le MDI, le TDI ou le HDI jusqu'à 1×10^{-12} (1 pl/l). Lors de l'utilisation, un essai est réalisé avec du papier imprégné de réactif placé dans un support, tandis qu'un volume d'échantillon d'air mesuré précisément le traverse, à l'aide d'une pompe pré-étalonnée (pendant 5 min). L'intensité de la tache de couleur obtenue est directement proportionnelle à la concentration d'isocyanates présents en phase vapeur. La tache obtenue est comparée visuellement à un comparateur/calculateur de concentration, qui fournit un résultat exprimé sous forme de fraction volumique, en pl/l (picolitres par litre).
- Les **badges de prélèvement par diffusion** sont disponibles dans le commerce pour la surveillance à court et à long terme de certains isocyanates sur opérateur. La coloration obtenue sur les badges peut être lue à l'aide de comparateurs de couleur visuels ou d'un spectrophotomètre, pour une exactitude et une fiabilité accrues. Les points mentionnés pour les détecteurs à papier révélateur s'appliquent également à ces badges.

Des spectromètres à mobilité ionique (SMI) sont également utilisés pour l'analyse en continu des atmosphères des lieux de travail. Ils ne conviennent toutefois qu'à la quantification des isocyanates en phase vapeur.

7 Brèves descriptions de cinq méthodes proposées et/ou adoptées pour le dosage des isocyanates dans l'atmosphère

Le [Tableau 2](#) fournit un récapitulatif des méthodes d'échantillonnage et d'analyse des isocyanates proposées et/ou adoptées décrites ci-après. Les méthodes considérées comme possédant la caractéristique d'échantillonnage et d'analyse mentionnée dans le tableau sont indiquées par un symbole «+», celles qui ne possèdent pas cette caractéristique sont indiquées par un symbole «-». Les méthodes pour lesquelles il n'a pas été possible d'établir clairement si elles possèdent ou ne possèdent pas certaines caractéristiques sont indiquées par un symbole «±».