

Méthode analytique

Détermination des isocyanates dans l'air des lieux de travail

Responsable technique de la méthode

Sébastien Gagné, M. Sc., Chimiste

Personnes ayant contribué à la présente version de cette méthode

Simon Aubin, M. Sc., Chimiste, CIH, ROH

Lucile Richard, Technicienne de laboratoire

MÉTHODES DE
LABORATOIRES

MA-376



Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information. Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle. Les méthodes d'analyses ou d'étalonnage sont celles mises au point ou retenues par l'IRSST pour l'exécution de ses différents mandats. Elles peuvent requérir l'utilisation de matériels, d'opérations ou d'équipements dangereux. Ces méthodes n'ont pas pour but de mentionner tous les problèmes de sécurité associés avec leur utilisation. C'est la responsabilité de l'utilisateur d'établir les pratiques de santé et de sécurité appropriées. L'utilisation des données incluses dans ces méthodes se fera aux seuls risques de l'utilisateur : l'IRSST se dégage de toute responsabilité relative aux erreurs ou aux dommages qui découleraient de telle utilisation et de telle application. Les hyperliens qui apparaissent dans ce document ont été validés au moment de la publication.

Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2019

ISBN : 978-2-89797-073-4

ISSN : 0820-8395

Lorsque imprimé, ce document est non contrôlé.
SVP vous référer au document disponible sur support informatique

No. Révision : 1 - Date de diffusion: 2019-09-12

Lorsque imprimé, ce document est non contrôlé.
SVP vous référer au document disponible sur support informatique

No. Révision : 1 - Date de diffusion: 2019-09-12

TABLE DES MATIERES

| | | |
|-------|---|-----|
| 1. | DOMAINE D'APPLICATION | 1 |
| 2. | PRINCIPE DE LA MÉTHODE..... | 2 |
| 3. | INTERFÉRENCES | 3 |
| 4. | MATÉRIEL..... | 4 |
| 5. | RÉACTIFS..... | 5 |
| 6. | ÉCHANTILLONNAGE | 5 |
| 6.1 | Cassette double-filtre..... | 5 |
| 6.2 | Barboteur..... | 6 |
| 7. | PROTOCOLE ANALYTIQUE..... | 7 |
| 7.1 | Détermination du monomère et des oligomères sous forme aérosol..... | 7 |
| 7.1.1 | Nettoyage de la verrerie | 7 |
| 7.1.2 | Préparation des solutions..... | 7 |
| 7.1.3 | Préparation des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage..... | 7 |
| 7.1.4 | Traitement des solutions étalons | 8 |
| 7.1.5 | Préparation des solutions de contrôle de qualité (CQ)..... | 8 |
| 7.1.6 | Préparation des échantillons et témoins..... | 8 |
| 7.1.7 | Conditions chromatographiques | 9 |
| 7.2 | Détermination des isocyanates sous forme vapeur (monomère seulement)..... | 9 |
| 7.2.1 | Nettoyage de la verrerie | 9 |
| 7.2.2 | Préparation des solutions..... | 9 |
| 7.2.3 | Préparation des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage..... | 10 |
| 7.2.4 | Préparation des solutions pour les contrôles de qualité | 10 |
| 7.2.5 | Préparation des échantillons contrôle de qualité..... | 11 |
| 7.2.6 | Préparation des échantillons et des échantillons contrôle de qualité | 11 |
| 7.2.7 | Conditions chromatographiques | 11 |
| 7.3 | Analyse..... | 12 |
| 8. | CALCULS..... | 12 |
| 9. | PARAMÈTRES DE VALIDATION | 13 |
| 9.1 | Limite de détection et limite de quantification..... | 13 |
| 9.2 | Fidélité..... | 13 |
| 9.3 | Exactitude | 14 |
| 9.4 | Récupération | 15 |
| 9.5 | Incertitude de mesure (l'incertitude liée aux matériaux de référence est incluse)..... | 15 |
| 9.6 | Stabilité des échantillons | 16 |
| | RÉFÉRENCES | I |
| | ANNEXE A – DOMAINE D'APPLICATION, FIDÉLITÉ ET INCERTITUDE ANALYTIQUE..... | II |
| | ANNEXE B – PRÉPARATION DU MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE | III |
| | ANNEXE C – SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ ISOCYANATE-MAMA..... | V |
| | ANNEXE D – PURIFICATION MOPIP ET CONSERVATION DES BASES D'ISOCYANATES..... | VI |
| | D.1 Purification du MOPIP (Inspirée de la méthode NIOSH 5521 ⁹)..... | VI |
| | D.2 Conservation des bases d'isocyanates..... | VI |
| | ANNEXE E – SPECTRES UV GÉNÉRÉS PAR LE DÉTECTEUR DAD POUR L'IDENTIFICATION DES PICS D'OLIGOMÈRES | VII |

Lorsque imprimé, ce document est non contrôlé.
SVP vous référer au document disponible sur support informatique

No. Révision : 1 - Date de diffusion: 2019-09-12

| | |
|--|---|
| APPLICABILITÉ | Cette méthode s'applique à la détermination des monomères et oligomères de HDI, MDI, TDI et IPDI dans l'air des lieux de travail. |
| NORME(S)¹ | Voir annexe A pour les monomères d'isocyanates. L'exposition aux isocyanates (monomères et oligomères) doit être réduite au minimum ² , même lorsqu'elle demeure à l'intérieur des normes présentées à l'annexe A. |
| SYSTÈMES D'ÉCHANTILLONNAGE | Cassette double-filtre avec filtre de téflon et filtre en fibres de verre imprégné de (N-méthyl-amino-méthyl)-9-anthracène. Pour dérivation sur le terrain : jarre contenant une solution de 1-(2-méthoxyphényl) pipérazine. Barboteur en verre à bout conique contenant une solution de 1-(2-méthoxyphényl) pipérazine et cassette avec filtre en fibres de verre imprégné de 1-(2-méthoxyphényl) pipérazine (la cassette est optionnelle). |
| VOLUME ET DÉBIT D'ÉCHANTILLONNAGE RECOMMANDÉS | Cassette double-filtre : 15 L à 1,0 L/min (jusqu'à 480 L à 1,0 L/min si aucun aérosol d'isocyanate anticipé, voir section 6.1) Barboteur : 15 à 180 L à 1,0 L/min (voir limitations à la section 6.2) |
| ANALYSE | Chromatographie liquide à haute performance et détecteur ultraviolet (détecteur à diode (DAD)) Les deux filtres sont analysés séparément. |
| DOMAINE D'APPLICATION | Voir annexe A. |
| FIDÉLITÉ | Voir annexe A. |
| INCERTITUDE ANALYTIQUE (CV_A) | Voir annexe A. |

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer la concentration du monomère et des oligomères des composés isocyanates dans l'air des lieux de travail par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

La linéarité de la méthode d'analyse a été vérifiée pour des quantités variant de 0,014 à 1,5 µg de diisocyanate pour l'analyse des vapeurs, ce qui correspond à des concentrations de 0,0009 à 0,1 mg/m³ dans l'air pour un volume d'échantillonnage recommandé de 15 litres, et de 0,025 à 1,7 µg de diisocyanate sous forme aérosol, ce qui correspond à des concentrations de 0,002 à 0,113 mg/ m³ dans l'air pour un volume d'échantillonnage recommandé de 15 litres. Le coefficient de détermination (r²) obtenu lors de la validation des deux méthodes était supérieur à 0,996 pour ce domaine d'application. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons.

Le document présente également le mode opératoire de la méthode.

2. PRINCIPE DE LA MÉTHODE

Échantillonnage par cassette double-filtre

Conformément aux paramètres décrits dans le Guide d'échantillonnage¹, un volume défini d'air est prélevé à travers une cassette contenant un filtre de téflon (ou polytétrafluoroéthylène, PTFE) et un filtre de fibres de verre (FFV) imprégné pour collecter les isocyanates.

Les isocyanates présents sous la forme d'aérosols sont recueillis sur le filtre de téflon, alors que les isocyanates sous forme vapeur réagissent avec le (N-méthylaminométhyl)-9-anthracène (MAMA) imprégné sur le FFV pour former un dérivé urée qui sera stable jusqu'à l'étape de dosage en laboratoire.

Immédiatement après l'échantillonnage, le filtre de téflon est transféré dans une jarre contenant une solution de 1-(2-méthoxyphényl)piperazine (MOPIP) dans le toluène pour former un dérivé urée qui sera stable jusqu'à l'étape de dosage en laboratoire.

Les vapeurs et aérosols d'isocyanates sont analysés séparément au laboratoire par chromatographie liquide à haute performance et détecteur ultra-violet. La méthode permet de rapporter un résultat pour le monomère et les oligomères de l'isocyanate concerné. Le résultat d'oligomères est exprimé en équivalent monomère.

Échantillonnage par barboteur

Conformément aux paramètres décrits dans le Guide d'échantillonnage¹, un volume défini d'air est prélevé à travers un barboteur contenant une solution de 1-(2-méthoxyphényl)piperazine (MOPIP) dans le toluène pour collecter les isocyanates sous forme vapeur et aérosol en poste fixe.

Lorsque la présence de particules inférieures à 2 µm est suspectée, une cassette munie d'un filtre en fibres de verre imprégné de réactif MOPIP est placée en aval du barboteur.

Immédiatement après l'échantillonnage, le filtre imprégné est transféré dans le barboteur en s'assurant de bien l'immerger dans le réactif MOPIP pour former un dérivé urée qui sera stable jusqu'à l'étape de dosage en laboratoire. Les vapeurs et aérosols d'isocyanates sont analysés ensemble par chromatographie liquide à haute performance et détecteur ultra-violet et sont exprimés en monomère total. La méthode permet de rapporter un résultat pour le monomère et les oligomères de l'isocyanate concerné. Le résultat d'oligomères est exprimé en équivalent monomère.

Laboratoire

Double-filtre

Au laboratoire, la solution de MOPIP dans lequel le filtre de téflon provenant de la cassette à double filtre a été transféré est évaporée à sec et le résidu est dissous dans une solution d'anhydride acétique dans l'acétonitrile. Cette solution servira à l'analyse des aérosols d'isocyanates.

La forme vapeur des isocyanates récoltés est analysée en transférant le filtre en fibres de verre demeuré dans la cassette après l'échantillonnage dans une solution de désorption composée d'acétonitrile, de diméthylformamide et d'une solution aqueuse de triéthylamine.

Barboteur

La solution de MOPIP se trouvant dans le barboteur et dans laquelle le filtre en fibres de verre a trempé est évaporée à sec et le résidu est dissous dans une solution d'anhydride acétique dans l'acétonitrile. Cette solution servira à l'analyse des isocyanates totaux.

Analyse des échantillons

Des aliquotes des solutions provenant des échantillons sont ensuite analysées par chromatographie liquide à haute performance avec un détecteur ultraviolet (UV) de type à diodes (*diode array detector*, DAD). Le DAD est également utilisé pour l'identification des isocyanates lors de l'analyse de la forme aérosol. Pour l'analyse des aérosols d'isocyanates, le détecteur mesure l'absorption à la longueur d'onde 245 nm, à l'exception du MDI qui utilise la longueur d'onde 250 nm. Lors de l'analyse de la forme vapeur, la longueur d'onde utilisée est 254 nm pour tous les isocyanates.

La concentration de l'échantillon est déterminée par comparaison entre le signal obtenu pour l'échantillon et une gamme de solutions étalons. Le détecteur à diode est également utilisé pour l'identification des isocyanates de la forme aérosol.

LIMITATION – Le prélèvement sur cassette double-filtre n'est pas adéquat pour déterminer les isocyanates de réactivité rapide anticipés sous forme aérosol (sous-estimation possible). L'utilisation d'un barboteur est fortement suggérée le cas échéant. L'exemple de procédé le mieux documenté d'aérosols d'isocyanates à réactivité rapide est l'application de mousse pulvérisée de polyuréthane à base de MDI pour l'isolation de bâtiments. Le lecteur trouvera plus d'information sur ce sujet en consultant le Guide de prévention pour une utilisation sécuritaire des isocyanates - Démarche d'hygiène du travail (RG-764) de l'IRSST³.

Des méthodes publiées par les organismes de normalisation ISO et ASTM sont basées, en tout ou en partie, sur la méthode IRSST 376 ^{4,5,6,7}.

3. INTERFÉRENCES

Pour causer une interférence analytique, une substance doit être retenue sur l'un des filtres ou y être ajoutée pendant les manipulations au laboratoire, avoir le même temps de rétention que l'isocyanate dans les conditions de chromatographie utilisées et produire une absorbance à la longueur d'onde de détection. Toute information sur une interférence connue ou suspectée lors de l'échantillonnage doit être transmise avec l'échantillon. À noter que les réactifs chimiques, MAMA et MOPIP, utilisés pour stabiliser les isocyanates sont susceptibles de provoquer des interférences (produits de dégradation) dans le cas où le délai d'utilisation de l'échantillonneur ne serait pas respecté. Il est à noter qu'en raison du contact entre les deux filtres dans l'échantillonneur, il est possible qu'une faible quantité de réactif MAMA du filtre imprégné soit transférée sur le filtre de téflon. Par conséquent, une contamination de MAMA (un pic) lors de l'analyse de la forme aérosol sera observée. L'identification des pics obtenue par le détecteur DAD permet d'ignorer ce pic lors de la quantification. Un échantillon témoin sert à vérifier les possibilités de contamination durant l'ensemble du processus analytique. De cette façon, une contamination se produisant lors de l'ouverture de la cassette ou du barboteur, de son transport ou de l'analyse elle-même sera décelée. Un blanc analytique est également utilisé pour vérifier la possibilité de contamination durant la préparation des échantillons.

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.

4. MATÉRIEL

- Gants à usage unique, imperméables, destinés à empêcher une éventuelle contamination par les mains et à protéger l'opérateur de tout contact avec des substances toxiques et corrosives (gants en nitrile recommandés);
- Ensemble de verrerie de laboratoire (ballons volumétriques, béchers, etc.);
- Ballons à trois cols;
- Ampoule à addition;
- Cassettes polystyrène 2 pièces 37 mm;
- Barboteur à embout conique 25 mL;
- Support plastique 37 mm;
- Filtres fibres de verre 37 mm;
- Filtre téflon 5 µm, 37 mm;
- Jarre de verre pouvant contenir un filtre 37 mm;
- Pipettes volumétriques de précision avec pointes jetables;
- Seringues ou pipettes permettant de prélever des volumes de 10 µL ou plus;
- Balance analytique de précision;
- Mélangeur Vortex (ou équivalent);
- Évaporateur et éprouvettes d'au moins 10 mL appropriées pour son utilisation;
- Générateur de vide, par exemple le vide provenant d'une hotte de laboratoire;
- Agitateur latéral Eberbach (ou équivalent);
- Plaque chauffante;
- Barreaux magnétiques;
- pH-mètre;
- Système de filtration sous vide avec filtres de porosité 0,2 µm;
- Seringues filtrantes avec filtres de porosité 0,2 µm;
- Vials d'injection avec septum à revêtement de téflon;
- Chromatographe liquide à haute performance, avec les composantes suivantes :
 - Pompe isocratique;
 - Système d'injection de l'échantillon, composé d'une valve d'injection et d'une boucle d'échantillonnage de volumes variés;
 - Détecteur UV (ultraviolet) ou à diodes (DAD) pour quantification et DAD pour identification des pics;
 - 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;
 - Réservoirs à éluant;
 - Système d'acquisition de données.

5. RÉACTIFS

Les solvants pour chromatographie liquide doivent être certifiés de qualité HPLC. Tous les autres réactifs doivent être certifiés « ACS » (American Chemical Society) ou de meilleure qualité, à moins de spécifications particulières.

- Eau, de qualité HPLC pour toutes les préparations et dilutions d'échantillon [CAS 7732-18-5];
- 1-(2-méthoxyphényl)piperazine (MOPIP), 98 % pureté [CAS 35386-24-4];
- (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA), 99 % pureté C₁₆H₁₅N [CAS 73356-19-1];
- Toluène, C₆H₅CH₃ [CAS 108-88-3];
- Acétonitrile, 99,9 % CH₃CN [CAS 75-05-8];
- Diméthylformamide, HCON(CH₃)₂ [CAS 68-12-2];
- Diisocyanate de 1,6-hexaméthylène, > 99 % HDI C₆H₁₂(NCO)₂ [CAS 822-06-0];
- Diisocyanate de 4,4'-méthylènebisphényle, 98 % MDI CH₂(C₆H₄NCO)₂ [CAS 101-68-8];
- 2,4-Diisocyanate de toluène, 98 % 2,4 TDI CH₃C₆H₃(NCO)₂ [CAS 584-84-9];
- 2,6-Diisocyanate de toluène, 97 % 2,6 TDI CH₃C₆H₃(NCO)₂ [CAS 91-08-7];
- Diisocyanate d'isophorone, mélange d'isomères IPDI C₁₀H₁₈(NCO)₂ [CAS 4098-71-9];
- Diisocyanate de 4,4'-méthylènebiscyclohexyle, 90 % mélange d'isomères HMDI CH₂(C₆H₁₀NCO)₂ [CAS 5124-30-1];
- Eau distillée ou déionisée, H₂O [CAS 7732-18-5];
- Anhydride acétique (CH₃CO)₂O [CAS 108-24-7];
- Acétate de sodium, CH₃CO₂Na [CAS 127-09-3];
- Triéthylamine, 98 % (C₂H₅)₃N [CAS 121-44-8];
- Acide acétique glacial, CH₃CO₂H [CAS 64-19-7];
- Acide phosphorique, H₃PO₄ [CAS 7664-38-2];
- Dichlorométhane, CH₂Cl₂ [CAS 75-09-2];
- Pentane, C₅H₁₂ [CAS 109-66-0];
- Glace.

AVERTISSEMENT – Les acides acétique et phosphorique concentrés sont corrosifs et provoquent des brûlures. Éviter toute exposition par contact avec la peau ou les yeux. Utiliser un équipement de protection individuelle (y compris gants appropriés, écran facial ou lunettes de protection, etc.) pour tout travail avec des acides concentrés ou dilués.

6. ÉCHANTILLONNAGE

6.1 Cassette double-filtre

Les isocyanates présents dans l'air sont prélevés à l'aide d'une cassette 37 mm contenant deux filtres. Un filtre de téflon d'une porosité de 5 µm et un filtre en fibres de verre imprégné de (N-méthylaminométhyl)-9-anthracène (MAMA) sur un support de plastique en utilisant une pompe d'échantillonnage dont le débit a été réglé préalablement. Pour chaque série d'échantillons, il faut prévoir une cassette témoin provenant du même lot que les échantillons. Cet échantillon témoin doit être traité de la même manière que les cassettes utilisées pour l'échantillonnage pour tout ce qui concerne l'entreposage et le transport, que ce soit avant ou après

l'échantillonnage, à la seule différence que l'on ne fait pas passer d'air dans l'échantillonneur. Les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur. Les paramètres d'échantillonnage recommandés sont décrits dans le tableau suivant :

| | |
|---------------------------|------------|
| Débit | 1 L / min |
| Volume <i>Note</i> | 15 – 480 L |

Ces paramètres tiennent compte de la norme d'exposition, de la sensibilité de la méthode analytique et de la capacité du système d'échantillonnage. **Il est important de respecter la durée du prélèvement de 15 minutes afin d'éviter toute sous-estimation des isocyanates de forme aérosol.**

Note : Dans le cas où seuls des isocyanates sous forme vapeur sont anticipés, la durée d'échantillonnage peut être allongée.

Immédiatement après l'échantillonnage, prélever le filtre de téflon à l'aide d'une pince et déposer celui-ci, le côté ayant servi à capter l'échantillon face première, dans une jarre contenant 5 mL de solution de 1-(2-méthoxyphenyl) pipérazine (MOPIP) dans du toluène. Conserver le filtre imprégné dans la cassette d'échantillonnage pour une analyse future au laboratoire. S'assurer que la cassette et la jarre sont adéquatement identifiées et les conserver au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse. Les échantillons gardent leur intégrité avant l'analyse de laboratoire pour une période de 6 semaines à 4 °C, à l'obscurité.

Il est impératif de vérifier si l'entreposage ou le transport des jarres contenant du toluène est adéquat par rapport au contenu du réfrigérateur, boîtier ou glacière utilisés puisque des vapeurs de toluène pourraient en contaminer le contenu.

6.2 Barboteur

Les isocyanates présents dans l'air sont prélevés à l'aide d'un barboteur contenant une solution de 1-(2-méthoxyphenyl) pipérazine (MOPIP) dans du toluène. Un filtre de fibres de verre imprégné de réactif MOPIP peut être ajouté en aval du barboteur pour capter des particules inférieures à 2 µm. Le prélèvement est effectué en poste fixe en utilisant une pompe d'échantillonnage dont le débit a été réglé préalablement. Pour chaque série d'échantillons, un barboteur et une cassette témoin provenant du même lot que les échantillons doivent être prévus. Cet échantillon témoin doit être traité de la même manière que le matériel utilisé pour l'échantillonnage pour tout ce qui concerne l'entreposage et le transport, que ce soit avant ou après l'échantillonnage, à la seule différence que l'on ne fait pas passer d'air dans l'échantillonneur. Les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur. Les paramètres d'échantillonnage recommandés sont décrits dans le tableau suivant :

| | |
|---------------------------|------------|
| Débit | 1 L / min |
| Volume <i>Note</i> | 15 - 180 L |

Ces paramètres tiennent compte de la norme d'exposition, de la sensibilité de la méthode analytique et de la capacité du système d'échantillonnage.

Note : La durée du prélèvement de 15 minutes peut être augmentée à 180 minutes **sous condition de maintenir la quantité de solution MOPIP, perdue par évaporation, à un niveau suffisant d'au moins 5 mL.** En ajouter pendant l'échantillonnage au besoin. Une température ambiante élevée pendant le prélèvement peut toutefois réduire la durée du prélèvement significativement.

Immédiatement après l'échantillonnage, prélever le filtre de fibres de verre de la cassette (si utilisé) à l'aide d'une pince et déposer celui-ci dans le barboteur en s'assurant que tout le filtre est immergé dans la solution de 1-(2-méthoxyphenyl) pipérazine (MOPIP). S'assurer que les barboteurs sont adéquatement identifiés et les conserver au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse. Le liquide du barboteur peut aussi être transvidé dans un vial identifié pour

éviter de refroidir le barboteur en entier. Les échantillons gardent leur intégrité avant l'analyse de laboratoire pour une période de 6 semaines à 4 °C, à l'obscurité.

Il est impératif de vérifier si l'entreposage ou le transport des barboteurs contenant du toluène est adéquat par rapport au contenu du réfrigérateur, boîtier ou glacière utilisés puisque des vapeurs de toluène pourraient en contaminer le contenu.

Pour plus de détails sur la préparation du matériel d'échantillonnage, son étalonnage et la stratégie utilisée, se référer au Guide d'échantillonnage de l'IRSST¹.

7. PROTOCOLE ANALYTIQUE

7.1 Détermination du monomère et des oligomères sous forme aérosol

7.1.1 Nettoyage de la verrerie

Laver la verrerie du laboratoire au détergent et rincer vigoureusement à l'eau du robinet puis à l'eau déminéralisée ou distillée. Sécher complètement la verrerie avant l'utilisation.

7.1.2 Préparation des solutions

Solution tampon

Préparer une solution de 0.001g/mL d'acétate de sodium dans l'eau de qualité HPLC. À l'aide du pH-mètre, acidifier le tampon à pH 6,0 avec l'acide acétique glacial. Filtrer le tampon par l'entremise du système de filtration sous vide avec un filtre de porosité 0,2 µm. Transvider dans un contenant de verre compatible au système d'analyse du HPLC.

Cette solution peut être conservée environ 2 semaines au réfrigérateur. La solution doit être filtrée à nouveau avant chaque utilisation.

Solution de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP) à 0,1 mg/mL

Peser environ 50 mg de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine purifié et transférer dans une fiole de 500 mL contenant du toluène. Jauger avec le toluène. Conserver au réfrigérateur pour une période maximale de 3 mois.

Solution de désorption : anhydride acétique 0,5%

Pipeter 2,5 mL d'anhydride acétique dans une fiole jaugé de 500 mL contenant de l'acétonitrile. Jauger avec l'acétonitrile. Conserver à la température ambiante dans une bouteille ambrée pour une période maximale de 3 mois.

7.1.3 Préparation des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage

Préparer une solution mère de chaque isocyanate dans le toluène selon le tableau ci-après. Par dilutions de cette solution mère, préparer des solutions étalons pour faire une courbe d'étalonnage.

Au tableau 7.1 sont suggérées des dilutions correspondantes à un pourcentage de la VEMP (valeur d'exposition moyenne pondérée) pour la préparation de la courbe d'étalonnage. Pipeter, selon le tableau

suisant, les volumes appropriés d'isocyanates dans des fioles jaugées de 100 mL contenant du toluène pour préparer la solution mère et jauger au trait avec le toluène. Le temps de conservation de la solution mère et des solutions étalons est d'environ 4 mois au réfrigérateur.

Tableau 7.1 Préparation des solutions d'étalonnage d'isocyanates – forme aérosol

| Isocyanate | Solution mère µL/100 mL | Solution de travail suggérée (µL / 100 mL toluène) | | | | |
|------------|----------------------------|---|------|-------|------|-------|
| | | 5 % | 10 % | 25 %* | 50 % | 100 % |
| HDI | 10 | 25 | 50 | 125 | 250 | 500 |
| MDI | ~20 mg | 20 | 40 | 100 | 200 | 400 |
| TDI | 10 | 20 | 40 | 100 | 200 | 400 |
| IPDI | 25 | | 25 | 50 | 125 | 250 |
| HMDI | 15 | | 50 | 125 | 250 | 500 |

* : Concentration équivalente à 20 % de la VEMP pour le IPDI.

7.1.4 Traitement des solutions étalons

- Pour chacune des solutions étalons, dans les contenants pour l'évaporateur, déposer 5 mL de la solution MOPIP et ajouter 1 mL de la solution étalon.
- Agiter chaque éprouvette au Vortex et placer dans l'évaporateur.
- Évaporer à sec et ensuite ajouter 1 mL de solution de désorption.
- Mélanger à nouveau au Vortex avant de filtrer la solution avec une seringue filtrante avec filtre de porosité 0,2 µm.
- Transférer l'échantillon dans un vial pour injection.

7.1.5 Préparation des solutions de contrôle de qualité (CQ)

- Préparer des solutions CQ équivalente à différentes concentrations. Si possible, utiliser un isocyanate provenant d'un lot différent de celui utilisé pour la préparation des solutions étalons. Si un lot différent n'est pas disponible, utiliser une solution provenant d'une préparation différente.
- Pour chacune des solutions CQ, dans une jarre contenant un filtre de téflon, mettre 5 mL de solution MOPIP et 1 mL de la solution CQ.
- Suivre la même procédure de traitement que les échantillons et témoins.

7.1.6 Préparation des échantillons et témoins

- Transférer quantitativement la solution contenue de la jarre contenant le filtre de téflon ou du barboteur dans un récipient pour évaporateur, en rinçant trois fois avec du toluène pour récupérer tout l'échantillon.
- Évaporer à sec, puis ajouter 1,0 mL de solution de désorption avant d'agiter au mélangeur Vortex.
- Filtrer la solution avec une seringue filtrante avec filtre de 0,2 µm de porosité tout en transférant l'échantillon dans un vial pour injection.
- Suivre la même procédure de traitement pour les contrôles.

7.1.7 Conditions chromatographiques

Ces conditions sont suggérées lors de l'analyse du monomère et des oligomères des isocyanates sous forme aérosol. Elles peuvent varier légèrement, selon l'appareil et la colonne chromatographique utilisés :

Appareil : UPLC modèle Agilent 1290
 Longueur d'onde DAD : 245 nm pour HDI-TDI-IPDI
 250 nm pour MDI-HMDI

Tableau 7.2 Conditions chromatographiques pour l'analyse de la forme aérosol

| Isocyanate | Colonne | Tampon (%) | Acétonitrile (%) | Débit (mL/min) | Injection (µL) |
|------------|---------------------------------------|------------|------------------|----------------|----------------|
| HDI | Zorbax Bonus RP, 4,6X150mm, 3,5 µm | 38 | 62 | 1,0 | 20 |
| MDI | | 38 | 62 | 1,0 | 20 |
| IPDI | | 38 | 62 | 1,0 | 20 |
| TDI | | 42 | 58 | 1,0 | 20 |

- Mettre en route le système chromatographique et laisser stabiliser la ligne de base environ une heure;
- Injecter par ordre de concentration croissante, les différentes solutions d'étalonnage afin de construire une courbe d'étalonnage d'au moins quatre concentrations (la solution de blanc et trois solutions d'étalonnage) et mesurer la surface du pic du monomère pour chaque solution étalon.

La quantification s'effectue selon une régression linéaire. Le coefficient de détermination (r^2) doit être supérieur à 0,990 en s'assurant de respecter un nombre minimal de 4 solutions étalons incluant la solution de blanc d'étalonnage.

La concentration des oligomères est calculée à partir de la somme des surfaces de tous les pics identifiés comme des oligomères par le DAD et elle est rapportée sur la droite de régression linéaire établie par la courbe d'étalonnage du monomère. Les résultats rapportés pour les oligomères sont par conséquent exprimés en équivalent monomère. L'annexe E donne des exemples de spectres UV permettant l'identification des oligomères d'isocyanate.

7.2 Détermination des isocyanates sous forme vapeur (monomère seulement)

7.2.1 Nettoyage de la verrerie

Laver la verrerie du laboratoire au détergent et rincer vigoureusement à l'eau du robinet puis à l'eau déminéralisée ou distillée. Sécher complètement la verrerie avant l'utilisation.

7.2.2 Préparation des solutions

Solution tampon

Mesurer au cylindre gradué 30 mL de triéthylamine et verser dans un ballon volumétrique de 1 litre contenant de l'eau de qualité HPLC. Compléter au trait de jauge avec l'eau. À l'aide du pH-mètre, acidifier le tampon à pH 3,0 avec l'acide phosphorique concentré. Filtrer le tampon par l'entremise du système de filtration sous vide avec un filtre de porosité 0,2 µm. Transvider dans un contenant de verre compatible au système d'analyse du HPLC.

Cette solution peut être conservée environ 2 semaines au réfrigérateur. La solution doit être filtrée à nouveau avant chaque utilisation.

Solution de désorption

Au cylindre gradué, préparer une solution contenant 60 mL de la solution tampon de triéthylamine, 140 mL d'acétonitrile et 400 mL de diméthylformamide. Bien mélanger.

Conserver à la température ambiante pour une période maximale de 3 mois.

Solution d'imprégnation (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA)

Préparer une solution d'environ 55 mg de (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA) dans 500 mL de toluène. Mettre à l'abri de la lumière et conserver au réfrigérateur. Voir l'annexe B pour la préparation de l'imprégnation des filtres de fibres de verre.

7.2.3 Préparation des solutions étalons pour la courbe d'étalonnage

Peser précisément environ 12,5 mg du dérivé urée de chaque isocyanate dans 100 mL de diméthylformamide. Conserver ces solutions mères dans des vials ambrés au congélateur.

Ces solutions mères sont stables pendant environ 2 ans si conservées au congélateur à environ -70 °C. Vérifier la stabilité de la solution à la fin de la première année.

Selon les conditions d'analyse, il est parfois possible de regrouper ensemble les trois isocyanates HDI, MDI et IPDI en préparant une seule solution étalon. Les trois isocyanates peuvent ainsi être analysés simultanément lors de l'analyse des vapeurs.

De la même façon, le 2,4 TDI et le 2,6 TDI peuvent être regroupés en une seule solution et analysés simultanément.

Par dilutions de cette solution mère, préparer des solutions de travail pour faire une courbe d'étalonnage.

Au tableau 7.3 sont suggérées des dilutions correspondantes à un pourcentage de la VEMP (valeur d'exposition moyenne pondérée) pour la préparation de la courbe d'étalonnage. Pipeter les volumes appropriés de la solution mère de chaque dérivé urée (HDIU, MDIU, TDIU, IPDIU et HMDIU) dans des fioles jaugées de 25 mL contenant la solution de désorption et jauger. Le temps de conservation des solutions de travail est d'approximativement 3 mois au réfrigérateur.

Tableau 7.3 Préparation des solutions d'étalonnage – forme vapeur

| Solution-mère mg/100 mL | Solution de travail suggérée (μL / 25 mL solution désorption) | | | | |
|----------------------------|--|------|------|------|-------|
| | 5 % | 10 % | 25 % | 50 % | 100 % |
| ~ 12,5 | 10 | 20 | 50 | 100 | 200 |

Une aliquote de chaque solution de travail est transférée dans un vial pour l'injection.

7.2.4 Préparation des solutions pour les contrôles de qualité

Peser précisément environ 12,5 mg du dérivé urée de chaque isocyanate (HDIU, MDIU, 2,4 TDIU, 2,6 TDIU, IPDIU et HMDIU) dans des ballons volumétriques de 100 mL contenant du diméthylformamide. Jauger. Fractionner ces solutions dans des vials ambrés de 1,5 mL et conserver au congélateur pour une période maximale de 2 ans. Cette solution servira à la préparation des différentes solutions de contrôle.

Selon les conditions d'analyse, il est parfois possible de regrouper ensemble les trois isocyanates HDI, MDI et IPDI en préparant une seule solution de contrôle. Les trois contrôles de qualité peuvent ainsi être analysés simultanément lors de l'analyse des vapeurs.

De la même façon, le 2,4 TDI et le 2,6 TDI peuvent être regroupés en une seule solution de contrôle et analysés ensemble.

7.2.5 Préparation des échantillons contrôle de qualité

Les échantillons contrôle de qualité consistent en des filtres de fibres de verre imprégnés de MAMA enrichis d'une des solutions de contrôle des dérivés préparées précédemment.

Voir l'annexe B pour la préparation de l'imprégnation des filtres de fibre de verre.

Déposer un volume de la solution de contrôle préparée à l'étape précédente correspondant à une concentration désirée sur un filtre en fibre de verre imprégné d'une solution de MAMA. Placer le filtre dans une jarre et traiter comme un échantillon.

7.2.6 Préparation des échantillons et des échantillons contrôle de qualité

- À l'aide d'une pince, prélever le filtre de fibre de verre de la cassette et le déposer dans une jarre.
- Ajouter 2 mL de la solution de désorption.
- Fermer les jarres et les placer sur un agitateur latéral pendant 30 minutes.
- Filtrer la solution avec une seringue filtrante avec filtre de 0,2 µm de porosité en transférant l'échantillon dans un vial pour injection.
- Suivre la même procédure pour la préparation des témoins et des contrôles de qualité.

7.2.7 Conditions chromatographiques

Les conditions suggérées pour l'analyse du monomère sous forme vapeur peuvent varier légèrement, selon les conditions de l'appareil et de la colonne chromatographique utilisée :

Appareil : UPLC modèle Agilent 1290
 Longueur d'onde DAD : 254 nm
 Colonne : Zorbax, Bonus RP 3,0 X 100 mm 1,8 µm pour HDIU, MDIU, IPDIU HMDIU
 Zorbax, Eclipse Plus C18 2,1 X 50 mm 1,8 µm pour TDIU

Tableau 7.4 Conditions chromatographiques pour l'analyse de la forme vapeur (monomère)

| Isocyanate | Tampon (%) | Acétonitrile (%) | Débit (mL/min) | Injection (µL) | Température (°C) |
|------------|------------|------------------|----------------|----------------|------------------|
| HDIU | 25 | 75 | 1,0 | 8 | 25 |
| MDIU | 25 | 75 | 1,0 | 8 | 25 |
| IPDIU | 25 | 75 | 1,0 | 8 | 25 |
| TDIU | 32 | 68 | 1,0 | 8 | 25 |
| HMDIU | 25 | 75 | 1,0 | 10 | 25 |

- Mettre en route le système chromatographique et laisser stabiliser la ligne de base environ une heure.
- Injecter par ordre de concentration croissante, les différentes solutions d'étalonnage afin de construire une courbe d'étalonnage d'au moins quatre concentrations (la solution de blanc et trois solutions d'étalonnage) et mesurer la surface du pic du monomère pour chaque solution étalon.

La quantification s'effectue selon une régression linéaire. Le coefficient de détermination (r^2) doit être supérieur à 0,990 en s'assurant de respecter un nombre minimal de 4 solutions étalons incluant la solution de blanc d'étalonnage.

7.3 Analyse

Après l'établissement de la courbe d'étalonnage, un étalon de contrôle, un blanc filtre, les échantillons de contrôle de qualité et les échantillons sont analysés successivement. La concentration du monomère et des oligomères dans les échantillons est ensuite déterminée par comparaison entre l'aire du pic obtenue pour l'échantillon et la gamme de solutions étalons.

Une solution d'étalonnage est analysée à tous les 7 échantillons environ. Si l'écart relatif entre les résultats de deux de ces solutions étalons présente une variation de plus de 15 %, il faut procéder à l'établissement d'une nouvelle courbe d'étalonnage et analyser de nouveau les échantillons qui étaient en cours d'analyse lorsque le changement de sensibilité est apparu.

La concentration du monomère déterminée dans l'échantillon doit se situer dans le domaine d'application de la méthode d'analyse. S'il s'avère que la concentration de l'échantillon est supérieure à la concentration la plus élevée du domaine d'application, une dilution appropriée de l'échantillon avec un appariement de matrice est réalisée, puis l'analyse est effectuée à nouveau en tenant compte du facteur de dilution lors des calculs.

8. CALCULS

Le calcul de la concentration de monomère ou oligomères ($\text{Conc.}_{\text{iso}}$) pour l'échantillon d'air aux conditions ambiantes s'effectue à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Conc.}_{\text{iso}} \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{\text{quantité}_{\text{iso extrait}} \text{ (}\mu\text{g)}}{\text{Volume d'échantillonnage (L)}}$$

où : $\text{quantité}_{\text{iso extrait}}$ correspond à la quantité en microgrammes (μg) d'isocyanate dans l'extrait analysé, fourni par la régression linéaire du logiciel de l'instrument. Les dérivés urées MAMA peuvent être convertis en isocyanate libre en utilisant le facteur de conversion fourni à la table C.1. Aucune conversion n'est nécessaire pour les dérivés MOPIP puisqu'ils sont préparés in situ.

$\text{Volume d'échantillonnage}$ correspond au volume en litres (L) d'air prélevé par la cassette ou le barboteur.

Les résultats des échantillons ne sont pas corrigés selon les résultats obtenus pour des témoins. Les résultats des cassettes témoins sont rapportés en masse totale (μg) d'isocyanate. Se référer à la section 7.1.7 pour les détails concernant la quantification des oligomères.

Les résultats en mg/m³ peuvent être convertis en ppm en utilisant l'équation suivante:

$$\text{Conc.}_{\text{iso}} \text{ (ppm)} = \frac{\text{Conc}_{\text{iso}} \text{ mg/m}^3 \times 24.45 \text{ (g/mol)}}{\text{Poids moléculaire monomère (g/mol)}}$$

9. PARAMÈTRES DE VALIDATION

9.1 Limite de détection et limite de quantification

- Limite de détection méthodologique (LDM) : Elle représente la plus basse concentration pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes de la méthode d'analyse, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions. La LDM représente la concentration équivalente à 3 fois l'écart type obtenu à partir de 10 échantillons enrichis d'un étalon d'isocyanate spécifique à très basse concentration et soumis à l'ensemble de la procédure analytique.
- Limite de quantification méthodologique (LQM) : Elle représente la concentration équivalente à 10 fois l'écart type obtenu sur ces mêmes échantillons.

Tableau 9.1 Limites inférieures pour l'analyse de la forme aérosol

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | LIMITE DE DÉTECTION (µg par filtre) | LIMITE DE QUANTIFICATION (µg par filtre) |
|------------------------|--|---|
| HDI | 0,004 | 0,013 |
| MDI | 0,003 | 0,010 |
| IPDI | 0,018 | 0,059 |
| 2,4 TDI | 0,003 | 0,009 |
| 2,6 TDI | 0,004 | 0,012 |

Tableau 9.2 Limites inférieures pour l'analyse de la forme vapeur

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | LIMITE DE DÉTECTION (µg par filtre) | LIMITE DE QUANTIFICATION (µg par filtre) |
|------------------------|--|---|
| HDI | 0,005 | 0,016 |
| MDI | 0,001 | 0,004 |
| IPDI | 0,001 | 0,004 |
| 2,4 TDI | 0,001 | 0,002 |
| 2,6 TDI | 0,001 | 0,003 |

9.2 Fidélité

La fidélité, ou précision, vise à exprimer la dispersion des résultats obtenus d'un même échantillon en appliquant le procédé expérimental à plusieurs reprises dans des conditions bien déterminées. Selon les conditions

d'exécution de l'essai, cette dispersion se décline sous forme de répliquabilité ou de répétabilité pour une méthode analytique. La fidélité correspond à la précision de la méthode.

La répliquabilité a été déterminée à partir des résultats individuels obtenus sur 24 échantillons soumis à la même procédure analytique (4 niveaux de concentration, 6 échantillons par niveau de concentration) dans le même laboratoire et dans les conditions suivantes : même analyste, même appareil et même jour.

La répétabilité a été déterminée à partir des résultats individuels obtenus de 24 échantillons soumis à la même procédure analytique (4 niveaux de concentration, 6 échantillons par niveau de concentration) dans le même laboratoire et dont au moins l'un des éléments suivants était différent : l'analyste, l'appareil, le jour.

Tableau 9.3 Précision pour l'analyse de la forme aérosol

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | RÉPLICABILITÉ (%) | RÉPÉTABILITÉ (%) |
|------------------------|-------------------|------------------|
| HDI | 3,3 | 4,3 |
| MDI | 3,0 | 5,8 |
| IPDI | 5,7 | 4,5 |
| 2,4 TDI | 2,1 | 4,6 |
| 2,6 TDI | 5,9 | 8,1 |

Tableau 9.4 Précision pour l'analyse de la forme vapeur

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | RÉPLICABILITÉ (%) | RÉPÉTABILITÉ (%) |
|------------------------|-------------------|------------------|
| HDI | 1,1 | 2,3 |
| MDI | 0,5 | 2,0 |
| IPDI | 0,6 | 3,0 |
| 2,4 TDI | 0,7 | 0,9 |
| 2,6 TDI | 0,5 | 1,0 |

9.3 Exactitude

La justesse correspond à l'écart de l'accord entre la valeur mesurée par la méthode et la valeur vraie, en concentration ou en quantité, de l'analyte dans un échantillon. Elle a été déterminée en comparant le résultat moyen qui a été obtenu sur un minimum de 10 échantillons de concentration ou quantité certifiée soumis à l'ensemble de la procédure analytique, à la valeur certifiée. La justesse se mesure, à un niveau donné de concentration, dans le domaine d'application de la méthode. Elle s'exprime en fonction de l'erreur relative.

Tableau 9.5 Exactitude et erreur relative pour les formes vapeur et aérosol

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | FORME VAPEUR | | FORME AÉROSOL | |
|------------------------|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| | EXACTITUDE (%) | ERREUR RELATIVE (%) | EXACTITUDE (%) | ERREUR RELATIVE (%) |
| HDI | 97,6 | 2,4 | 97,8 | 2,2 |
| MDI | 98,7 | 1,3 | 94,6 | -5,4 |
| IPDI | 99,3 | 0,7 | 94,3 | 5,7 |
| 2,4 TDI | 95,7 | 4,3 | 94,9 | -5,1 |
| 2,6 TDI | 94,1 | 5,9 | 94,9 | -5,1 |

9.4 Récupération

Le taux de récupération représente la quantité relative de l'analyte récupérée dans une matrice donnée. Le taux de récupération correspond à la différence (en pourcentage) entre la concentration mesurée d'un échantillon fortifié et la concentration mesurée du même échantillon non fortifié, divisée par la concentration de la substance ajoutée. Ce rapport tient compte de la transformation chimique qui s'est produite, s'il y a lieu.

Tableau 9.6 Récupération pour l'analyse de la forme aérosol

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | RÉCUPÉRATION (%) | N | CV (%) |
|------------------------|------------------|----|--------|
| HDI | 107 | 35 | 1,9 |
| MDI | 103 | 35 | 4,1 |
| IPDI | 103 | 35 | 1,4 |
| 2,4 TDI | 104 | 35 | 4,4 |
| 2,6 TDI | 107 | 35 | 9,9 |

Tableau 9.7 Récupération pour l'analyse de la forme vapeur

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | RÉCUPÉRATION (%) | N | CV (%) |
|------------------------|------------------|----|--------|
| HDI | 105 | 35 | 4,5 |
| MDI | 100 | 35 | 0,47 |
| IPDI | 96 | 35 | 3,8 |
| 2,4 TDI | 98 | 35 | 2,2 |
| 2,6 TDI | 100 | 35 | 0,22 |

9.5 Incertitude de mesure (l'incertitude liée aux matériaux de référence est incluse)

L'incertitude de mesure analytique (CV_a) de la méthode est une incertitude de mesure de type combiné. Elle est égale à la racine carrée de la variance totale obtenue en faisant la somme des variances fournies telles qu'obtenues par les incertitudes de mesure individuelles. Elle a été calculée à partir des résultats individuels du contrôle-qualité intralaboratoire obtenus sur une période de trois ans sur deux niveaux de concentration.

L'incertitude de mesure totale étendue (CV_T 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 d'un seuil de probabilité de 95 %.

Tableau 9.8 Coefficient de variation analytique (CV_a) et l'incertitude de mesure totale étendue (CV_T étendue) pour l'analyse de la forme aérosol

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | CV_a (%) | CV_T étendue (%) |
|------------------------|------------|--------------------|
| HDI | 12 | 25 |
| MDI | 8,8 | 20 |
| IPDI | 13 | 27 |
| 2,4 TDI | 5,9 | 15 |
| 2,6 TDI | 13 | 27 |

Tableau 9.9 Coefficient de variation analytique (CV_a) et l'incertitude de mesure totale étendue (CV_T étendue) pour l'analyse de la forme vapeur

| MONOMÈRE D'ISOCYANATES | CV_a (%) | CV_T étendue (%) |
|------------------------|---------------|-----------------------|
| HDI | 5,9 | 15 |
| MDI | 4,8 | 14 |
| IPDI | 11 | 23 |
| 2,4 TDI | 7,5 | 18 |
| 2,6 TDI | 7,6 | 18 |

9.6 Stabilité des échantillons

Des essais de stabilité des échantillons ont été effectués sur une période allant de 1 à 3 mois sous deux conditions d'entreposage, à 22 °C et 4 °C, à l'obscurité. Chaque type d'échantillon (fraction aérosol et fraction vapeur) a été étudié pour les monomères HDI, IPDI, 2,4-TDI, 2,6-TDI et MDI. De plus, pour la fraction aérosol, deux bases commerciales d'oligomères ont été soumises aux essais de stabilité : la N3200 pour les oligomères de HDI et la MR541 pour les oligomères de MDI.

En conclusion, pour toutes formes physiques (vapeur ou aérosol) et tous isocyanates confondus, les échantillons conservent leur intégrité, à l'obscurité, 2 semaines à 22 °C ou encore 6 semaines à 4 °C. Il est recommandé de conserver le matériel d'échantillonnage au réfrigérateur en tout temps.

La validation du HMDI n'a pas été effectuée pour les deux formes, vapeur et aérosol. Il n'y a donc aucune donnée de validation disponible pour cet isocyanate.

RÉFÉRENCES

1. Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail. IRSST, T-06 Guide technique, Montréal, Québec, (Mars 2005).
2. Règlement sur la santé et la sécurité du travail. S-2.1, r.19.01. Éditeur officiel du Québec, (2008).
3. IRSST, Guide de prévention pour une utilisation sécuritaire des isocyanates - Démarche d'hygiène du travail (RG-764), 2013.
4. International Organization for Standardization, Determination of isocyanate in air using a double-filter sampling device and analysis by high pressure liquid chromatography, ISO 17736, 2010.
5. ASTM, Standard Test Method for Determination of Aerosol Monomeric and Oligomeric Hexamethylene Diisocyanate (HDI) in Air with (Methoxy-2-phenyl-1) Piperazine (MOPIP) in the Workplace, D6561-06, Manuel de méthodes, Section 11, Volume 11.07, 2008.
6. ASTM, Standard Test Method for Determination of 2,4-Toluene Diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-Toluene Diisocyanate (2,6-TDI) in Air (with 9-(N-Methylaminomethyl) Anthracene Method) (MAMA) in the Workplace, D5932-08, Manuel de méthodes, Section 11, Volume 11.07, 2008.
7. ASTM, Standard Test Method for Determination of Gaseous Hexamethylene Diisocyanate (HDI) in Air with 9-(N-methylaminomethyl) Anthracene Method (MAMA) in the Workplace D6562-06, Manuel de méthodes, Section 11, Volume 11.07, 2008.
8. Manuel Qualité. Direction des Laboratoires révision 28, IRSST, Montréal, Québec (septembre 2018).
9. National Institute for Occupational safety and Health (NIOSH), Isocyanates, monomeric, Method 5521, Manual of Analytical Methods, Fourth Edition, 1994.
10. Document Explicatif pour Éléments de validation de méthodes. Direction des Laboratoires, IRSST révision 2, IRSST, Montréal, Québec (mai 2019).

ANNEXE A – DOMAINE D'APPLICATION, FIDÉLITÉ ET INCERTITUDE ANALYTIQUE

Tableau A.1 Informations sur les isocyanates analysés par la méthode.

| ISOCYANATES | ACRONYME | CAS | VEMP (VECD) mg/m ³ | VEMP (VECD) ppb |
|--|----------|-----------|----------------------------------|--------------------|
| Diisocyanate de 1,6-hexaméthylène | HDI | 822-06-0 | 0,034 | 5 |
| Diisocyanate de 4,4'-méthylènebisphényle | MDI | 101-68-8 | 0,051 | 5 |
| Diisocyanate d'isophorone | IPDI | 4098-71-9 | 0,045 | 5 |
| 2,4-Diisocyanate de toluène | 2,4 TDI | 584-84-9 | 0,036 (0,14)* | 5 (20) |
| 2,6-Diisocyanate de toluène | 2,6 TDI | 91-08-7 | 0,036 (0,14)* | 5 (20) |

* Mélange des deux isomères (2,4 et 2,6 TDI)

Tableau A.2 Domaine d'application de la méthode

| Isocyanates | Masse µg/échantillon | | Concentration mg/m ³ | | Volume échantillonnage recommandé* (L) |
|-------------|-------------------------|-----|------------------------------------|-------|---|
| | | | | | |
| HDI | 0,014 | 1,1 | 0,0009 | 0,075 | 15 |
| MDI | 0,018 | 1,7 | 0,001 | 0,11 | 15 |
| TDI | 0,015 | 1,2 | 0,0009 | 0,078 | 15 |
| IPDI | 0,018 | 1,5 | 0,001 | 0,097 | 15 |

* Voir section 6 pour plus de détails sur le volume d'échantillonnage

Tableau A.3 Fidélité de la méthode – forme aérosol

| Isocyanates | FIDÉLITÉ (%) | | Incertitude analytique (CV _a) (%) |
|-------------|----------------|--------------|---|
| | Répliquabilité | Répétabilité | |
| HDI | 3,3 | 4,3 | 12 |
| MDI | 3,0 | 5,8 | 8,8 |
| IPDI | 5,7 | 4,5 | 13 |
| 2,4 TDI | 2,1 | 4,6 | 5,9 |
| 2,6 TDI | 5,9 | 8,1 | 13 |

Tableau A.4 Fidélité de la méthode – forme vapeur

| Isocyanates | FIDÉLITÉ (%) | | Incertitude analytique (CV _a) (%) |
|-------------|----------------|--------------|---|
| | Répliquabilité | Répétabilité | |
| HDI | 1,1 | 2,3 | 5,9 |
| MDI | 0,5 | 2,0 | 4,8 |
| IPDI | 0,6 | 3,0 | 11 |
| 2,4 TDI | 0,7 | 0,9 | 7,5 |
| 2,6 TDI | 0,5 | 1,0 | 7,6 |

ANNEXE B – PRÉPARATION DU MATÉRIEL D'ÉCHANTILLONNAGE

B.1 Préparation du matériel d'échantillonnage

Les filtres en fibre de verre (FFV) doivent au préalable être calcinés dans un four à 400 °C pour une période de 4 heures.

B.2 Imprégnation des filtres de fibre de verre

Les FFV préalablement calcinés sont imprégnés d'une solution de 110 mg de MAMA par litre de toluène.

- Tremper les filtres dans cette solution pendant 30 minutes à l'abri de la lumière.
- Retirer les filtres de la solution et laisser sécher environ 12 heures sous la hotte sur une plaque recouverte de papier d'aluminium à l'abri de la lumière.

Les filtres imprégnés se conservent environ 3 mois au réfrigérateur (4°C).

B.3 Montage des cassettes

- Placer le support de plastique côté lisse sur le dessus;
- Ajouter le filtre de fibre de verre calciné et imprégné, côté ondulé sur le dessus;
- Terminer avec le filtre de téflon.
- Presser la cassette et sceller cette dernière à l'aide d'une bande de cellulose.
- Étiqueter la cassette pour bien l'identifier, y inscrire le numéro du lot ainsi que la date de péremption.
- Le réactif MAMA est stable pour une période de 3 mois à 4 °C. Il est recommandé d'inscrire une date d'expiration sur la cassette.

| |
|--|
| Note : Il est possible de se procurer le système d'échantillonnage à double filtre Iso-chek® qui est distribué par la compagnie SKC. (Cat n° 225-9022) |
|--|

B.4 Préparation des jarres

Les jarres contiennent une solution de 1-(2-méthoxyphényl)-pipérazine (MOPIP) dans le toluène. Cette solution permet de dériver immédiatement après l'échantillonnage, les isocyanates sous forme aérosol qui sont captés sur le filtre de téflon.

- Peser 50 mg de MOPIP dans 500 mL de toluène.
- Conserver la solution au réfrigérateur (4°C) pour une période maximale de 3 mois.
- Lors de l'envoi du matériel d'échantillonnage, identifier les jarres avec la même série de numéros que les cassettes.

B.5 Préparation des barboteurs

Les barboteurs contiennent 15 mL de la solution de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP) dans le toluène. Cette solution permet de dériver immédiatement l'isocyanate sous forme aérosol.

B.6 Imprégnation des filtres de fibre de verre pour analyse avec barboteur

Les FFV préalablement calcinés sont imprégnés d'une solution de **100 mg** de MOPIP / **100 mL** toluène.

- Tremper les filtres dans cette solution pendant 30 minutes à l'abri de la lumière.
- Retirer les filtres de la solution et laisser sécher environ 12 heures sous la hotte sur une plaque recouverte de papier d'aluminium à l'abri de la lumière.
- Procéder au montage de la cassette tel que décrit à la section B.3 en omettant le filtre de téflon. La cassette doit porter le même numéro que le barboteur correspondant.

Les barboteurs contiennent 15 mL de la solution de 1-(2-méthoxyphényl)pipérazine (MOPIP) dans le toluène. Cette solution permet de dériver immédiatement l'isocyanate sous forme aérosol.

Si la présence de fines particules est suspectée, une cassette contenant un filtre de fibre de verre imprégné de MOPIP est installée en aval du barboteur pour capter les particules inférieures à 2 μm .

Immédiatement après l'échantillonnage, le filtre imprégné de MOPIP est transféré dans le barboteur en immergeant complètement le filtre dans la solution MOPIP.

ANNEXE C – SYNTHÈSE DU DÉRIVÉ ISOCYANATE-MAMA

C.1 Synthèse du dérivé isocyanate-MAMA

C.1.1 Solution de l'isocyanate

Prélever, selon le tableau C.1 ci-dessous, 2 mmoles de l'isocyanate désiré (HDI, MDI, TDI, IPDI ou HMDI) avec une microseringue graduée et dissoudre dans 25 mL de dichlorométhane.

C.1.2 Solution MAMA

- Peser environ 1,3 g (6 mmoles) de MAMA ((N-méthylaminométhyl)-9 anthracène) et dissoudre ce soluté dans 25 mL de dichlorométhane.
- Déposer la solution de MAMA dans un ballon à 3 cols et la solution d'isocyanate dans une ampoule à addition.
- Ajouter l'isocyanate goutte à goutte à environ 25 °C avec le MAMA en agitant à l'aide d'un barreau magnétique pendant environ 1,5 heure.
- Refroidir la solution résultante dans la glace.
- Filtrer le précipité formé et le recristalliser dans le dichlorométhane.
- Une analyse par spectrométrie de masse confirmera l'identification et la pureté du dérivé urée formé.
- Les dérivés urées sous forme de poudre sont conservés dans des vials ambrés sous la hotte. Pour chaque isocyanate, un vial est identifié pour la préparation des standards et un autre sera utilisé lors de la préparation des contrôles de qualité. Il n'y a pas de date d'expiration.

Tableau C.1 Informations pertinentes pour la préparation des dérivés isocyanate-MAMA

| Isocyanate | Pesée (μL) | Pesée MAMA (g) | Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$) | Poids moléculaire du dérivé (g/mole) | Facteur conversion |
|------------|----------------------------|-------------------|---|---|-----------------------|
| HDI | 325 | 1,3 | 200 | 610 | 0,2754 |
| MDI | 1 g | 1,2 | 265 | 692 | 0,3611 |
| TDI | 575 | 1,2 | 270 | 616 | 0,2823 |
| IPDI | 210 | 0,5 | | 664 | 0,3348 |
| HMDI | 270 | 0,5 | | 705 | 0,3721 |

ANNEXE D – PURIFICATION MOPIP ET CONSERVATION DES BASES D'ISOCYANATES

D.1 Purification du MOPIP (*Inspirée de la méthode NIOSH 5521⁹*)

- Placer environ 25 g de MOPIP (1-(2-méthoxyphényl)pipérazine) dans un bécher. Le MOPIP sera sous une forme \pm solide et souvent de couleur jaunâtre.
- Ajouter environ 150 mL de pentane.
- Amener doucement à ébullition sur une plaque chauffante en brassant avec une tige en verre.
- Le MOPIP va fondre dans le pentane en chauffant. Une couche d'huile jaunâtre se forme en solution.
- Délicatement, transvider le surnageant et le dépôt blanchâtre dans un bécher propre. Laisser la couche huileuse et jaunâtre dans le bécher.
- Laisser refroidir légèrement pour éviter les éclaboussures avant d'ajouter du pentane à la couche huileuse et de recommencer à chauffer pour purifier tout le composé.
- Placer un verre de montre sur la portion purifiée et mettre sur la glace. En refroidissant, le MOPIP prendra une forme cristalline, blanche et légère.
- Assécher sous vide. On peut utiliser un petit dessiccateur avec dessiccant et laisser reposer toute la nuit.
- Transvider dans des vials ambrés 1,5 mL. Si possible, conserver sous azote.

D.2 Conservation des bases d'isocyanates

Les bases de polymères d'isocyanates sont disponibles en formats de 1 L à 4 L. Ces bases se conservent très bien à la température de la pièce dans des contenants hermétiques sous azote.

Pour empêcher leur polymérisation, transférer les solutions dans des contenants plus petits. Une grande partie est transférée dans des bouteilles de 125 mL avec un jet d'azote pour évacuer l'air avant de fermer la bouteille. Les bouteilles sont remplies au maximum possible.

Préparer également des bouteilles de petits formats qui se manipulent mieux au quotidien.

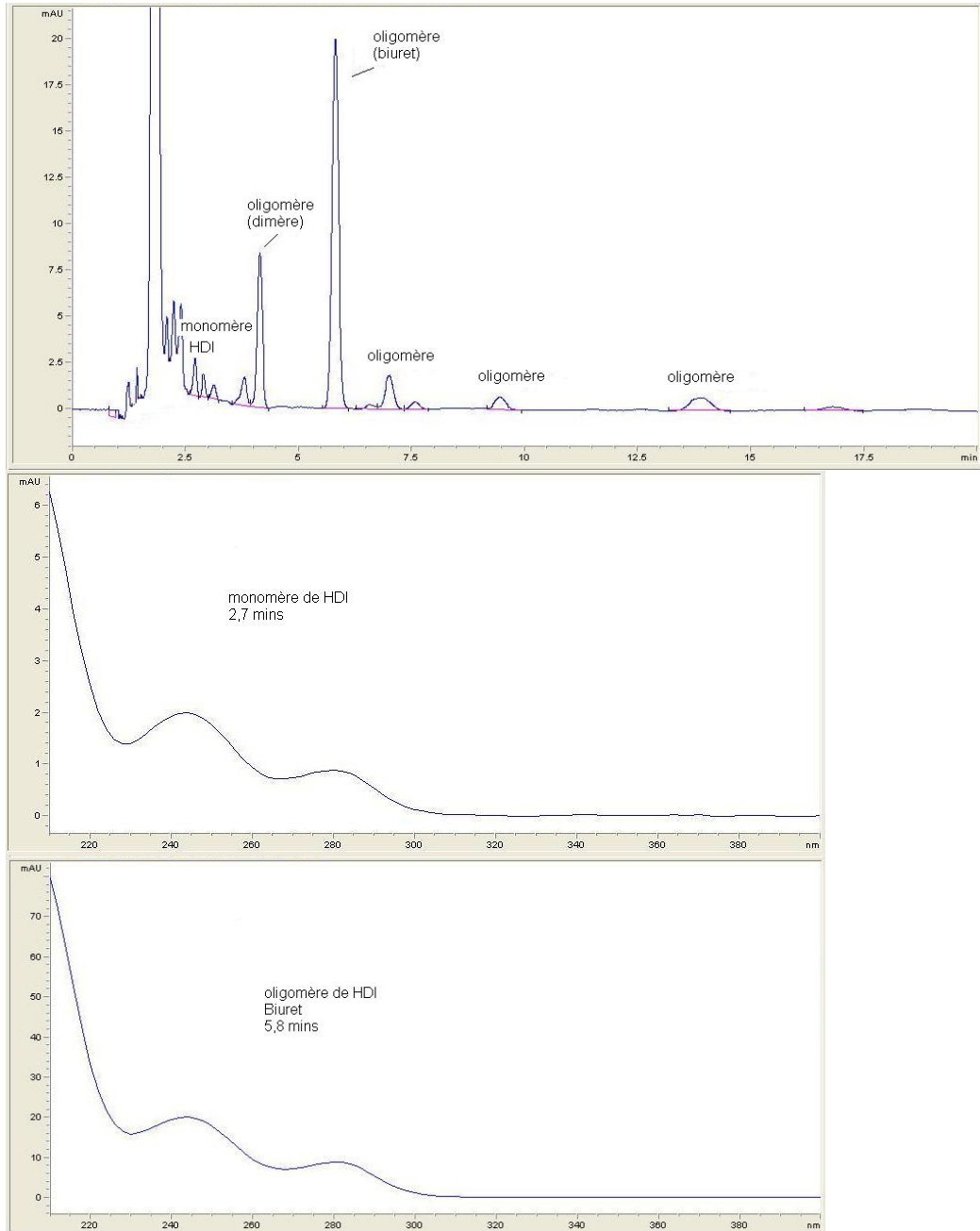
À tout moment, il est possible de vérifier l'état de polymérisation du produit en inversant la bouteille tout en observant la vitesse à laquelle la bulle va remonter. Plus la vitesse est rapide et moins le produit est polymérisé.

Une couche peut également se former sur le dessus démontrant que la base est partiellement polymérisée.

Les bases sont conservées à la température de la pièce.

ANNEXE E – SPECTRES UV GÉNÉRÉS PAR LE DÉTECTEUR DAD POUR L'IDENTIFICATION DES PICS D'OLIGOMÈRES

Figure E.1 Chromatogramme et spectres UV HDI forme aérosol (Desmodur N3200)



oligomer (biuret)
monomer of HDI

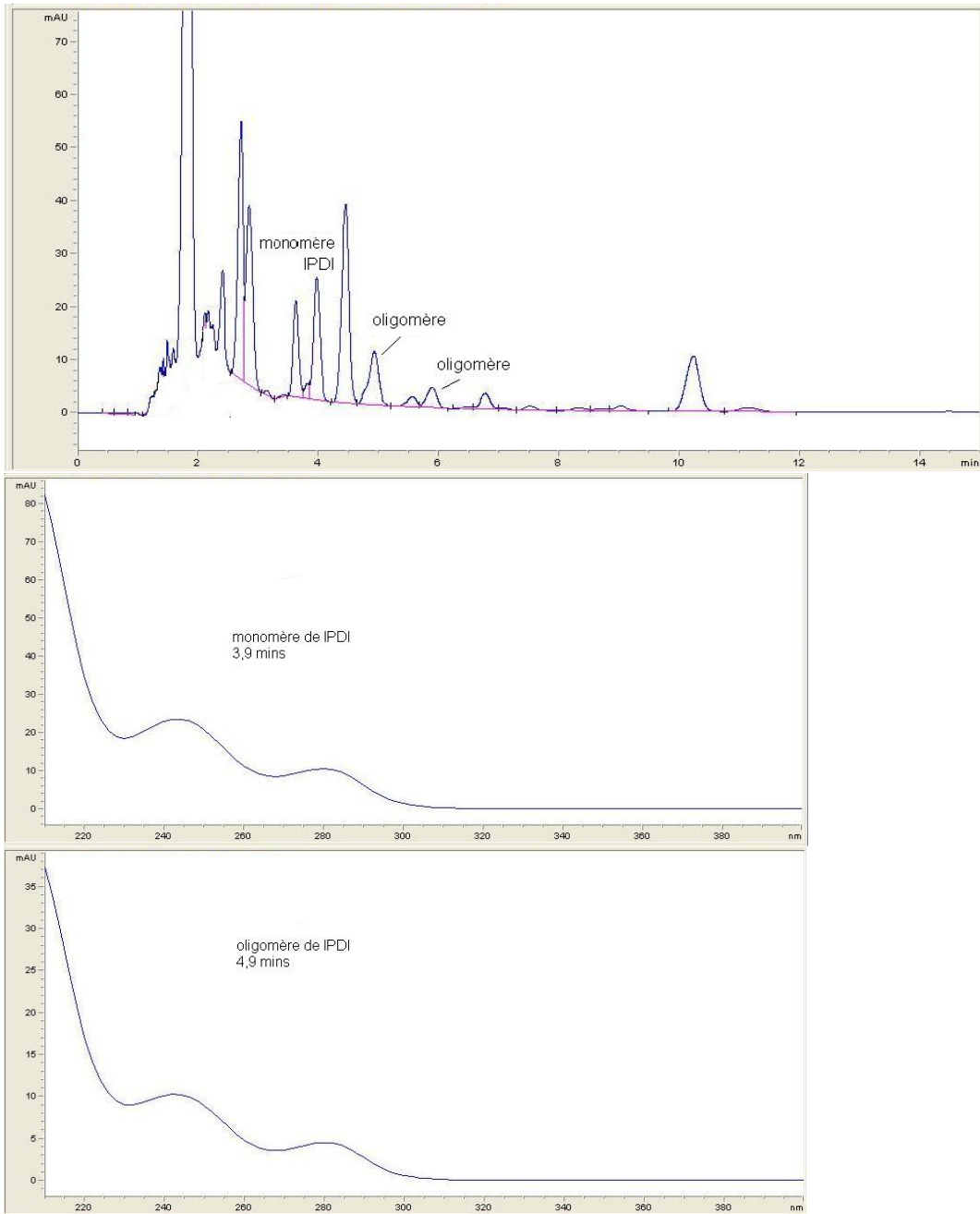
oligomer (dimer)

monomer HDI

oligomer oligomer oligomer

2.7 min
oligomer of HDI
Biuret
5.8 min

Figure E.2 Chromatogramme et spectres UV IPDI forme aérosol (*Powdura® Urethane Polyester* revêtement en poudre, poussières collectées sur filtre)



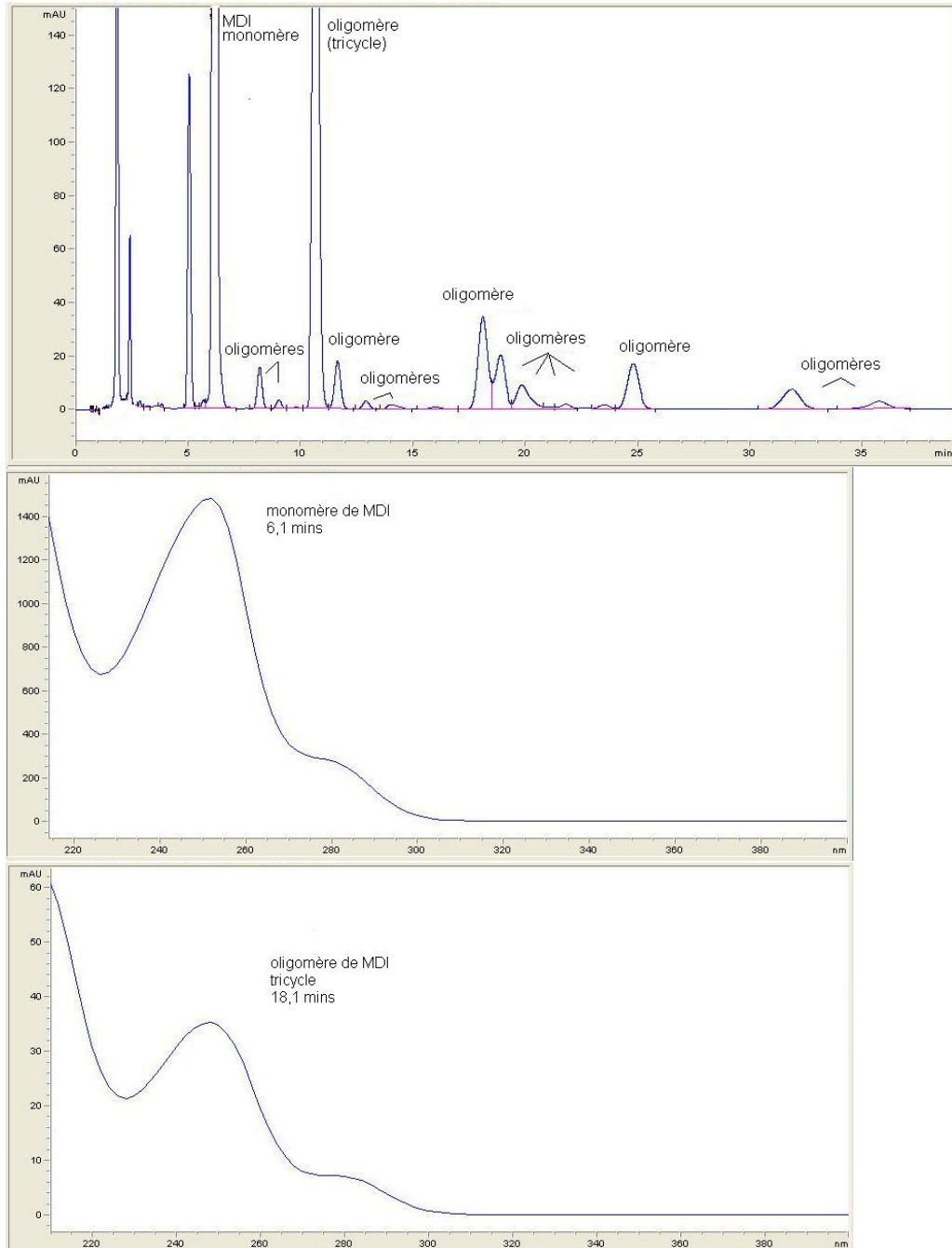
monomer IPDI

oligomer oligomer

monomer of IPDI
3.9 min

oligomer of IPDI
4.9 min

Figure E.3 Chromatogramme et spectres UV MDI forme aérosol (Mondur 200)

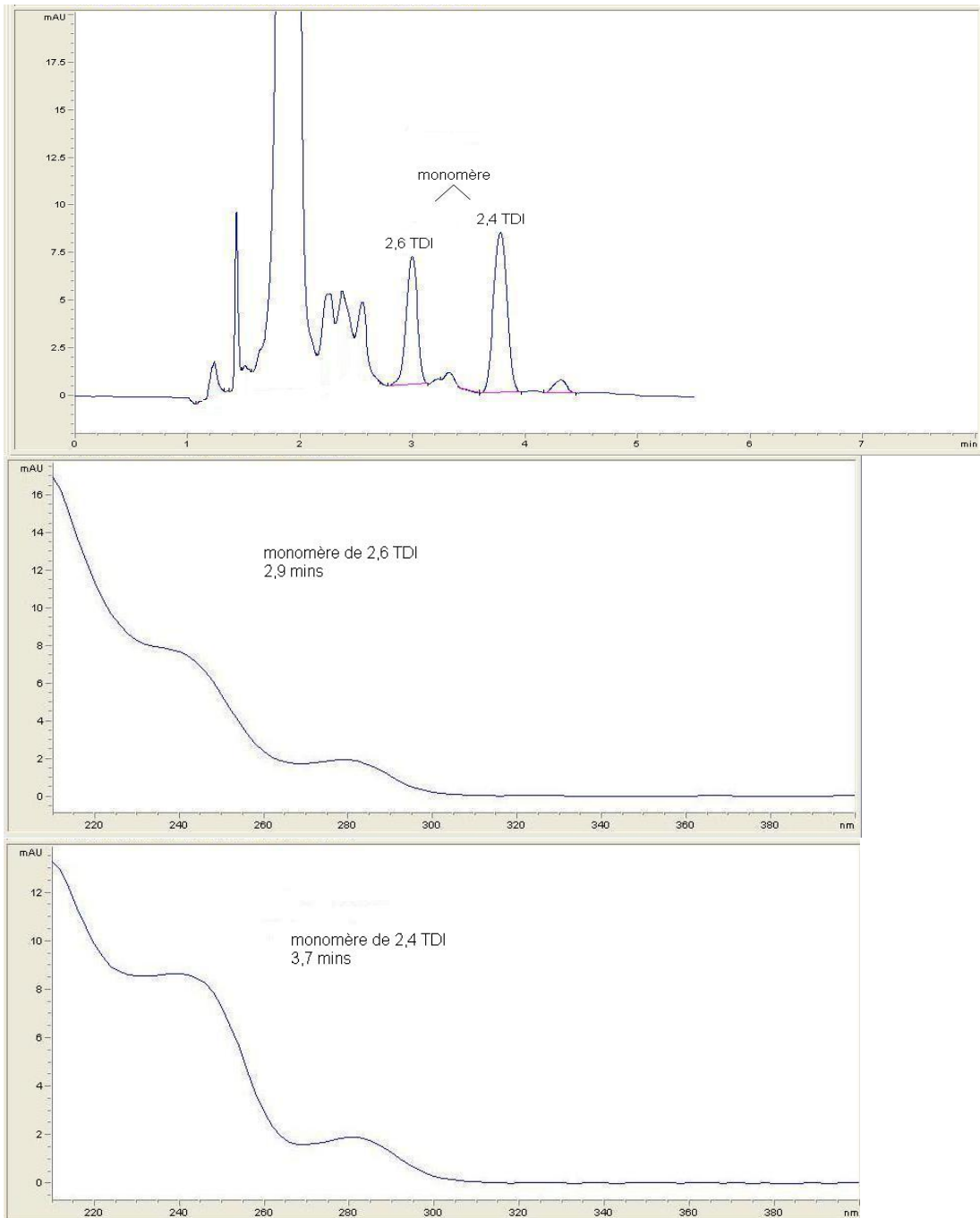


MDI monomer oligomer (tricyclic)
 oligomers oligomer oligomers oligomer oligomers oligomer oligomers
 monomer of MDI
 6.1 min

oligomer of MDI
 tricyclic
 18.1 min

Figure E.4 Chromatogram and UV spectra – TDI (mixture of isomers)

Figure E.4 Chromatogramme et spectres UV TDI (mélange isomères)



2,6-TDI monomère 2,4-TDI
 monomer of 2,6-TDI
 2.9 min

monomer of 2,4-TDI
 3.7 min