

**Caractérisation
physique et chimique
de l'exposition des travailleurs
aux isocyanates**



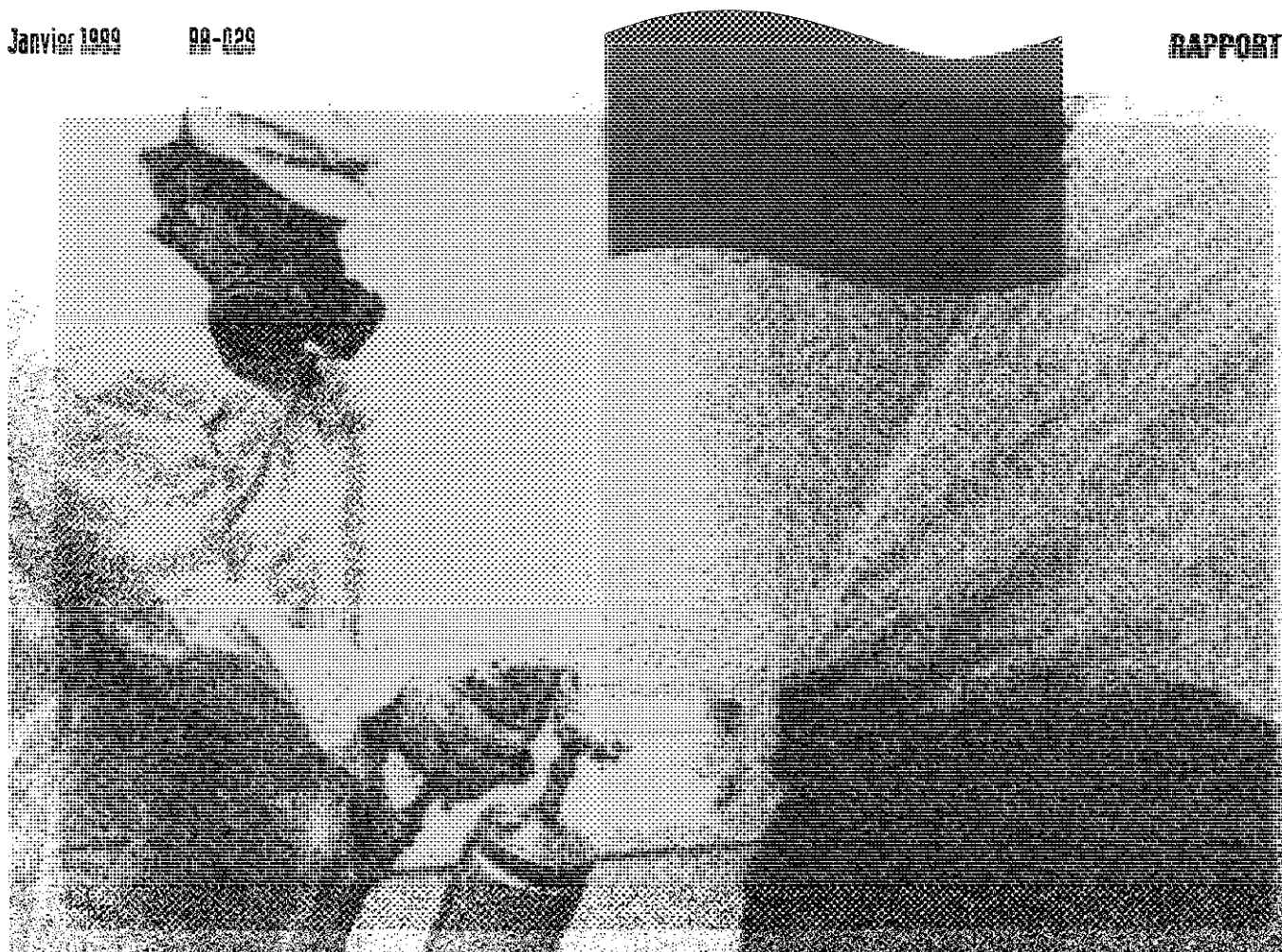
**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

Jacques Lesage
Guy Perrault
France Desjardins

Janvier 1999

99-029

RAPPORT



IRSST
Institut de recherche
en santé et en sécurité
du travail du Québec

La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

ATTENTION

Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1 551
Télécopieur: (514) 288-7636
Site internet : www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche en santé
et en sécurité du travail du Québec,

**Caractérisation
physique et chimique
de l'exposition des travailleurs
aux isocyanates**

Jacques Lesage, Guy Perrault
et France Desjardins
Direction des laboratoires, IRSST

**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

RAPPORT

REMERCIEMENTS

Mes remerciements vont, premièrement, à la direction de l'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST), et particulièrement à M. Alain Lajoie, directeur des laboratoires, pour m'avoir permis d'accéder au programme de formation de l'IRSST pour l'obtention de la maîtrise.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de recherche, M. Guy Perrault de l'IRSST et M. Yvon Pépin de l'UQAM, pour l'orientation qu'ils ont donnée au projet. Leurs nombreux conseils, recommandations et encouragements ont grandement facilité la réalisation de ce mémoire.

J'aimerais souligner le plaisir que j'ai eu à travailler avec Mme France Desjardins. Sa contribution analytique et son professionnalisme furent un élément essentiel lors de la réalisation du projet.

Que Louise Girard trouve, dans ces quelques lignes, toute ma reconnaissance pour son support scientifique constant et pour la revue de ce mémoire.

J'aimerais souligner l'intérêt et la collaboration des compagnies Air Canada et Canadair, pour m'avoir permis d'effectuer les séances d'échantillonnage en milieu de travail nécessaires à la validation des méthodes analytiques.

Je remercie également Mme Sylvie Tremblay pour son travail de correction et de présentation.

J'adresse également mes remerciements à tous mes collègues qui ont participé directement ou indirectement à la réussite du projet "isocyanates".

RÉSUMÉ

Jusqu'à maintenant, l'évaluation des polluants d'isocyanates en milieu de travail s'effectuait uniquement pour les isocyanates monomères ou pour les fonctions NCO totales sans caractérisation des différentes espèces chimiques. Ces méthodes qui utilisent les barboteurs comme technique de prélèvement nécessitent un volume d'échantillonnage de 40 L pour une limite de détection de 10 ug/m^3 . Ces contraintes analytiques s'associent mal, aux procédés de courtes périodes qui utilisent les isocyanates, à la nature complexe et aux faibles niveaux de concentration de la matrice de polluant en milieu de travail.

Nous proposons un modèle théorique de la matrice du polluant isocyanate qui partage en trois groupes les isocyanates en fonction de la nature des matières premières et des procédés utilisés. Les différentes matrices des trois groupes du modèle théorique requièrent une caractérisation physique et chimique des polluants.

D'une part, le développement d'un système d'échantillonnage à double filtre permet de caractériser la nature physique des polluants (gaz, aérosol). Ce système d'échantillonnage se compose d'un filtre de téflon qui sert à capter les aérosols. Les isocyanates gazeux passent à travers le filtre de téflon pour être captés par le filtre de fibres de verre (F.F.V.) imprégné du réactif (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA) qui réagit rapidement avec la fonction isocyanate pour former un dérivé urée stable.

D'autre part, le dosage des isocyanates s'effectue en combinant deux méthodes d'analyse. La méthode pour doser les isocyanates captés sous forme d'aérosols sur le filtre de téflon utilise le réactif (méthoxy-2 phényl-1) pipérazine (MOPIP). L'analyse effectuée par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) permet la séparation des isocyanates monomères et oligomères. Les isocyanates gazeux captés et dérivés sur le F.F.V. par le réactif MAMA, sont désorbés et analysés par CLHP. L'utilisation en série des détecteurs UV et à fluorescence permet de couvrir un domaine d'application de 0,001 à $0,5 \text{ mg/m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 15 L.

La phase de validation de la nouvelle méthode analytique consiste à faire un essai comparatif en milieu industriel entre la nouvelle méthode proposée et les méthodes déjà existantes pour le dosage des isocyanates. Les résultats obtenus dans ces interventions ont contribué statistiquement à valider la nouvelle méthode analytique et également à en documenter la performance d'application en milieu industriel et la qualité des échantillons recueillis.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	ii
RESUME.....	iv
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES FIGURES.....	viii
ABREVIATIONS ET SYMBOLES.....	ix
INTRODUCTION.....	2
1. Chimie des isocyanates.....	2
1.1 Fabrication.....	2
1.2 Réactions de polymérisation.....	4
2. Etat des connaissances.....	7
2.1 Evaluation environnementale.....	7
2.2 Evaluation toxicologique.....	12
3. Modèle d'exposition aux isocyanates.....	14
4. But de l'étude.....	17
<u>RESULTATS ET DISCUSSION</u>	19
1. Système d'échantillonnage.....	20
1.1 Critères de sélection du système d'échantillonnage des isocyanates.....	20
1.2 Evaluation de la géométrie du système d'échantillonnage..	25
1.2.1 Evaluation de l'efficacité des systèmes d'échantil- lonnage pour le captage de l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate (HDI) sous la forme gazeuse.....	26
1.2.2 Evaluation des systèmes d'échantillonnage pour les isocyanates sous forme d'aérosol.....	33

2.	Méthode analytique pour le dosage des isocyanates.....	36
2.1	Dosage des isocyanates monomères sous la forme gazeuse...	36
2.1.1	Evaluation de la stabilité du réactif MAMA.....	39
2.1.2	Evaluation de la linéarité pour le domaine d'application.....	41
2.1.3	Limite de détection.....	49
2.1.4	Interférences.....	50
2.2	Dosage des isocyanates monomères et oligomères sous la forme d'aérosol.....	51
2.2.1	Stabilité des réactifs.....	51
2.2.2	Evaluation de la linéarité pour le domaine d'application.....	52
2.2.3	Limite de détection.....	55
2.2.4	Interférences.....	55
3.	Validation des méthodes analytiques en milieux industriels....	58
3.1	Protocole théorique de validation.....	59
3.1.1	Choix des sites d'échantillonnage.....	64
3.1.2	Description du poste d'échantillonnage.....	65
3.1.3	Traitement des résultats de l'échantillonnage.....	67
3.1.4	Echantillonnage.....	68
3.2	Intervention en milieux industriels.....	68
3.2.1	Méthode comparative, évaluation des monomères.....	70
3.2.2	Méthode comparative, évaluation des oligomères.....	72
3.2.3	Méthode comparative, évaluation de la limite de quantification pour des échantillons environnementaux.....	75
3.2.4	Exposition aux isocyanates aérosols versus aérosol total.....	79
	CONCLUSION.....	81
	APPLICATIONS DE LA METHODE A DOUBLE FILTRE.....	84
	<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	86
1.	Evaluation de l'adsorption du réactif MAMA pour différents adsorbants solides.....	87
2.	Evaluation de la récupération du dérivé HDIU.....	88
3.	Réactivité du HDI avec le réactif MAMA.....	89
4.	Analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse.....	90
5.	Analyse du HDI dans l'air sous forme aérosol.....	100

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I:	Dosage des fonctions isocyanates totales
Tableau II:	Dosage des isocyanates monomères dans l'air
Tableau III:	Instruments à lecture directe pour l'évaluation des isocyanates
Tableau IV:	Modèle théorique de la matrice de polluants d'isocyanates
Tableau V:	Récupération du réactif MAMA
Tableau VI:	Récupération du HDIU
Tableau VII:	Réactivité du HDI avec réactif MAMA imprégné sur différents adsorbants solides
Tableau VIII:	Récupération du HDI gazeux sur les filtres du système d'échantillonnage
Tableau IX:	Facteurs de réponse pour le HDIU des réactifs MOPIP et MAMA
Tableau X:	Stabilité du réactif MAMA
Tableau XI:	Evaluation du HDI monomère par comparaison de deux protocoles analytiques
Tableau XII:	Evaluation des oligomères du HDI par comparaison de deux protocoles analytiques
Tableau XIII:	Evaluation de la limite de quantification du HDI monomère dans des échantillons environnementaux
Tableau XIV:	Exposition du HDI sous forme d'aérosol VS la concentration d'aérosol total
Tableau XV:	Domaine d'application du dosage du HDI monomère gazeux
Tableau XVI:	Domaine d'application du dosage du HDI monomère aérosol
Tableau XVII:	Domaine d'application du dosage des oligomères de HDI aérosol

LISTE DES FIGURES

- Figure 1: Formation des dérivés, urée et biuret, à partir du monomère d'isocyanate
- Figure 2: Schéma de principe pour la sélection d'un adsorbant solide lors de l'échantillonnage des isocyanates sous forme gazeuse
- Figure 3: Schéma de principe pour la sélection d'un adsorbant solide pour l'échantillonnage des isocyanates monomères et oligomères sous forme d'aérosol
- Figure 4: Système d'échantillonnage à double filtre
- Figure 5: Spectre UV du dérivé HDIU
- Figure 6: Spectre fluorescence du dérivé HDIU
- Figure 7: Courbe de linéarité du détecteur UV pour le dosage du monomère HDIU
- Figure 8: Courbe de linéarité du détecteur à fluorescence pour le dosage du monomère HDIU
- Figure 9: Chromatogramme UV et fluorescence pour un standard de HDIU, calcul de l'indice de pureté
- Figure 10: Courbe de linéarité du détecteur UV pour le dosage du monomère HDIU du réactif MOPIP
- Figure 11: Chromatogramme de la base DESMODUR-N. A) monomère de HDI
B) oligomères de HDI
- Figure 12: Courbe de linéarité du détecteur UV pour le dosage des oligomères HDIU, du réactif MOPIP
- Figure 13: Processus de validation d'une méthode analytique
- Figure 14: Chromatogramme UV et fluorescence du dosage de HDI monomère dans un échantillon environnemental

ABBREVIATIONS ET SYMBOLES

NCO	:	fonction isocyanate
$\mu\text{g}/\text{m}^3$	:	microgramme par mètre cube
L	:	litre
mg/m^3	:	milligramme par mètre cube
TDI	:	toluène diisocyanate
MDI	:	diphényle méthane diisocyanate
HDI	:	hexaméthylène-1,6 diisocyanate
IPDI	:	isophorone diisocyanate
$\bar{X}$	:	moyenne d'une population
C.V.	:	coefficient de variation $\frac{S}{\bar{X}} \times 100 = \text{C.V.}$
C.V._t	:	$\sqrt{\text{C.V.}_1 + \text{C.V.}_2 + \dots}$
PM	:	phase mobile
DMF	:	diméthyl formamide
F.F.V.	:	filtre de fibre de verre
MAMA	:	(N-méthyl aminométhyl)-9 anthracène
MOPIP	:	(méthoxy-2 phényl-1) pipérazine
NTTRO	:	(nitro-4 benzyl)-N-propylamine
CLHP	:	chromatographe liquide à haute performance
HDIU	:	dérivé urée du HDI
CH_3CN	:	acétonitrile
F.R.	:	facteur de réponse
UV	:	ultraviolet
ν	:	degré de liberté
S	:	écart-type

P	:	niveau de confiance
λ	:	longueur d'onde
TLV [®]	:	concentration admissible (Threshold Limit Value) mg/m ³

INTRODUCTION

INTRODUCTION

1. CHIMIE DES ISOCYANATES

1.1 Fabrication

La production de polymères à base d'isocyanates débute vers 1940. L'utilisation de ces polymères ne tarde pas à s'implanter dans plusieurs secteurs industriels particulièrement en raison de leurs propriétés de flexibilité et de durabilité. Après le début d'une production massive de ces produits dans les milieux industriels, les effets toxicologiques des isocyanates chez l'humain commencent à se manifester (1,2). Sous plus d'un aspect, le problème de sensibilisation asthmatique aux isocyanates et à leurs dérivés se présente de la même façon que la mousse urée-formaldéhyde, il y a quelques années. Cependant, contrairement à la mousse urée-formaldéhyde, le domaine d'utilisation des isocyanates n'a cessé de croître durant les dix dernières années. Cet accroissement s'associe à l'utilisation d'une grande variété d'isocyanates et de copolymères pour produire une gamme de polymères aux propriétés diverses. Mentionnons la préparation des isocyanates, les synthèses spécialisées comme les pesticides, les mousses de polyuréthane souples, semi-rigides et rigides, les peintures, les élastomères, les colles, les revêtements d'isolation, les fibres de textiles et les plastiques.

La majorité de ces domaines d'application nécessite l'utilisation

d'isocyanates polyfonctionnels. Les molécules à deux ou trois fonctions isocyanates sont d'utilisation courante.

Les isocyanates les plus utilisés sont peu variés. Mentionnons les principaux: le toluène diisocyanate (TDI) dans la préparation de mousse souple et semi-rigide, le diphenyle méthane diisocyanate (MDI) dans les peintures, les mousses rigides et l'isolation, l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate (HDI) et l'isophorone diisocyanate (IPDI) également dans les peintures.

Ces substances sont rarement utilisées sous leur forme monomère. En effet, dans le but de modifier les propriétés physiques des constituants de départ et des produits, les isocyanates sont plutôt utilisés sous forme d'oligomères (dimère, trimère) ou sous forme de dérivés urée et biuret. Les formes de pré-polymère les plus courantes demeurent les dérivés, urée et biuret, en raison de leur stabilité. La figure 1 présente la réaction de formation de ces dérivés à partir du monomère de diisocyanate.

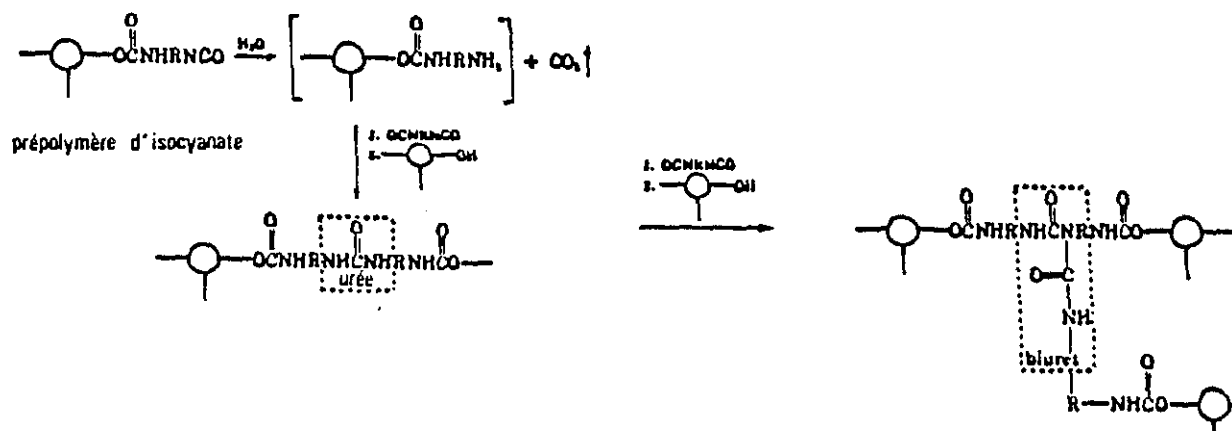
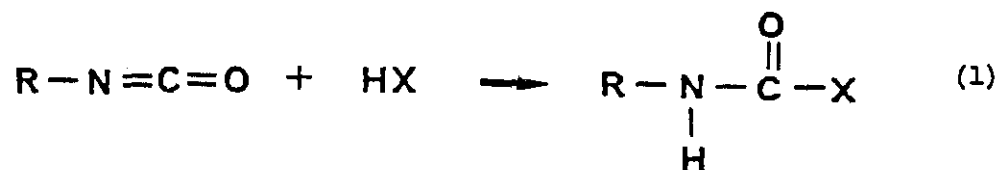


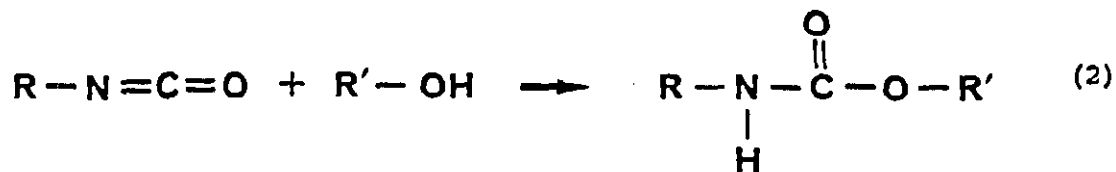
Figure 1: Formation des dérivés urée et biuret à partir du monomère d'isocyanate

1.2 Réactions de polymérisation

Les isocyanates réagissent rapidement avec une grande variété de substances organiques et peuvent également réagir entre eux. La réaction normale de polymérisation se caractérise par une attaque de la double liaison azote-carbone de la fonction NCO suivie d'une addition d'un copolymère. Cette réaction implique l'utilisation de copolymères possédant un hydrogène acide. Lors de la réaction de polymérisation, le proton du copolymère s'attache à l'azote de la fonction isocyanate et le radical (X) s'additionne sur le carbonyl de la fonction isocyanate (équation (1)).



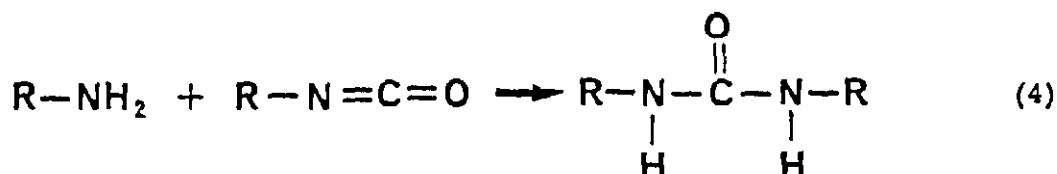
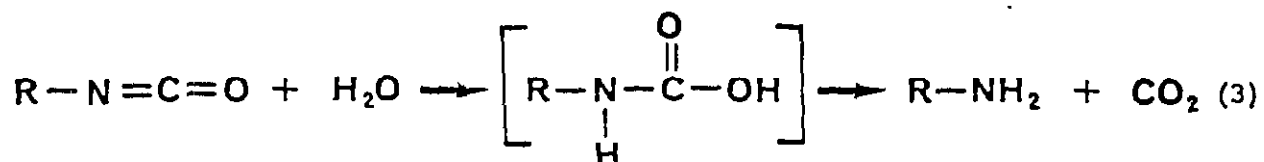
La réaction de polymérisation la plus courante des isocyanates s'effectue avec des fonctions alcools pour former un uréthane (équation (2)).



Cette réaction de polymérisation se produit normalement entre un diisocyanate, ou son dérivé biuret, et un dialcool ou un polyalcool pour former un polyuréthane réticulé. Le choix de l'alcool, substitué ou linéaire, sera déterminant sur les propriétés du polymère désiré.

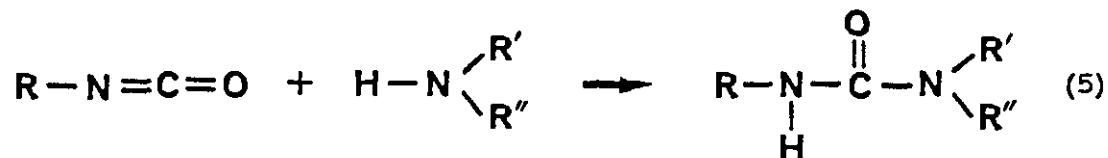
Ces types de polymères sont de production courante dans les industries de fabrication de mousses de polyuréthane, d'élastomères, des produits de recouvrement et des peintures.

Les isocyanates s'hydrolysent rapidement pour former des amines qui réagissent avec une autre fonction isocyanate pour produire les dérivés urées disubstitués (équations (3) et (4)).



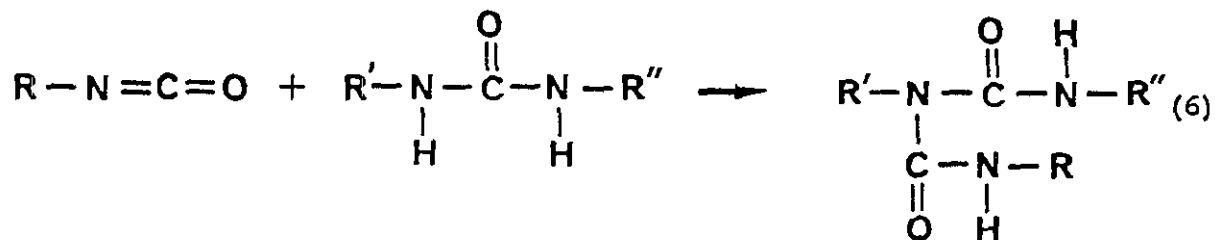
La réaction (3) trouve son application dans la production de mousse souple où le dégagement de CO_2 provoque la formation d'alvéoles dans la mousse de polyuréthane. Ces réactions sont également mises à profit dans les systèmes d'élimination de ces polluants, par l'utilisation de rideaux d'eau dans les hottes de ventilation.

Comme les réactions (4) et (5) le présentent, les isocyanates réagissent avec les amines primaires ou secondaires qui possèdent un proton labile, pour former des dérivés urées.



Ce type de réaction utilisant une amine secondaire est utilisé pour stabiliser les isocyanates lors de l'échantillonnage de ces polluants dans l'air en vue d'une analyse.

Les dérivés urées réagissent lentement à haute température avec les isocyanates pour former les dérivés biurets (équation (6)).



Les dérivés biurets sont produits commercialement, entre autres pour leur utilisation dans les peintures. Le biuret le plus utilisé est produit avec l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate (HDI).

Ces mécanismes de réaction ne représentent qu'une partie des réactions impliquant les isocyanates. Cependant sur le plan de l'application industrielle, ils constituent la base des réactions de polymérisation (3,4,5).

2. ÉTAT DES CONNAISSANCES

Jusqu'à maintenant l'étude de l'exposition des travailleurs utilisant les isocyanates a principalement porté, sur les composés d'applications commerciales, notamment le toluène diisocyanate (TDI). Les publications sur l'exposition des travailleurs aux isocyanates commerciaux, autres que le TDI, et les quelques diisocyanates revus par NIOSH, sont rares. La majorité d'entre elles se concentre sur le dosage dans l'air des isocyanates soit de façon spécifique (6) ou de façon globale en considérant seulement la fonction NCO (7). Quelques publications traitent également de la toxicité de ces produits (8,9).

L'état des connaissances reliées aux problèmes d'exposition des travailleurs aux isocyanates peut se diviser en deux volets: le dosage des isocyanates dans l'air et la toxicité de ces substances.

2.1 Évaluation environnementale

Il existe plusieurs méthodes pour doser les principaux isocyanates par échantillonnage sur filtre imprégné (10), sur tube imprégné (11,12) ou dans des barboteurs (10,13,14) suivi d'une analyse par colorimétrie (14) ou chromatographie (10,11,12,15). Cependant, jusqu'à maintenant aucune démarche analytique n'a été développée ou adaptée pour arriver à une réponse détaillée sur la caractérisation chimique et physique des isocyanates dans l'environnement de travail.

Chronologiquement les premières méthodes mises au point pour l'évaluation des isocyanates se caractérisent par l'utilisation d'un réactif qui forme directement un chromophore avec la fonction NCO ,ou avec la fonction amine formée par l'hydrolyse de la fonction isocyanate. Le chromophore est ensuite analysé quantitativement par spectroscopie dans le visible. La sensibilité moyenne de ces méthodes n'est que de $0,02 \text{ mg/m}^3$ pour l'isocyanate monomère, pour un volume d'échantillonnage de 40 L (14). De plus l'un des plus grands désavantages demeure que la technique analytique utilisée ne permet aucune distinction entre les oligomères, les monomères et les différents isocyanates , puisqu'il s'agit d'un dosage colorimétrique. Ce désavantage rend difficile, voire presque impossible, l'interprétation des résultats si l'on tente de les mettre en relation avec la réglementation québécoise ou américaine qui est spécifique pour chaque polluant.

Les méthodes où l'isocyanate doit passer par un intermédiaire amine avant de réagir avec le réactif, présentent un désavantage supplémentaire, soit la possibilité d'interférence positive provoquée par la présence d'autres amines dans le procédé.

Cependant cette première classe de méthodes représente un avantage intéressant pour l'évaluation des fonctions NCO totales, monomère et oligomère. La réglementation britannique est basée sur ce type de méthode pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs (16,17).

Le tableau I résume une revue de la littérature des différentes méthodes pour l'évaluation des fonctions isocyanates totales.

Tableau I
Dosage des fonctions isocyanates totales

METHODES	SUBSTRAT	ECHANTILLONNAGE	ANALYSE
Colorimétrie (18)	oligomères	barboteur HCl + DMSO (sulfoxyde de diméthyle)	U.V. (ultraviolet) 353 nm Dérivé fluoro-1 dinitro-2,4 benzène limite 0,002 ppm
MOPIP (17)	oligomères	barboteur (méthoxy-2 phényl)-1 pipérazine dans toluène	titrage du réactif U.V. 254 nm limite 0,24 X 10 ⁻⁶ moles de fonctions isocyanates/15 mL
MARCALI colorimétrie (14)	oligomères	barboteur HCl + CH ₃ COOH	U.V. 555 nm dérivé (naphthyl-1)N éthylène-1 amine limite 0,007 ppm

La seconde classe de méthodes analytiques présente un raffinement analytique qui permet l'identification des principaux isocyanates. Ainsi, les réactifs de cette deuxième classe sont spécifiques à la fonction isocyanate, et le mode d'analyse contribue à améliorer la spéciation des différents isocyanates et même la séparation des isomères. De plus, pour certains dérivés, la limite de détection est améliorée par l'utilisation de détecteur spécifique.

Le tableau II présente une revue des différentes méthodes de dosage pour les isocyanates monomères.

Tableau II
Dosage des isocyanates monomères dans l'air

METHODES	SUBSTRAT	ECHANTILLONNAGE	ANALYSE
colorimétrie (18)	aliphatiques et aromati- ques	barboteur HCl + DMSO	U.V. 353 nm Dérivé fluoro-1 dinitro-2,4 benzène
MAMA (7,12)	aliphatiques et aromati- ques	barboteur (N-méthylamino- méthyl)-9 anthracène (MAMA) dans toluène ou XAD-2 imprégné du réactif MAMA	CLHP U.V. 254 nm Fluorescence limite 0,1 ng/m ³
MOPIP (17,19,20,21)	aliphatiques et aromati- ques	barboteur méthoxy-2 phényl)-1 pipérazine (MOPIP) dans toluène	CLHP U.V. 254 nm ou électrochimie limite 200 pg/10 mL
ETHANOL (21,22,23)	aromatiques	barboteur éthanol	CLHP U.V. 246 nm limite 2 ng/m ³
NITRO (22,24,25,26) 21)	aromatiques et aliphati- ques	barboteur nitro-4 benzyl-N-propy- lamine (Nitro) dans toluène ou filtre de fibre de verre imprégné de réactif Nitro	CLHP U.V. 254 nm limite de 5 à 10 ng/m ³
IRSST Méthodes 110-2/111-2	aromatiques	barboteur acétonitrile + diéthyla- mine	CLHP U.V. 225 nm limite 0,02 mg/m ³

Il existe également une approche analytique qui utilise les instruments à lecture directe pour une évaluation presque instantanée de la concentration des isocyanates dans l'environnement. Compte tenu du fait que ces détecteurs ne sont spécifiques qu'à la fonction NCO, les avantages et désavantages de ces techniques s'apparentent beaucoup à ceux de la première classe pour doser les isocyanates totaux. Le tableau III présente ces instruments.

Tableau III
Instruments à lecture directe pour
l'évaluation des isocyanates

METHODES	SUBSTANCES	ECHANTILLONNAGE	ANALYSE
MDA GMD (27,28,29)	TDI + autres isocyanates	Instrument à lecture directe, ruban imprégné avec le réactif BRENTHOL G.B.*	Colorimétrie limite 0,002 ppm
Infrarouge (12)	Monomères + oligomères	Instrument à lecture directe	Dosage des fonctions NCO Bande d'élonga- tion des liai- sons NCO à 2 247 cm ⁻¹ limite 0,03 ppm
* BRENTHOL G.B.: hydroxy-2 H-benzo(a)-11 carbozole carboxy-3 p-anisidide			

2.2 Évaluation toxicologique

La présentation de l'évaluation toxicologique des isocyanates dans ce mémoire a pour objectif de contribuer à documenter la problématique de l'exposition à ces substances, tout en appuyant le caractère de priorité et de pertinence de l'étude.

La liste des produits pouvant causer de l'asthme professionnel contient plus de 100 substances (30) et la liste continue de s'allonger (31,32). La famille des isocyanates fait partie de cette liste.

L'asthme professionnel observé chez les mesureurs de grains, fut décrit pour la première fois en 1700(33). Ce n'est cependant qu'en 1951 que les français Fuchs et Valade (34) font la description détaillée de l'asthme professionnel dû aux isocyanates, spécifiquement le toluène diisocyanate (TDI).

Les isocyanates peuvent entraîner plusieurs types de maladies respiratoires: intoxication aiguë, atteinte fonctionnelle respiratoire aiguë et chronique, asthme professionnel.

- Intoxication aiguë

Ces atteintes surviennent à des expositions environnementales dépassant les 0,02 ppm. De nombreux cas de ces intoxications ont été rapportés dans la littérature (35,36). Ces intoxications se

caractérisent par des symptômes et signes d'irritations conjonctivale et nasale.

- Atteinte fonctionnelle respiratoire obstructive aiguë et chronique
Ces atteintes ont été observées chez des travailleurs exposés quotidiennement à des concentrations d'isocyanates inférieures à 0.02 ppm (37,38).

- Asthme professionnel

L'asthme professionnel est l'atteinte à la santé causée par les isocyanates la plus fréquente et la mieux documentée (39,40). Le mécanisme exact du déclenchement de l'asthme aux isocyanates demeure obscur en dépit d'études multiples (40,41). La littérature rapporte également qu'un travailleur déjà sensibilisé peut être victime d'une crise d'asthme lorsqu'il est exposé à des concentrations aussi basses que 0,2 ppb (8,9).

Considérant que, dans les différents mécanismes proposés, le déclencheur de l'asthme demeure la fonction NCO, une toxicité équivalente pour les monomères et les oligomères doit donc être envisagée. Cependant très peu d'études ont été effectuées pour évaluer la toxicité des oligomères (8).

3. MODELE D'EXPOSITION AUX ISOCYANATES

La nature complexe de l'exposition aux isocyanates dans différents environnements peut être généralisée de la façon suivante. Durant la réaction de polymérisation des isocyanates, plusieurs polluants sont émis dans l'environnement de travail. Selon le procédé et le stade de la réaction, les isocyanates sont libérés dans l'environnement en différentes proportions sous formes de monomères et d'oligomères. Le type de procédé et les propriétés physiques des produits modifient la génération dans l'air de ces monomères et oligomères en phase gazeuse ou aérosol.

Dans un effort pour rationaliser ce problème complexe d'exposition, tout en conservant le maximum d'information sur la nature de l'exposition (monomère, oligomère, gaz, aérosol), nous proposons un modèle théorique d'exposition (Tableau IV). Cette classification est faite, en fonction des matières premières, des procédés et des produits issus des réactions.

Ce modèle distribue les isocyanates en trois groupes soit: le groupe des monomères, le groupe des oligomères et le groupe des polymères.

Chacun de ces groupes se caractérise par une matrice distincte de polluants distincte.

Tableau IV

Modèle théorique de la matrice de polluants d'isocyanates

GROUPES	NATURE DES MATIERES	TYPES DE POLLUANTS		INDUSTRIES
		Chimiques	Physiques	
Monomères	Monoisocyanates Diisocyanates volatils (phase initiale du procédé)	NCO monomère Trace NCO (oligomère)	Gazeux Aérosol	Synthèses spé- cialisées Fabrication d'isocyanates Fabrication de prépolymères Polymérisation (par coulée ou moulage et mousse souple)
Oligomères	Diisocyanates non volatils Polyisocyanates Prépolymères (oligomères) Diisocyanates volatils (phase finale du procé- dé)	NCO oligomère NCO monomère Trace NCO monomère	Aérosol Aérosol Gazeux	Polymères (plastiques et élastomères) Fabrication de bases prépoly- mérisées Peintures et verniss Mousses semi- rigides et rigi- des Colles, textiles Revêtements (isolants)
Polymères	Polyuréthanes	Produits de décomposition Petite quan- tité de NCO monomère	Gaz et aérosol Gaz	Fonderies (à la coulée) Acierie (à la coulée) Extrusion et mélange à haute température

Ainsi, le groupe des monomères, incluent les industries de synthèse utilisant les isocyanates comme réactifs. Par exemple les industries de préparation de polyuréthane par coulage et par injection, et les industries de préparation des bases prépolymérisées. Les expositions aux isocyanates dans ce groupe se caractérisent par une exposition importante aux monomères gazeux. L'exposition aux oligomères est moins importante. Ces oligomères se retrouvent principalement sous la forme d'aérosol et dans une faible proportion sous la forme gazeuse.

Le groupe des oligomères provient des industries de fabrication de plastique, d'élastomère, de peinture, de mousse semi-rigide et rigide ainsi que des industries de recouvrement. Ce groupe se caractérise par une matrice de polluants qui se compose principalement d'oligomères sous forme d'aérosol, et dans une proportion moins importante de monomères présents sous forme de gaz et d'aérosol.

Finalement, le groupe des polymères provient des industries qui utilisent les polyuréthanes, telles que les fonderies. Bien que ces polyuréthanes ne devraient pas contenir de fonction isocyanate libre en concentration significative, la littérature rapporte que lors de la dégradation thermique de ces substances, plusieurs polluants, dont les isocyanates monomères et oligomères, peuvent être générés dans l'environnement.

L'évaluation de l'exposition aux isocyanates pour chacun des groupes du modèle théorique demande le développement de nouvelles techniques spécialisées d'échantillonnage et d'analyse pour caractériser chacune de ces espèces.

4. BUT DE L'ÉTUDE

L'objectif principal de l'étude consiste à définir et à mettre au point les outils analytiques nécessaires à l'évaluation des différents types de matrices de polluants d'isocyanates selon les différents groupes décrits dans le modèle théorique (Tableau IV). Cet objectif sera atteint en trois étapes successives, soit par le développement d'un système d'échantillonnage, la mise au point des méthodes analytiques et la validation de ces outils analytiques en milieu industriel.

Les trois types de matrice de polluants du modèle théorique requièrent une caractérisation physique et chimique de ceux-ci. Toutefois, cette caractérisation ne devrait pas être exhaustive mais plutôt adaptée à la connaissance des procédés, des effets sur la santé et des possibilités techniques. D'une part, l'implantation d'un système d'échantillonnage doit permettre de prévoir la nature physique des polluants présents, sous la forme de gaz ou d'aérosol. D'autre part, la mise au point des méthodes d'analyse doit chercher à identifier les polluants présents, sous la forme de monomère et d'oligomère.

Finalement un essai comparatif doit être effectué en milieu industriel entre les nouvelles méthodes proposées et les méthodes déjà existantes, pour fin de validation. Ces interventions serviront également à évaluer l'applicabilité et la fiabilité de ces nouvelles méthodes pour l'évaluation des polluants que propose le modèle théorique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Résultats et discussion

1. LE SYSTEME D'ÉCHANTILLONNAGE

En hygiène industrielle l'évaluation d'un nouveau polluant dans l'air passe par la mise au point d'une méthode de captage du polluant, et par la mise au point d'une méthode analytique. Ce chapitre traitera des critères de sélection et de l'évaluation d'un système d'échantillonnage pour les différents isocyanates présents dans l'environnement sous la forme gazeuse ou aérosol.

Plusieurs classes de système d'échantillonnage sont disponibles pour l'évaluation des polluants dans l'air. Pour chacune des classes, diverses variantes sont offertes pour rendre l'échantillonnage sélectif à différents types de polluants. Les grandes classes de système d'échantillonnage sont les filtres, les barboteurs, les tubes d'adsorbant solide et les dosimètres passifs (42).

Dans un environnement de travail, avec la présence de multiples polluants, les critères de sélection sont un élément important pour le développement et l'implantation d'un système d'échantillonnage.

1.1 Critères de sélection du système d'échantillonnage des isocyanates

La sélection d'un système d'échantillonnage passe par l'évaluation de plusieurs critères de sélection. De façon générale les critères à considérer, reliés au prélèvement des isocyanates dans l'air, sont:

- permettre le fractionnement des polluants selon leur nature physique,
- être d'une application pratique lors de l'échantillonnage en poste personnel,
- réduire le nombre de manipulations des échantillons lors de l'utilisation.

Les critères de sélection du système d'échantillonnage reliés à l'analyse des échantillons sont:

- les faibles possibilités d'interférences,
- le nombre de manipulations de l'échantillon doit être maintenu au minimum afin d'éviter toute contamination avant l'analyse,
- la méthode d'extraction du polluant doit être compatible avec la méthode d'analyse,
- la stabilité des produits, réactifs et solvants,
- un délai d'analyse acceptable,
- l'efficacité de captage et de récupération du polluant doit être supérieure à 90% pour les standards dans le but d'éviter toute correction des résultats.

Pour les fins de l'étude les différents systèmes d'échantillonnage disponibles et les critères de sélection sont présentés sous forme de schéma décisionnel (Figure 2). Le captage par adsorbant solide a été préféré en raison de sa facilité d'utilisation en prélèvement personnel.

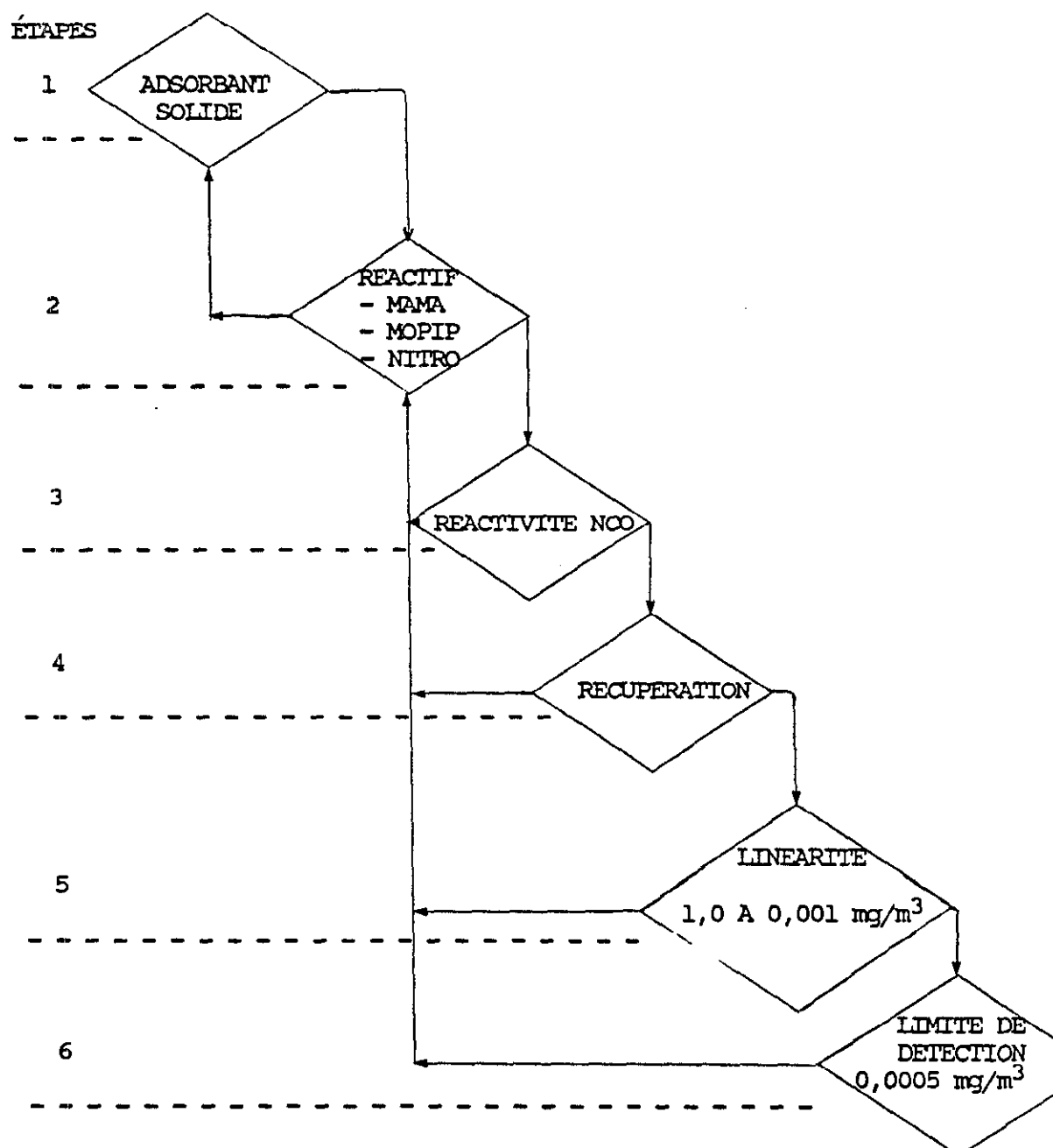


Figure 2: Schéma décisionnel pour la sélection d'un adsorbant solide lors de l'échantillonnage et l'analyse des isocyanates sous forme gazeuse

L'utilisation de ce schéma décisionnel permet une étude séquentielle des différents critères de sélection pour définir l'ordre d'évaluation.

La première étape réfère au choix d'un adsorbant solide pouvant être sélectif aux polluants gazeux. Dans la deuxième étape, le choix judicieux d'un réactif pour l'imprégnation de l'adsorbant solide est nécessaire afin d'assurer la stabilité des fonctions isocyanates par la formation d'un dérivé sans délai. Les étapes suivantes sont toutes reliées, elles visent, à la fois, l'évaluation de la performance combinée de l'adsorbant solide et du réactif sélectionné. Un résultat négatif, dans l'une de ces étapes, renvoie (côté gauche) à la sélection d'un autre réactif, combiné à l'un des adsorbants solides.

Le cheminement de ces décisions, du côté positif (côté droit), aboutit à la sélection d'un adsorbant solide et d'un réactif utilisable pour l'échantillonnage des isocyanates monomères sous la forme de gaz.

De la même façon, un schéma décisionnel est proposé pour l'évaluation des isocyanates monomères et oligomères sous la forme d'aérosol (gouttelette solide ou liquide) (Figure 3). La sélection de ce système doit être compatible à celui sélectionné pour l'échantillonnage des gaz afin de permettre une évaluation exacte du niveau de concentration du polluant dans l'air. L'union des deux composantes du système (gaz et aérosol) permet une évaluation complète des polluants d'isocyanates.

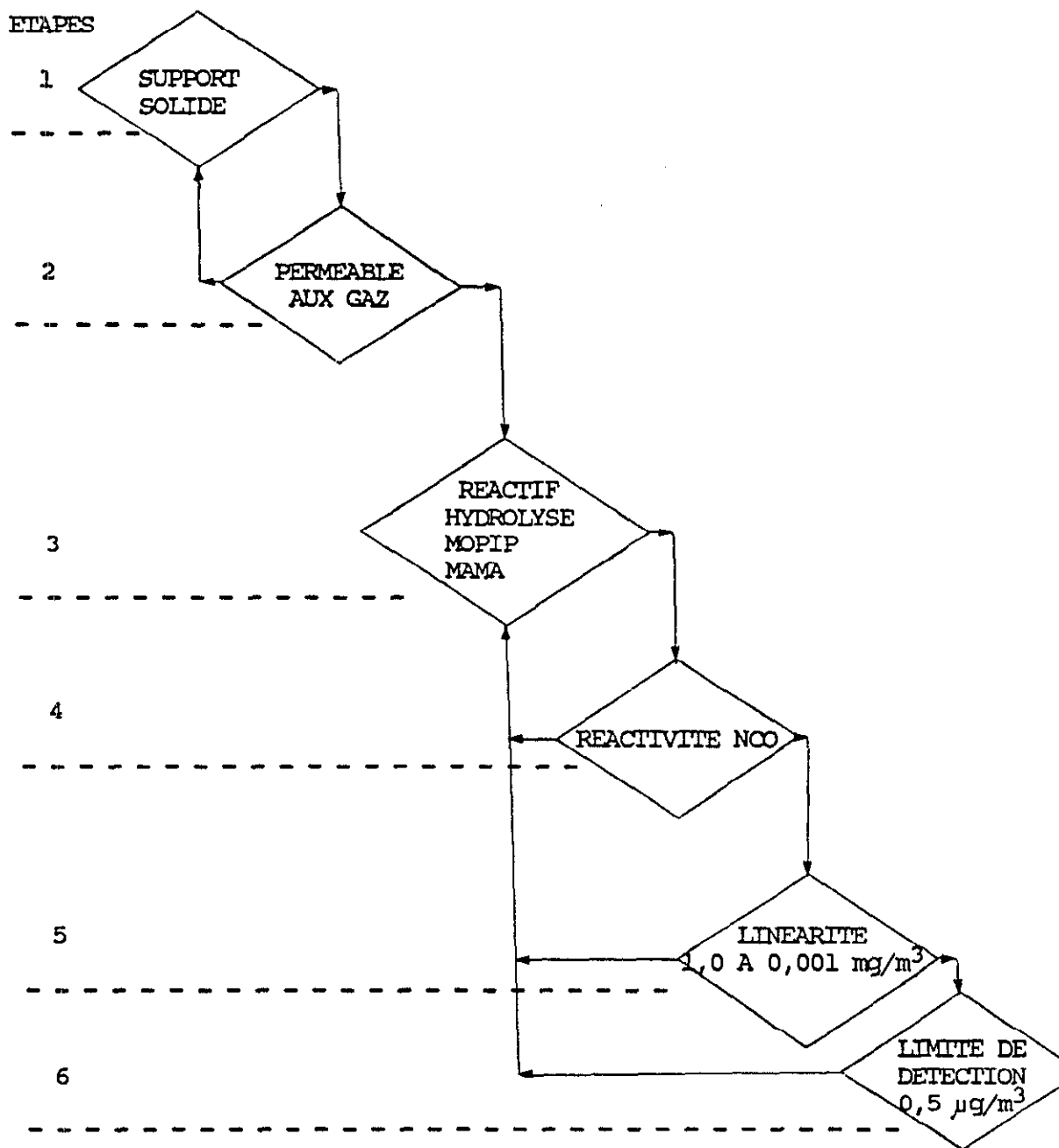


Figure 3: Schéma décisionnel pour la sélection d'un adsorbant solide pour l'échantillonnage et l'analyse des isocyanates monomères et oligomères sous forme d'aérosol

La première étape de la figure 3 réfère au choix d'un filtre conçu pour l'échantillonnage des aérosols. Dans la seconde étape, ces filtres sont évalués de façon à s'assurer qu'ils ne présentent aucune interférence avec le système d'échantillonnage des gaz. La troisième étape propose une série de réactifs utilisables après l'échantillonnage, pour stabiliser les fonctions isocyanates captées sous la forme d'aérosol. Les étapes suivantes sont toutes reliées et visent à évaluer la performance du réactif sélectionné.

Un résultat négatif, dans une de ces étapes, renvoie (côté gauche) au choix d'un autre réactif. L'aboutissement positif à toutes ces étapes, du côté positif (côté droit), conduit à la sélection d'un système d'échantillonnage pour les isocyanates sous la forme d'aérosol. Ce système sera combiné au système sélectionné pour l'échantillonnage des isocyanates gazeux.

1.2 Évaluation de la géométrie du système d'échantillonnage

Avec les éléments de système d'échantillonnage disponible seules deux géométries sont possibles pour répondre à la caractérisation physique des polluants (gaz/aérosols):

- A) Un système d'échantillonnage se composant d'un filtre qui recueille d'abord les polluants présents sous la forme d'aérosol, suivi d'un tube ou d'un barboteur servant à capter les autres polluants, sous la forme gazeuse ou microparticulaire, qui n'auraient pas été retenus par le filtre.

- B) Un système d'échantillonnage à double filtre, le premier filtre servant à retenir les aérosols et le second, imprégné d'une solution collectrice, piège les isocyanates gazeux.

Ces systèmes seront implantés dans la mesure où les méthodes analytiques et les réactifs pourront s'adapter aux différentes géométries des systèmes d'échantillonnage tout en tenant compte de la réactivité des isocyanates.

L'hexaméthylène diisocyanate (HDI) a été sélectionné comme polluant modèle pour l'évaluation des systèmes d'échantillonnage premièrement en raison de ses propriétés physiques qui répondent aux exigences des tests proposés, et également en raison de l'application répandue de ce produit, principalement dans le domaine des peintures. Le choix du réactif MAMA comme réactif d'imprégnation sera discuté dans la section analytique, chapitre II.

1.2.1 Évaluation de l'efficacité des systèmes d'échantillonnage pour le captage de l'hexaméthylène-1,6 diisocyanate (HDI) sous la forme gazeuse

L'évaluation des systèmes d'échantillonnage pour le HDI passe par trois étapes:

- A) l'évaluation de l'adsorption du réactif MAMA sur différents adsorbants solides,
- B) la récupération du dérivé urée du HDI, soit le HDIU,
- C) la réactivité du HDI et du réactif MAMA.

A) Évaluation de l'adsorption du réactif MAMA sur différents adsorbants solides

Cette évaluation est nécessaire pour déterminer si le réactif MAMA a une affinité avec l'adsorbant solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant doit être suffisante pour que le réactif capte totalement les quantités typiques de polluant provenant des aires de travail.

La quantité de réactif imprégné est équivalente à celle contenue dans un barboteur soit 1×10^{-6} mole (partie expérimentale). Dans un premier temps, le réactif en solution est imprégné sur les différents adsorbants solides. Après le séchage de l'adsorbant, le réactif est récupéré à l'aide d'un solvant de désorption. Dans cette étape, une variété de solvants ont été utilisés pour évaluer leur capacité de désorption. Le tableau V présente la récupération du réactif MAMA pour différents adsorbants solides et différents solvants de désorption.

Tableau V

Récupération du réactif MAMA

SOLVANT DE DESORPTION	CHROMOSORB-102		ORBO-43		TENAX		F.F.V.	
	X %	C.V.%	X %	C.V.%	X %	C.V.%	X %	C.V.%
Acétonitrile	34	5	43	15	75	3	78	3
Toluène	21	23	27	6	46	15	60	11
Acétonitrile/ tampon 66:33	54	7	40	8	74	4	74	5

Tampon: 3% triéthylamine pH = 3.0 acide phosphorique

$\bar{X}$: moyenne des récupérations (3 échantillons)

C.V.: coefficient de variation

L'évaluation du pourcentage de récupération est effectuée en considérant uniquement le pic chromatographique du réactif MAMA à 1,25 min.

La description des conditions chromatographiques est présentée dans la section partie expérimentale.

Le tube de Tenax, et le filtre de fibre de verre s'avèrent les meilleurs adsorbants solides pour le réactif MAMA en considérant que le réactif récupéré sera la quantité de réactif chimiquement disponible pour dériver les isocyanates. L'acétonitrile présente la meilleure performance lors des désorptions pour le réactif.

- B) L'évaluation de la récupération du dérivé urée formé entre le HDI et le réactif MAMA (HDIU)

La récupération du HDIU de l'adsorbant solide est évaluée par deux techniques, l'équilibre de phase et l'adsorption (43,44).¹

- 1) Équilibre de phase: le HDIU est placé dans le solvant de désorption contenant l'adsorbant solide. Un temps d'équilibre d'une heure est observé avant l'analyse.
- 2) Adsorption: une solution contenant le HDIU est déposée sur l'adsorbant solide. Après séchage de l'adsorbant, le HDIU ainsi adsorbé est récupéré avec un solvant de désorption.

¹ Ces deux techniques équivalentes sont utilisées pour vérifier que le produit (HDIU) à analyser ne présente aucune affinité avec l'adsorbant solide.

Le tableau VI présente le pourcentage de récupération du HDIU sur un tube de Tenax et sur un filtre de fibre de verre (F.F.V.).

Tableau VI
Récupération du HDIU

METHODES	TENAX		F.F.V.	
	X%	C.V.%	X%	C.V.%
Equilibre de phase	100	2,0	104	2,0
Adsorption	82	3,6	86	2,3

$\bar{X}$: moyenne des récupérations
C.V.: coefficient de variation

Les résultats sont une moyenne de 5 échantillons. Le solvant de désorption est un mélange de phase mobile (PM) et de diméthyl formamide (DMF) dans un rapport 33/66.

Ces résultats montrent que la récupération du HDIU sur le Tenax et le F.F.V., par la technique d'équilibre de phase, est de l'ordre de 100% et très reproductible. Compte tenu des valeurs de récupération supérieures à 100% dans ces expériences nous supposons la présence d'une interférence ou d'une dégradation des standards. Bien que la récupération du HDIU, par la technique d'adsorption, est inférieure à celle de la technique par équilibre de phase les coefficients de variation observés pour chacune des techniques montrent des précisions identiques.

C) Réactivité du HDI

L'évaluation de la réactivité du HDI avec le réactif MAMA s'effectue par deux techniques, l'adsorption liquide et l'adsorption gazeuse.

- 1) Adsorption: une solution HDI/CH₃CN est déposée sur l'adsorbant solide imprégné de réactif MAMA. Après séchage le dérivé urée HDIU produit est récupéré avec le solvant de désorption (partie expérimentale).
- 2) Adsorption en phase gazeuse: le HDI gazeux est introduit quantitativement dans une enceinte. A l'aide d'une pompe, un volume de cet air est filtré à travers l'adsorbant solide imprégné de réactif MAMA. Par la suite le dérivé urée HDIU produit est récupéré avec le solvant de désorption (partie expérimentale).

Le tableau VII présente le pourcentage de récupération du dérivé HDIU produit par les techniques d'adsorption et de génération.

TABLEAU VII

Réactivité du HDI avec réactif MAMA
imprégné sur différents adsorbants solides

METHODE	TENAX		F.F.V.	
	X%	C.V.%	X%	C.V.%
Adsorption	105	1,5	85	4,5
Génération	65	7	84	2,2

Dosage du HDIU produit après la réaction.

$\bar{X}$: concentration moyenne (5 résultats)

C.V.: coefficient de variation.

Les résultats pour les tubes Tenax montrent un écart de 40% entre les deux techniques d'évaluation. La valeur obtenue pour l'adsorption (105%) s'explique par le fait que le HDI en solution est directement déposé sur les granules de Tenax imprégnés de MAMA. Ceci implique qu'une partie seulement des granules est saturée, ce qui facilite la récupération lors de la désorption et possiblement que le Tenax produit une interférence positive au dosage du HDIU. Le résultat de 65% obtenu par la technique de génération, s'explique par le fait que le HDI introduit dans le tube sous forme gazeuse peut s'adsorber sur le verre du tube et la laine de verre qui retient les granules de Tenax. Une expérience subséquente a confirmé qu'environ 10% du HDI généré était retenu et dérivé sur la laine de verre, laquelle était imprégnée du réactif MAMA lors de l'imprégnation des granules de Tenax.

Les résultats pour les filtres de fibre de verre sont du même ordre de grandeur pour les deux techniques d'évaluation. L'efficacité de récupération par la technique de génération a été améliorée dans une expérience subséquente par l'utilisation d'un filtre imprégné avec plus de réactif MAMA soit 2 mL de $1,0 \times 10^{-3}$ M au lieu de 1 mL. On obtient alors pour le dérivé HDIU une récupération de 97% avec un coefficient de variation de 4,6%, dans les mêmes conditions de désorption.

L'utilisation d'un filtre de fibre de verre imprégné du réactif MAMA semble être le système qui présente les meilleures performances pour l'échantillonnage des isocyanates sous forme gazeuse.

Comparativement à l'utilisation du barboteur, le filtre de fibre de verre présente un avantage au niveau de la manipulation de l'échantillon avant l'analyse; le filtre contenant le polluant, sous forme de dérivé urée, est désorbé directement dans le solvant d'injection. Cette technique de désorption évite l'étape de l'évaporation de la solution collectrice du barboteur.

Après avoir sélectionné le système d'échantillonnage pour les polluants gazeux, il reste maintenant à sélectionner un système pour l'échantillonnage des polluants sous forme d'aérosol pour le coupler éventuellement avec celui-ci.

1.2.2 Évaluation des systèmes d'échantillonnage pour les isocyanates sous forme d'aérosol

Comme il a été décrit à la section 1.2, des filtres sont utilisés pour capter les aérosols dans l'environnement. Ainsi la géométrie du système d'échantillonnage compatible avec le système retenu pour l'échantillonnage des gaz se compose d'un système à double filtre. Le premier filtre, inerte face aux polluants gazeux, retient les aérosols et le second, le filtre de fibre de verre imprégné du réactif MAMA (section 1.2.1) capte les polluants gazeux. Bien que plusieurs filtres puissent retenir les aérosols, la sélection du premier filtre du système d'échantillonnage doit être faite en fonction du caractère inerte de celui-ci, en présence d'isocyanates gazeux.

Les filtres ont été sélectionnés à partir de données de la littérature (6,43,45), en se basant sur les critères d'efficacité de captage, de capacité de rétention des aérosols et de leur propriété inerte vis-à-vis des gaz. Le filtre de fibre de verre et le filtre de Teflon ont été retenus pour études.

L'évaluation des différents filtres, pour vérifier leur perméabilité au gaz, s'effectue à l'aide de la génération de HDI gazeux. Le HDI gazeux doit passer à travers le premier filtre sous évaluation pour être totalement récupéré sur le second filtre en fibre de verre imprégné de réactif MAMA.

L'évaluation de la capacité de rétention sur les filtres a été

effectuée en utilisant la technique d'adsorption en phase gazeuse. Immédiatement après l'échantillonnage en chambre de génération, les filtres pour capter les aérosols sont déposés dans une solution de réactif MAMA pour dériver le HDI retenu sur ces filtres. Le HDIU est alors analysé selon la méthode MAMA utilisée pour l'analyse des gaz. Le tableau VIII présente la récupération du HDI gazeux retenu sur le filtre de fibre de verre ou le filtre de Teflon sélectionné pour capter les aérosols.

TABLEAU VIII

Récupération du HDI gazeux sur les filtres du système d'échantillonnage.

METHODE	FILTRE DE TEFLON		F.F.V.	
	X%	C.V. %	X%	C.V. %
Génération	1,5	0,38	11	2,6

$\bar{X}$: concentration moyenne (3 échantillons)
C.V.: coefficient de variation

L'analyse des résultats démontre que le filtre de fibre de verre présente une affinité avec le polluant gazeux HDI comparativement au filtre de Teflon. Cette affinité ne peut s'expliquer que par une adsorption physique du HDI dans le réseau des fibres du filtre.

Le filtre de Teflon a donc été sélectionné pour l'échantillonnage des isocyanates sous forme d'aérosol, car c'est le filtre qui présente le moins d'affinité pour les isocyanates gazeux.

Le système d'échantillonnage à double filtre comprenant un filtre de Teflon suivi d'un filtre de fibre de verre imprégné de réactif MAMA, a été retenu pour les études ultérieures parce qu'il présente la meilleure performance sur les tests de validation en laboratoire.

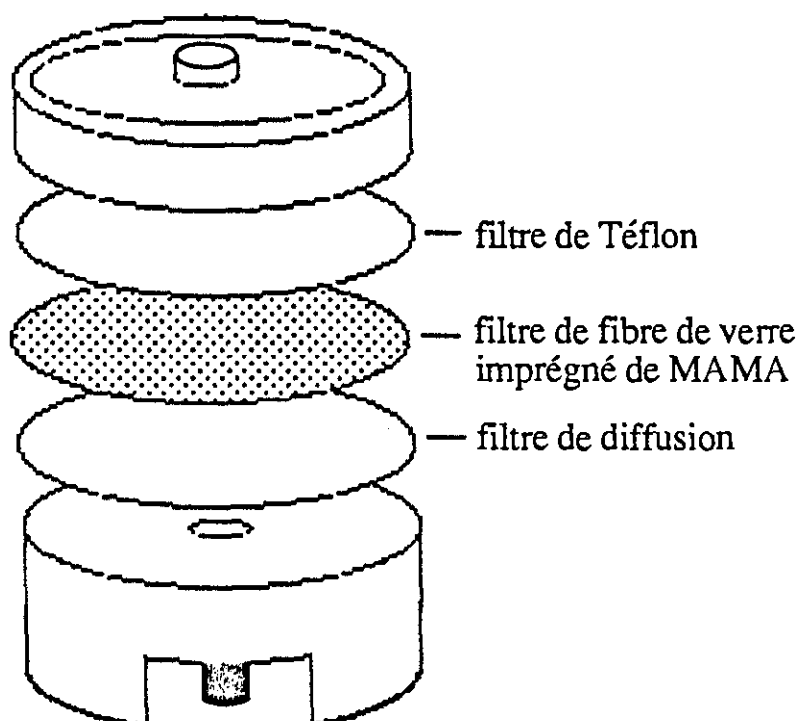


Figure 4: Système d'échantillonnage pour les isocyanates

2. MÉTHODE ANALYTIQUE POUR LE DOSAGE DES ISOCYANATES

Ce chapitre vise à identifier et à décrire la mise au point des outils analytiques nécessaires à l'évaluation des différentes matrices de polluants des isocyanates, en considérant les trois groupes décrits dans le modèle théorique d'exposition (Tableau IV).

Pour déterminer la composition chimique des polluants conduisant à une exposition des travailleurs aux isocyanates, le protocole analytique doit répondre à certaines exigences.

- Les méthodes analytiques doivent permettre l'évaluation qualitative des isocyanates monomères de façon spécifique et caractériser les aliphatiques, aromatiques de même que leurs isomères.
- Le domaine d'application des méthodes d'analyse pour les monomères tels que le TDI, le MDI et le HDI, doit couvrir des concentrations variant de 1% à 500% de la norme de 0,14 mg/m³ (46) soit de 0,001 à 1,0 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 15 L. La limite inférieure de quantification est fixée à 1% de la norme afin d'apporter de l'information supplémentaire au problème de sensibilisation asthmatique qui se manifeste même à ces niveaux de concentration.

2.1. Dosage des isocyanates monomères sous la forme gazeuse

Cette section présente les raisons pour lesquelles le réactif (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA) a été sélectionné pour être

imprégné sur le filtre de fibre de verre du système d'échantillonnage du chapitre 1 (isocyanates gazeux).

A partir du tableau II, trois réactifs présentent un intérêt soit, le (méthoxy-2phényl)-1 pipérazine (MOPIP), le (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA), et le (nitro-4 benzyl)-N-propylamine (NITRO). Ces réactifs sont des amines secondaires qui réagissent avec la fonction isocyanate pour produire un dérivé urée. L'analyse des dérivés est effectuée par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

Le réactif NITRO présente un désavantage important en raison de sa limite inférieure de détection qui est trop élevée pour le dosage du dérivé urée. Les réactifs MOPIP et MAMA offrent une meilleure limite de détection pour ces composés. Cette dernière performance est associée à l'utilisation en série de détecteurs complémentaires et plus sélectifs. Le dérivé urée du réactif MOPIP peut être analysé par CLHP avec une utilisation séquentielle d'un détecteur U.V. ($\lambda = 242$ nm) et un détecteur électro-chimique (potentiel de + 1 mV sur électrode de graphite). De la même façon, le dérivé urée du réactif MAMA peut être analysé par CLHP en utilisant en série un détecteur UV ($\lambda = 254$ nm) et un détecteur à fluorescence (longueur d'onde d'excitation 254 nm et longueur d'onde d'émission 412 nm). L'utilisation séquentielle de détecteurs permet d'obtenir des indications supplémentaires concernant la caractérisation et la pureté du produit. L'évaluation de la pureté peut être effectuée par le calcul d'un rapport constant entre la

réponse du dérivé urée au détecteur UV et celle du détecteur spécifique complémentaire (électrochimique ou fluorescence).

Un élément important à considérer dans le choix du réactif est l'évaluation des facteurs de réponse des détecteurs par le dosage du dérivé urée. Les valeurs obtenues des facteurs de réponse du détecteur UV montrent que l'utilisation du dérivé urée du réactif MAMA présente une meilleure sensibilité que le dérivé du réactif MOPIP. Le tableau IX présente les facteurs de réponse expérimentaux obtenus pour l'analyse du dérivé urée du HDI soit le HDIU.

TABLEAU IX

Facteurs de réponse pour le HDIU des réactifs MOPIP et MAMA

	DETECTEUR U.V.	DETECTEUR FLUORESCENCE
HDIU / MOPIP	0,3105	---
HDIU / MAMA	0,1768	0,0591

C'est également pour une question de disponibilité analytique des détecteurs U.V. et fluorescence que le réactif MAMA fut sélectionné.

L'évaluation de la performance analytique du réactif MAMA s'effectue à partir des étapes proposées dans le schéma décisionnel à la figure 2 de la section 1.1, soit:

- Evaluation de la stabilité du réactif MAMA.

- Evaluation de la linéarité des détecteurs UV et fluorescence pour le domaine d'application proposé.
- Evaluation de la limite de détection.
- Evaluation des interférences possibles.

2.1.1 Évaluation de la stabilité du réactif MAMA

L'évaluation de la stabilité du réactif MAMA imprégné sur le filtre de fibre de verre (F.F.V.) est très importante pour définir une période sécuritaire d'utilisation, la période d'utilisation se définissant comme étant la période qui s'écoule entre l'imprégnation du filtre et son utilisation en milieu industriel. Cette période détermine également la fréquence de production des systèmes d'échantillonnage.

Une évaluation de la stabilité du réactif MAMA est effectuée en vérifiant périodiquement la réactivité de la fonction isocyanate avec le réactif imprégné. Après leur imprégnation, les systèmes d'échantillonnage sont conservés au réfrigérateur à 4°C. A chaque mois, trois systèmes d'échantillonnage de la série à évaluer sont sélectionnés. Une solution d'isocyanate est ajoutée. Après évaporation du solvant le dérivé urée est récupéré et analysé par CLHP (partie expérimentale). Cette expérience s'effectue en parallèle avec une série de filtres fraîchement imprégnés, considérés comme groupe témoin.

TABLEAU X
Stabilité du réactif MAMA

RECUPERATION	TEMPS 0		TEMPS 1 mois		TEMPS 2 mois		TEMPS 3 mois	
	$\bar{X}\%$	C.V. %	$\bar{X}\%$	C.V. %	$\bar{X}\%$	C.V. %	$\bar{X}\%$	C.V. %
HDIU	97	4,6	98	3,0	95	4,3	96	3,7

Résultats présentés sur une moyenne de trois échantillons.

$\bar{X}$: moyenne des résultats

C.V.: coefficient de variation

Pour cette période d'évaluation de trois mois, la réactivité du réactif MAMA n'est pas altérée. Dans le contexte d'une utilisation en milieu industriel, cette période de stabilité du réactif est suffisamment longue pour s'assurer d'un échantillonnage de qualité. Cependant la période d'utilisation maximale devra être évaluée dans une expérience subséquente. On sait toutefois que le réactif MAMA se dégrade à long terme (20,47). Par conséquent, l'utilisation du système d'échantillonnage près de la limite maximale de la période d'utilisation présenterait certains risques au niveau de la capacité d'adsorption du système d'échantillonnage, et également sur la qualité du chromatogramme obtenu lors de l'analyse. Donc, pour avoir un échantillonnage fiable, la production de ces systèmes est renouvelée à tous les trois mois. Cette période pourrait être plus longue.

2.1.2 Évaluation de la linéarité pour le domaine d'application

Le domaine de la linéarité des détecteurs UV et fluorescence a été évalué avec le HDI dérivé sous sa forme urée (HDIU) avec le réactif

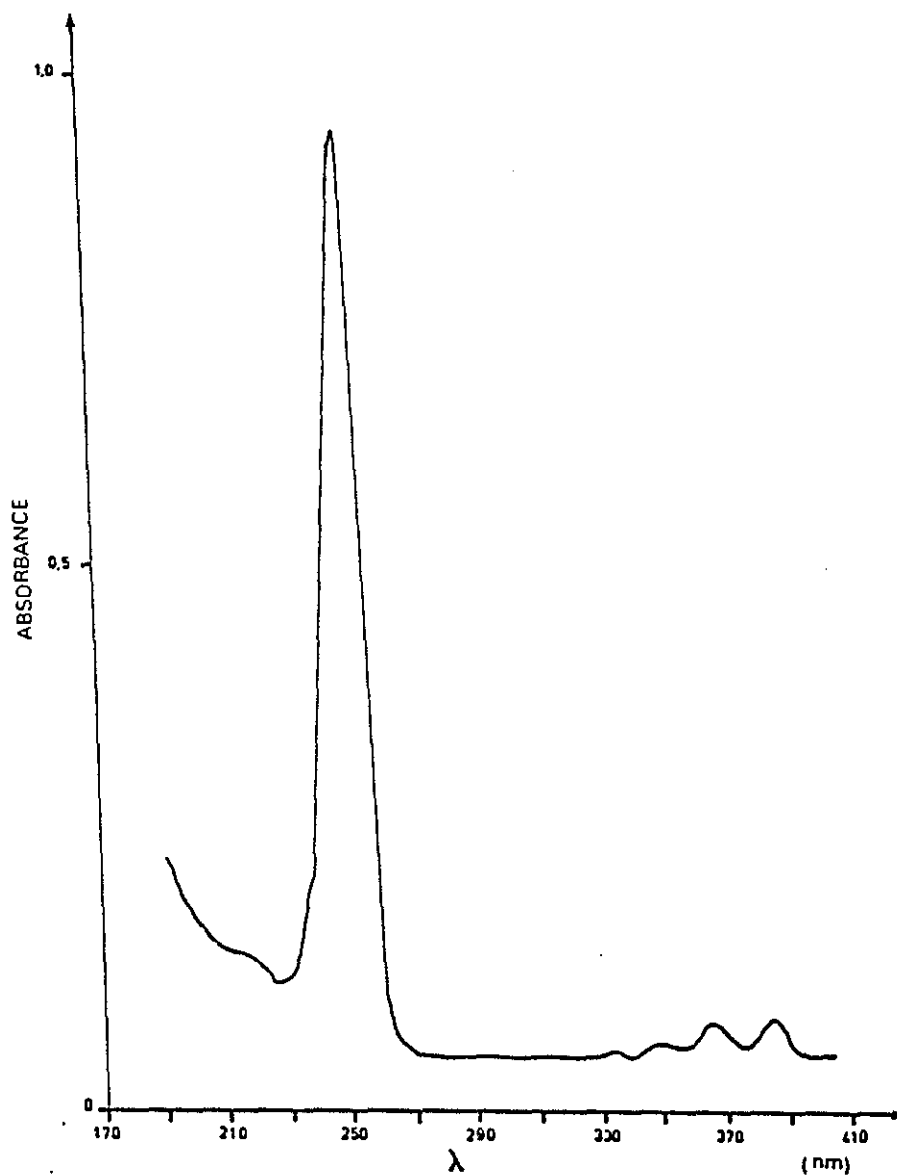


Figure 5: Spectre UV du dérivé HDIU.
Spectrophotomètre Perkin-Elmer 559A double faisceaux.
Chemin optique 1 cm. Concentration 10^{-3} de HDIU dans l'acétonitrile.

MAMA. On doit, préalablement, sélectionner les conditions d'opération de chacun des détecteurs. En se basant sur le spectre UV du HDIU (Figure 5) la longueur d'onde d'opération pour le détecteur UV est fixée à 254 nm. Cette longueur d'onde constitue l'absorption maximum pour le HDIU et ne semble présenter aucune interférence avec les solvants et réactifs utilisés lors de l'analyse.

La longueur d'onde d'excitation pour le détecteur à fluorescence est fixée à 254 nm et la longueur d'onde d'émission a été établie à partir du spectre de fluorescence (Figure 6) et fixée à 412 nm. Le détail des conditions analytiques est présenté à la section partie expérimentale.

L'utilisation du détecteur UV pour des concentrations variant de 0,007 à 0,28 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 15 L donne une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9998. La réponse du détecteur UV en fonction de la concentration est présentée à la figure 7. Pour cette plage de concentration, le coefficient de variation pour l'ensemble de l'analyse par CIHP et de l'échantillonnage (CV_t) est de 6%. Cette valeur correspondant à 0,008 mg/m³ pour la concentration moyenne de 0,14 mg/m³, a été calculée en tenant compte d'une précision (CV_1) de 5% pour l'échantillonnage et de 4% pour l'analyse (CV_2) obtenue à partir de 18 échantillons.

Pour des concentrations inférieures à 0,007 mg/m³ (pour un volume de 15 L), le détecteur UV ne donne pas un signal acceptable. L'uti-

lisation du détecteur à fluorescence permet d'atteindre une réponse supérieure avec une meilleure corrélation pour ces concentrations.

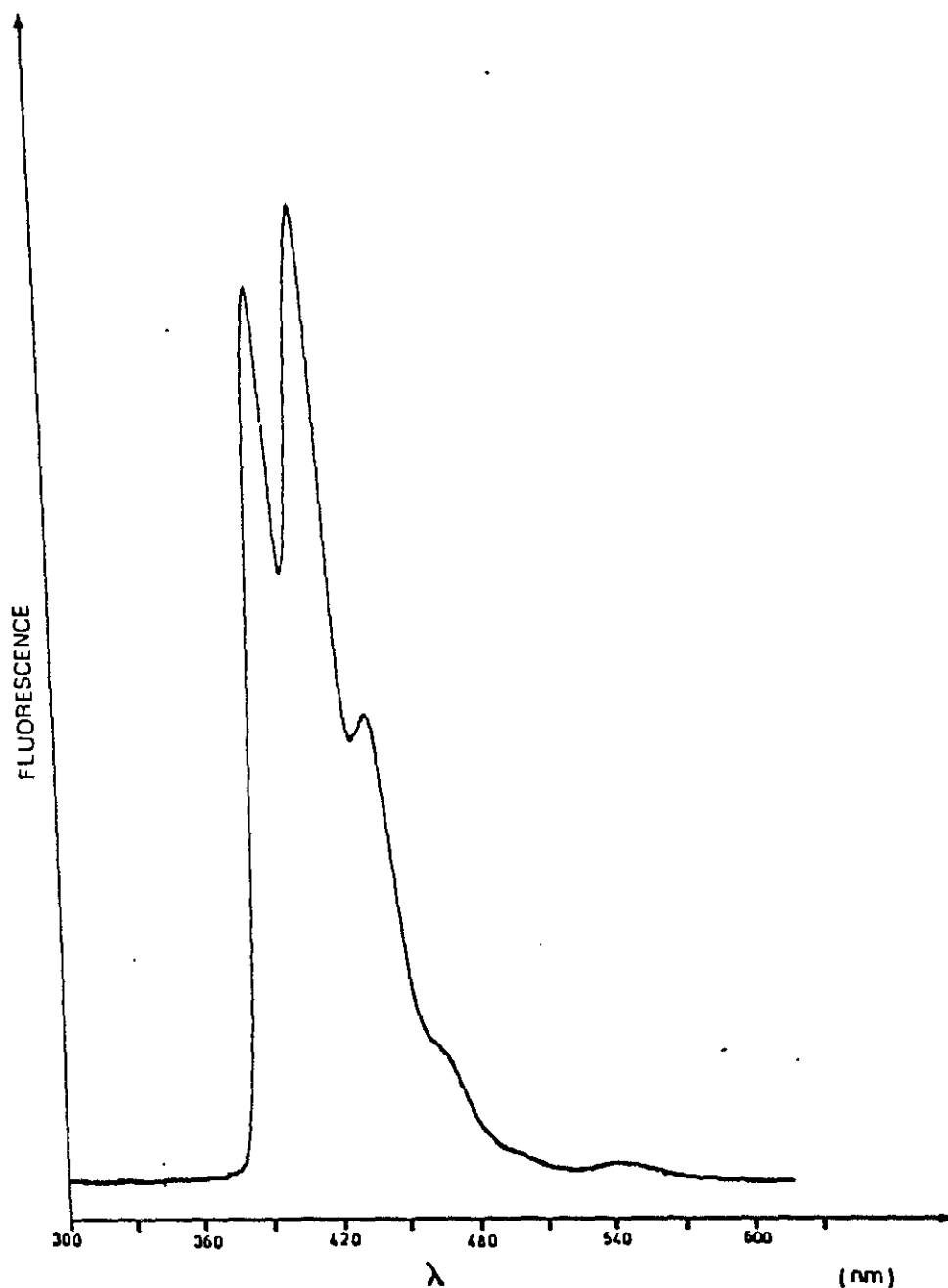


Figure 6: Spectre fluorescence du dérivé HDIU.
Détecteur à fluorescence Perkin-Elmer 650S.
Chemin optique 1cm. Concentration 10^{-3} M dans l'acétonitrile.

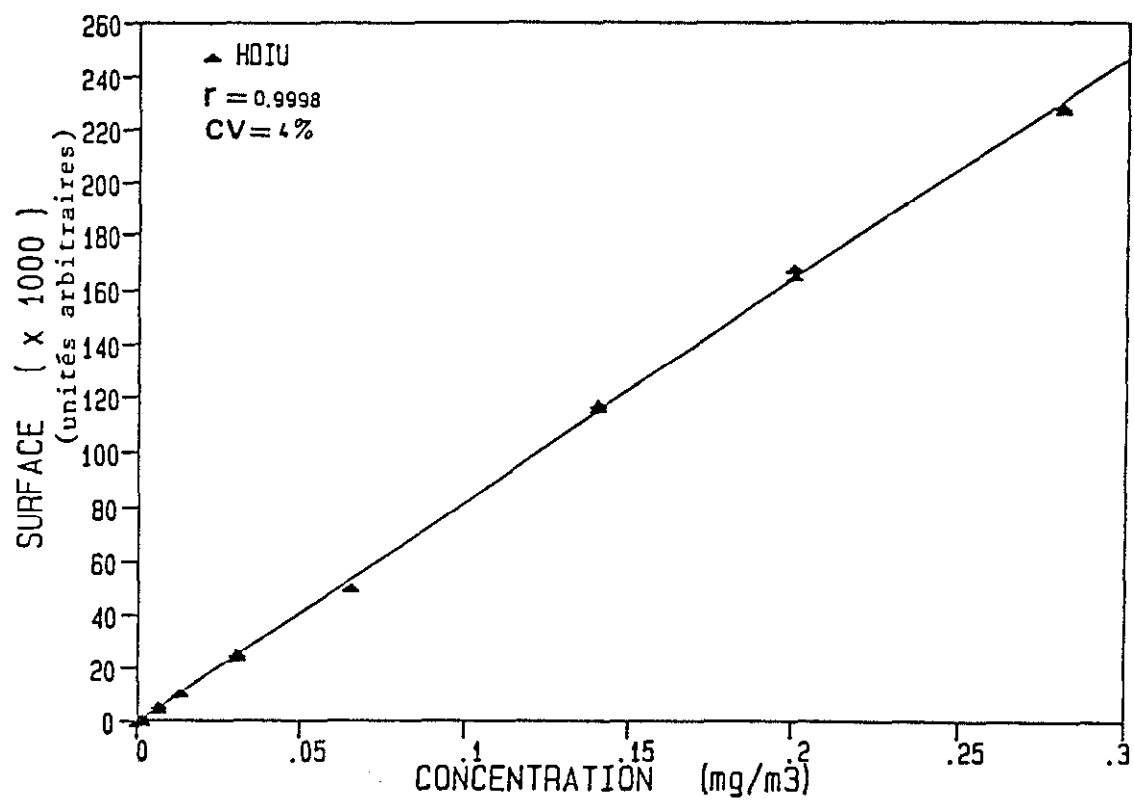


Figure 7: Courbe de linéarité du détecteur UV pour le dosage du monomère HDIU

L'utilisation du détecteur à fluorescence, pour des concentrations variant de 0,001 à 0,035 mg/m³ et un volume de 15 L, donne une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9998. La courbe de linéarité du détecteur à fluorescence est présentée à la figure 8. Pour cette plage de concentrations le coefficient de variation pour l'ensemble de l'analyse par CLHP et de l'échantillonnage est de 5 %. Cette valeur correspondant à 0,0007 mg/m³ pour la concentration moyenne de 0,014 mg/m³, a été calculée en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantillonnage et de 1,7% pour l'analyse obtenue à partir de 18 échantillons.

Pour les concentrations excédant 0,07 mg/m³ (pour un volume de 15 L), le détecteur à fluorescence atteint un plateau.

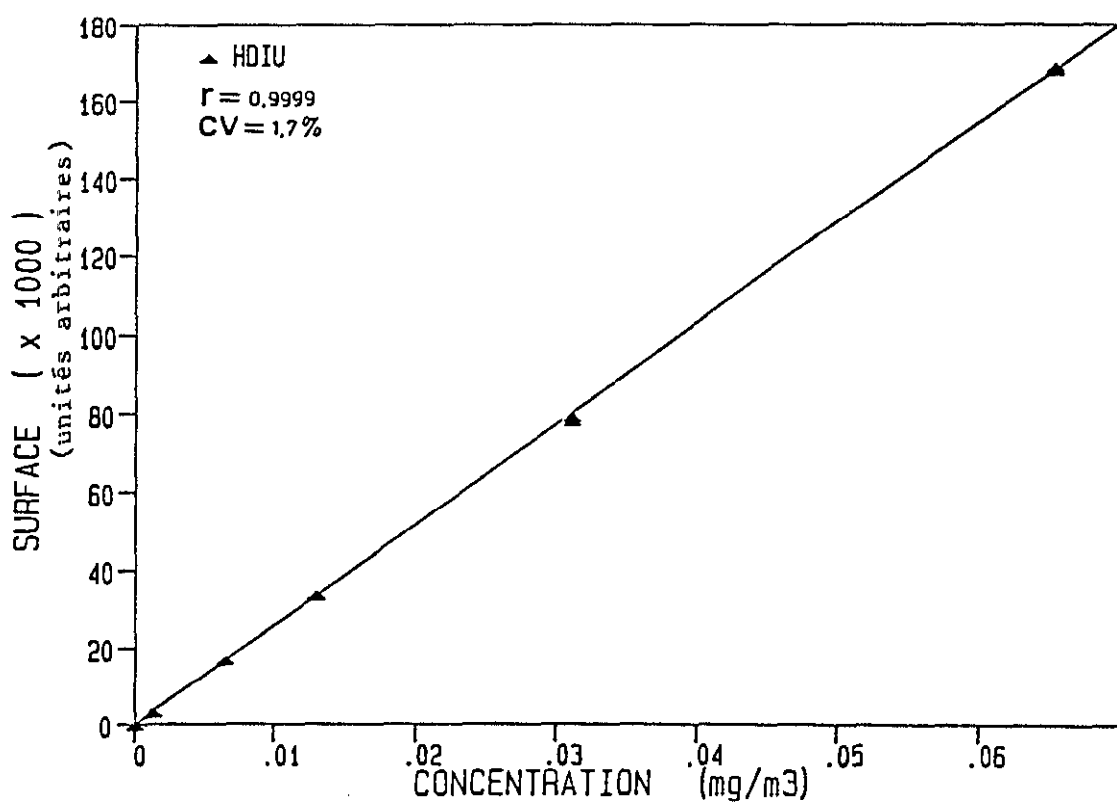
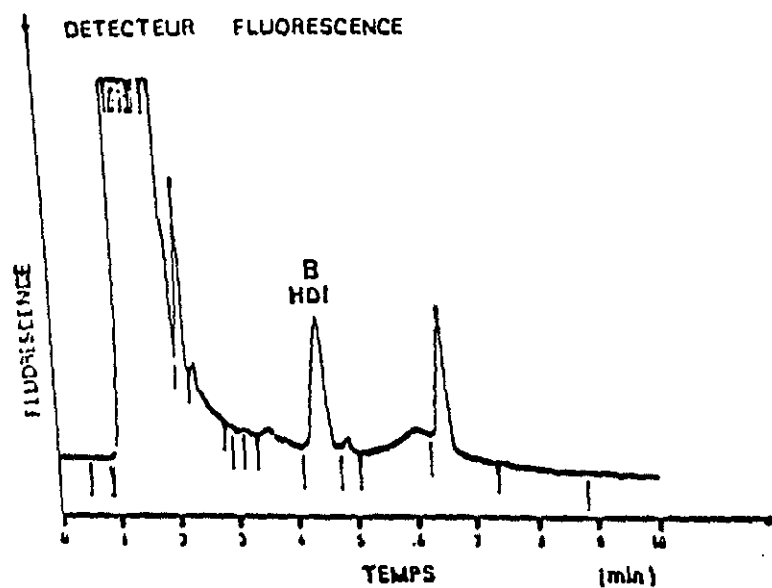
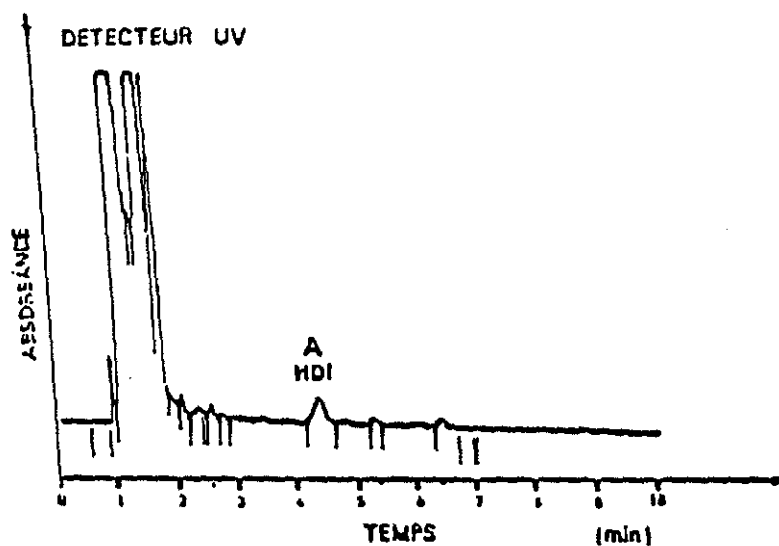


Figure 8: Courbe de linéarité du détecteur à fluorescence pour le dosage du monomère HDIU

L'utilisation séquentielle des détecteurs UV et fluorescence permet donc de couvrir un domaine d'application variant de 0,001 à 0,28 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 15 L. Cependant en raison du chevauchement du domaine de linéarité, il sera possible d'utiliser les deux détecteurs en série pour établir un indice de pureté du polluant pour une plage de concentrations variant de 0,007 à 0,035 mg/m³. L'indice de pureté est une constante établie pour un produit en calculant un rapport entre la surface du pic chromatographique obtenue par chacun des détecteurs. La figure 9 présente un exemple de calcul d'un indice de pureté établi à partir d'un standard de 0,014 mg/m³ de HDIU en utilisant les détecteurs UV et fluorescence.



METHODE	TEMPS	SURFACE
A	4.46	5551
B	4.57	68613

$$\theta = \frac{5551}{68613} = 0.08$$

θ = INDICE DE PURETE

Figure 9: Chromatogramme UV et fluorescence pour un standard de HDIU, calcul de l'indice de pureté

Dans cette figure le chromatogramme obtenu par fluorescence pour les mêmes conditions d'atténuation présente une meilleure sensibilité pour l'évaluation du HDIU, en considérant le rapport signal / bruit.

L'indice de pureté de 0,08 obtenu pour ce standard de HDIU est applicable dans le domaine de concentration défini précédemment, pour aider à la quantification et à l'identification des isocyanates. Pour les concentrations supérieures à $0,035 \text{ mg/m}^3$, l'identification du pic n'est pas un problème, la pureté du pic peut toujours être évaluée par l'utilisation d'un détecteur UV à plage de photodiodes ou par un détecteur UV à balayage. Ces détecteurs permettent la mesure de plus d'une longueur d'onde pour un même pic chromatographique.

2.1.3 Limite de détection

Le concept de limite de détection dans cette étude se définit comme étant la plus petite valeur mesurable quantitativement, établie dans les mêmes conditions chromatographiques utilisées pour le domaine d'application de la méthode. Un résultat quantitatif doit présenter un coefficient de variation inférieur à 10% pour un même échantillon (48). Cette valeur est aussi appelée limite de quantification.

Dans ces conditions, la limite de détection évaluée lors de l'utilisation du détecteur UV pour le dosage du HDIU est de $0,007 \text{ mg/m}^3$ pour un volume d'échantillonnage de 15 L. Dans les mêmes conditions, la limite de détection établie par l'utilisation du détecteur à fluo-

rescence est de $0,001 \text{ mg/m}^3$ et présente un coefficient de variation de 2% pour 5 mesures. Cependant, un résultat aussi faible que $0,0005 \text{ mg/m}^3$ (pour un volume de 15 L) peut être évalué avec un coefficient de variation de 12% établi sur 5 mesures. La limite de détection peut être également abaissée en prélevant un volume d'air plus grand. Un tableau synthèse est présenté à la section "partie expérimentale".

2.1.4 Interférences

Tous les réactifs et le matériel d'échantillonnage ne présentent aucune interférence pour le dosage du HDIU. Pour causer une interférence, une substance doit être captée sur le F.F.V. imprégné du réactif MAMA, et doit avoir le même temps de rétention chromatographique que le HDIU. De plus, elle doit donner le même ratio des facteurs de réponse (indice de pureté) des détecteurs UV/fluorescence. Cet ensemble de conditions est hautement improbable sauf pour l'isocyanate lui-même.

En considérant toutes les étapes de la validation de la méthode analytique, jusqu'à maintenant, aucune substance n'a présentée ces conditions. Si cette situation se présentait, il faudrait alors modifier les conditions chromatographiques de façon à obtenir une meilleure séparation des pics sur le chromatogramme.

2.2 Dosage des isocyanates monomères et oligomères sous la forme d'aérosol

Le réactif (méthoxy-2 phényl)-1 pipérazine (MOPIP) a été choisi pour former le dérivé urée avec les isocyanates captés sous forme d'aérosol sur le filtre de Teflon. Ce réactif a été préféré aux réactifs MAMA et NITRO, car il présente la meilleure performance chromatographique pour la séparation et le dosage des différents oligomères.

Les isocyanates sont dérivés immédiatement après l'échantillonnage; le filtre de Teflon est transféré dans une jarre contenant environ 2 mL d'une solution de MOPIP 10^{-6} M dans du toluène. Après l'étape de réaction de dérivatisation la solution est évaporée à sec et le dérivé est redissout dans la solution de désorption afin d'être analysé par CLHP. Le dosage du dérivé urée est effectué en utilisant un détecteur UV. La longueur d'onde d'utilisation du détecteur est fixée à 242 nm. Les détails des conditions chromatographiques sont présentés dans la section "partie expérimentale".

2.2.1 Stabilité des réactifs

A partir de la littérature (49), la stabilité de la solution MOPIP dans le toluène a été établie à six mois. Durant cette période la solution est conservée au réfrigérateur à 4° C. Pour notre part, trois mois après la préparation d'une solution collectrice, on n'observe aucune dégradation du réactif, dont les produits causeraient une interférence au niveau du dosage des isocyanates.

2.2.2 Evaluation de la linéarité pour le domaine d'application

L'évaluation de la linéarité de réponse du détecteur UV pour le dosage des isocyanates monomères a été réalisée en utilisant comme modèle, un standard de HDI dérivé sous sa forme urée avec le réactif MOPIP. L'évaluation de la linéarité pour les isocyanates oligomères a été réalisée avec l'utilisation d'une base de prépolymères, soit la DESMODUR-N de la compagnie Bayer (8).

Le dosage du HDIU monomère sur une plage de concentration de 0,008 à 0,32 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 15 L donne une droite avec un coefficient de corrélation de 0,9998 (Figure 10). Pour cette même plage de concentrations le calcul du coefficient de variation pour l'ensemble de l'analyse par CLHP et de l'échantillonnage, est de 7%. Cette valeur a été calculée en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantillonnage et 5% pour l'analyse, obtenue à partir de 13 échantillons.

Le dosage des oligomères de HDI a été réalisé en considérant les pics chromatographiques correspondant aux dérivés urée et biuret. Dans le cas du HDI, les oligomères identifiés sont au nombre de trois. Le chromatogramme de la base de DESMODUR-N est présenté à la figure 11. Le calcul de la concentration est effectué à l'aide du facteur de réponse du HDI monomère. Cette manipulation est nécessaire car il est impossible actuellement de se procurer un standard individuel des différents oligomères.

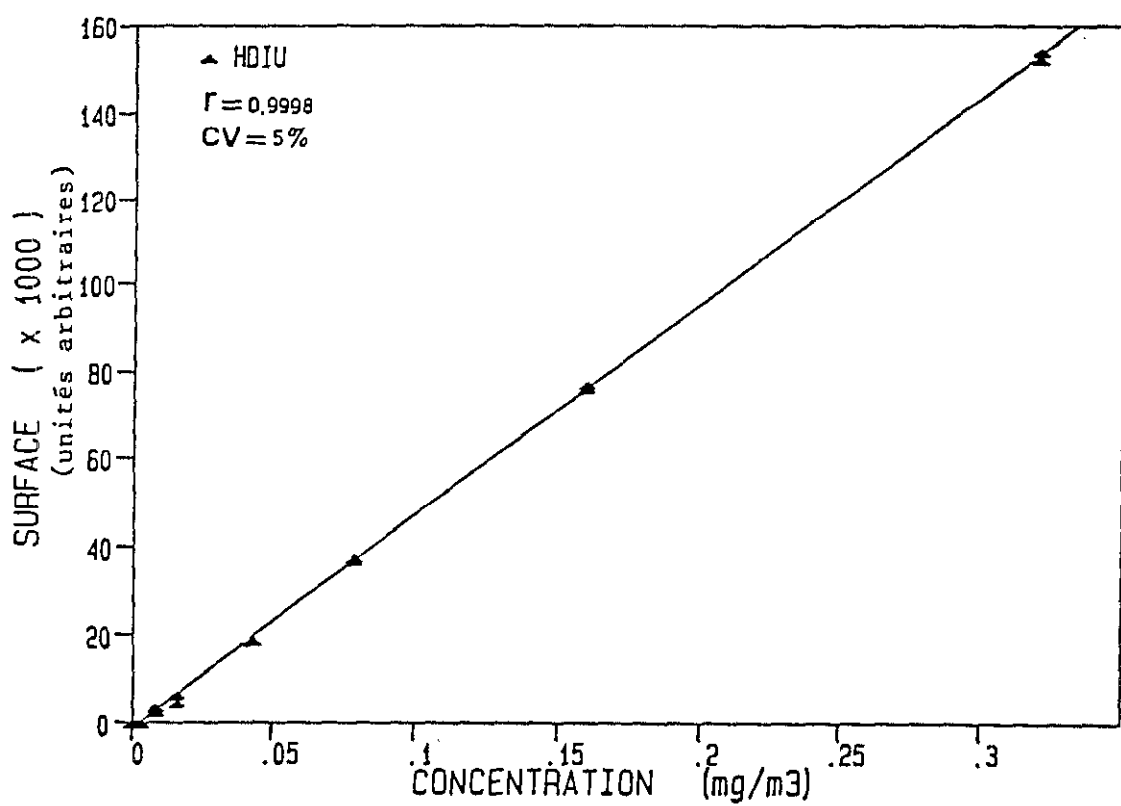


Figure 10: Courbe de linéarité du détecteur UV pour le dosage du monomère HDIU du réactif MOPIP

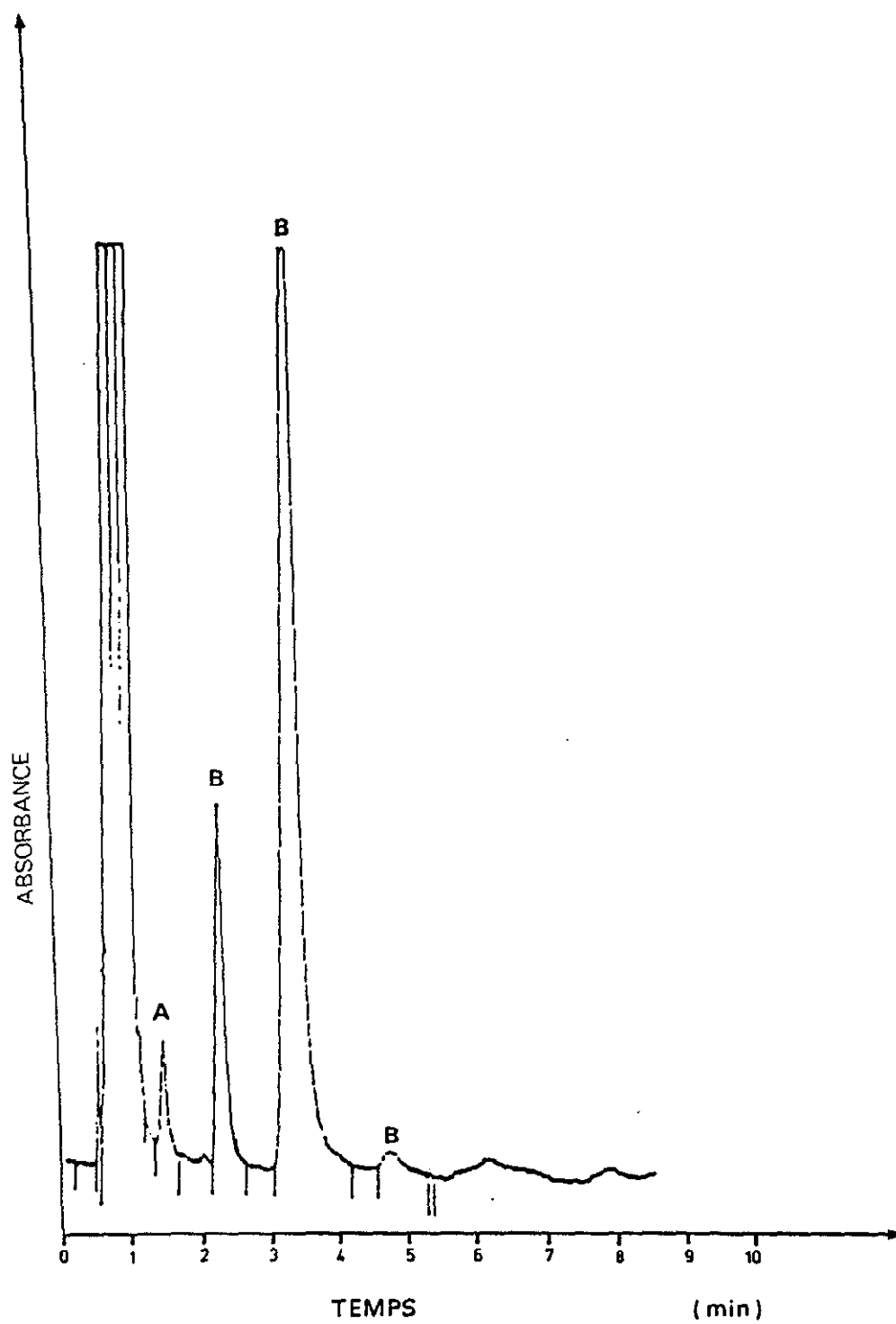


Figure 11: Chromatogramme de la base DESMODUR-N.
A) Monomère de HDI. B) Oligomères de HDI

L'évaluation de la linéarité, en considérant les trois oligomères a été effectuée pour une plage de concentration de 0,016 à 1,26 mg/m³ pour un volume d'échantillonnage de 15 L. Le coefficient de corrélation de cette droite est de 0,9998 (Figure 12). Pour cette plage de concentrations, le coefficient de variation pour l'ensemble de l'analyse par CLHP et de l'échantillonnage est de 10%. Cette valeur a été calculée en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantillonnage et d'un écart de 9% pour l'analyse obtenue à partir de 20 échantillons.

2.2.3 Limite de détection

En considérant la définition de limite de détection présentée à la section 2.1.3, la technique analytique permet de doser un minimum de 0,008 mg/m³ de HDI monomère pour un volume d'air échantillonné de 15 L. Pour les oligomères, la limite inférieure de détection a été établie à 0,016 mg/m³ pour le même volume d'échantillonnage. Dans ces deux cas, ces limites de détection peuvent être abaissées en prélevant un volume d'air plus grand. Un tableau synthèse est présenté à la section "matériel et méthode".

2.2.4 Interférences

L'ensemble des réactifs et les composantes du système d'échantillonnage, ont été évalués analytiquement et ne présentent aucune interférence pour le dosage des monomère et oligomères de HDI. Pour

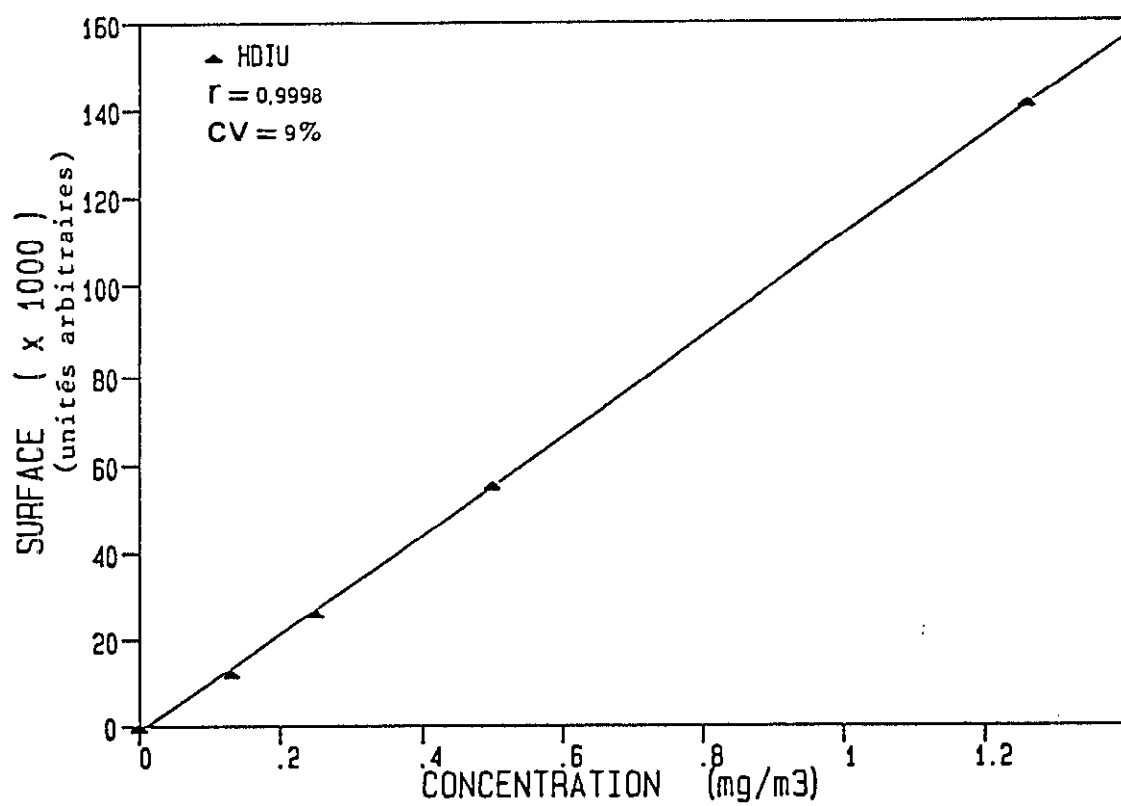


Figure 12: Courbe de linéarité du détecteur UV pour le dosage des oligomères HDIU, du réactif MOPIP

causer une interférence , une substance doit être captée sur le filtre de Teflon et doit avoir le même temps de rétention chromatographique que l'un des dérivés urées monomère ou oligomère. Jusqu'à maintenant, aucune substance n'a présenté ces conditions. Si cette situation se présentait, il faudrait modifier les conditions chromatographiques de façon à séparer l'interférence des substances à doser.

3. VALIDATION DES METHODES ANALYTIQUES EN MILIEUX INDUSTRIELS

La production d'une nouvelle méthode analytique en vue d'une application routinière en laboratoire nécessite, selon le National Bureau of Standards (NBS) (50), une étape de validation.

Dans la mise au point d'une nouvelle méthode analytique, la validation peut se diviser en quatre sous étapes soit:

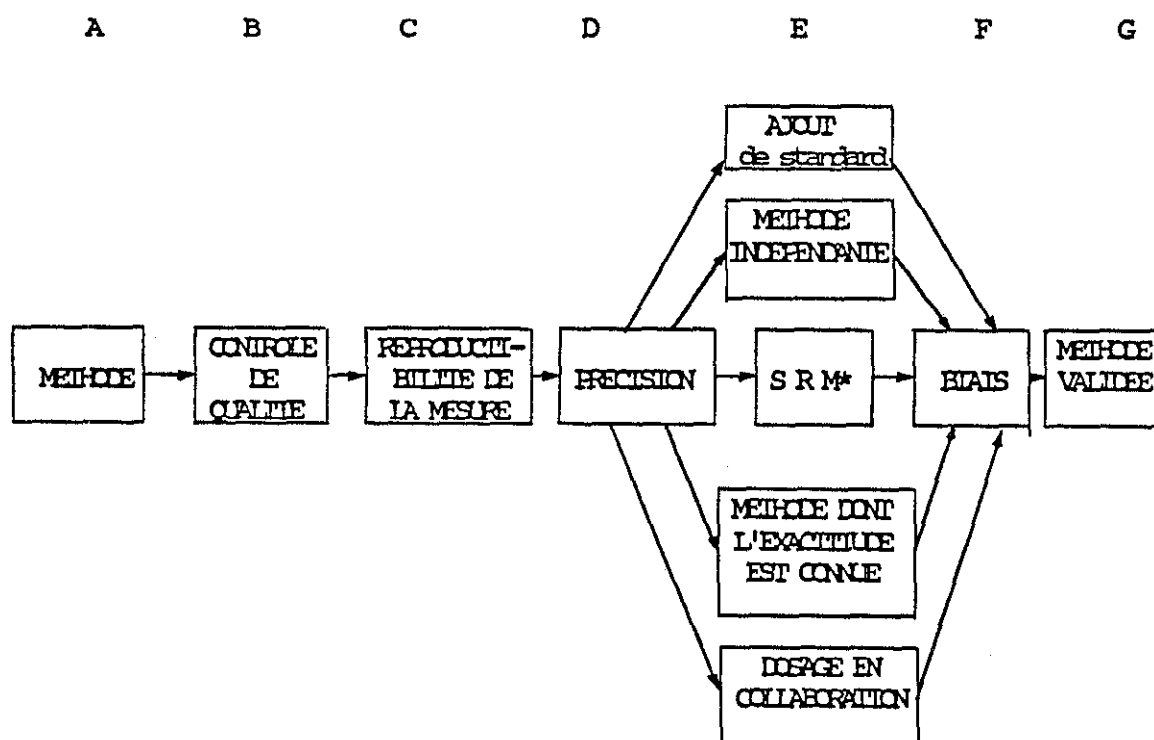
- 1) l'établissement de paramètres acceptables de performance;
- 2) l'évaluation des paramètres de performance requis;
- 3) l'évaluation d'une exactitude adéquate pour une méthode quantitative;
- 4) une validation expérimentale.

Les éléments des étapes 1, 2 et 3 ont déjà été validés en laboratoire. Le chapitre I, discute de la sélection d'un système d'échantillonnage et le chapitre II, de la mise au point des méthodes analytiques.

La validation expérimentale (étape 4) a pour objectif, de démontrer la validité générale de la méthode, et de définir expérimentalement le domaine d'application et les limites spécifiques de l'utilisation de la nouvelle méthode.

3.1 Protocole théorique de validation

Le protocole de validation appliqué dans cette recherche s'inspire du processus général pour l'évaluation et la validation des méthodes présentées dans le "Quality Assurance of Chemical Measurements" produit par le "Center for Analytical Chemistry National Bureau of Standards" (51). La figure 13 présente le schéma du processus de validation qui décrit les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'une méthode validée.



* standard certifié

Figure 13: Processus de validation d'une méthode analytique

Dans ce schéma, les étapes A,B,C,D du processus général de validation ont été évaluées dans les chapitres I et II. Les éléments de l'étape E constituent les différentes voies possibles pour l'obtention d'une méthode validée.

Dans la mise au point de nouvelles méthodes analytiques l'utilisation de certaines de ces voies en E pour le passage de l'étape D à F, devient parfois difficile en raison des exigences spécifiques de certains protocoles. Une brève description de ces différentes voies de validation permet d'envisager les contraintes que présentent certaines d'entre elles.

L'ajout de standard sur le système d'échantillonnage:

- Les exigences particulières de cette technique demandent l'utilisation de standards purs pour toutes les substances à doser. L'ajout de standard sur le système d'échantillonnage permet, lors de l'analyse, d'obtenir la précision et l'exactitude de la méthode de dosage uniquement.
- L'ajout de standard en phase liquide sur le système d'échantillonnage constitue une différence importante par rapport à l'échantillonnage des polluants dans l'air qui se retrouvent sous la forme de gaz et d'aérosol.
- L'ajout de standard en phase gazeuse est souvent limité par les propriétés physiques des polluants qui rendent impossible la génération de ces substances en laboratoire.

L'utilisation d'une méthode indépendante:

- Cette technique utilise la comparaison des résultats du dosage pour des échantillons identiques produit par la méthode indépendante et la méthode à valider.
- Cette technique nécessite l'utilisation d'un protocole analytique différent de celui présenté par la méthode en évaluation. Ces deux protocoles sont mis en comparaison pour l'évaluation d'échantillons identiques. Les protocoles analytiques doivent présenter des différences soit au niveau du traitement des échantillons soit au niveau de la technique analytique.

L'utilisation de standard certifié:

- Le dosage d'un standard certifié par la méthode à valider permet d'établir la précision et l'exactitude.
- Cette technique utilise un standard de haute pureté dont la concentration est connue avec exactitude.

Comparaison avec une méthode dont l'exactitude est connue:

- La comparaison des résultats obtenus par la méthode à valider et la méthode dont l'exactitude est connue permet de mesurer l'exactitude de la méthode à valider.
- Cette technique nécessite l'utilisation d'une méthode dont l'exactitude a déjà été démontrée, et par comparaison, cette technique permet d'évaluer l'exactitude de la nouvelle méthode.

Le dosage en collaboration:

- Cette voie consiste à former un réseau de laboratoires, qui effectuent le dosage d'échantillons identiques en utilisant le même protocole analytique. La comparaison des résultats d'analyse permet de définir l'exactitude de la méthode s'il n'y a pas de biais systématique.

Les exigences du protocole analytique de la nouvelle méthode présente, dans certains cas, une complète incompatibilité avec les voies proposées dans le schéma de validation.

Par exemple, l'instabilité de l'analyte rend impossible la production de standard certifié sur le marché à moins qu'il ne soit dérivé. La complexité de l'agression qui se caractérise par des polluants sous forme de gaz et d'aérosol, alliée aux propriétés spécifiques de sélection du système d'échantillonnage, rend quasi impossible l'ajout ou encore la génération en laboratoire de ces polluants. Le dosage en collaboration, à ce stade de développement de la méthode analytique, demeure une voie peu accessible en raison du caractère innovateur du protocole analytique et également en raison des investissements qu'il nécessite.

Il reste deux voies qui demeurent accessibles et compatibles à notre protocole analytique, soit:

- la comparaison avec une méthode dont l'exactitude est connue;
- la comparaison avec une méthode indépendante.

Après une revue de la littérature, on constate que les méthodes disponibles pour l'évaluation des isocyanates de façon spécifique sont au stade de méthodes à l'essai (14,24,52), et que les résultats concernant leur exactitude ne sont pas encore publiés (14,24,52).

Le choix du protocole de validation s'est donc arrêté sur l'utilisation d'une méthode indépendante.

La méthode sélectionnée pour l'évaluation comparative est la méthode du National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH 5505) modifiée pour l'évaluation des isocyanates monomères et oligomères (52,53). Cette méthode est reconnue comme étant applicable pour les principaux types d'isocyanates commerciaux qu'ils soient aliphatiques ou aromatiques.

Compte tenu de la complexité des expositions aux isocyanates observée en milieux industriels, il nous apparaissait impossible de tenter de reproduire en laboratoire une génération de ces polluants qui s'approche suffisamment de la réalité industrielle. Pour pallier à ces contraintes les échantillons ont été prélevés directement en milieu industriel en essayant de contrôler tous les paramètres dans le temps et l'espace pour une comparaison acceptable.

3.1.1 Choix des sites d'échantillonnage

Le choix des sites d'intervention a été effectué en se fixant les critères de sélection suivants.

- Les industries devaient être accessibles et présenter une certaine flexibilité au niveau de la production dans le but de faciliter l'échantillonnage.
- Les procédés devaient laisser prévoir une exposition aux isocyanates.

Après plusieurs investigations, le meilleur choix s'est arrêté sur les ateliers de peinture du secteur aéronautique québécois. Les industries sélectionnées qui ont bien voulu collaborer à la validation de la méthode analytique sont Air Canada et Canadair.

Le protocole de validation a été établi en fonction de l'environnement spécifique des ateliers de peinture.

- Les procédés d'application utilisés dans ces ateliers génèrent des expositions qui correspondent aux expositions du groupe des oligomères du modèle théorique.
- L'ensemble des procédés de peinture en application dans ces industries et les différents moyens de contrôle mis en place, assurent une diversité des différents profils d'exposition. L'évaluation de ces différents profils contribue à l'évaluation du domaine d'appli-

cation expérimentale de la méthode analytique.

- L'hexaméthylène diisocyanate (HDI) est le seul isocyanate mis en cause dans ces procédés.

3.1.2 Description du poste d'échantillonnage

Le poste d'échantillonnage, lors de la validation, se compose de différents systèmes d'échantillonnage pour capter les isocyanates. Le nouveau système d'échantillonnage est mis en parallèle avec le système de la méthode NIOSH 5505, dans le but de vérifier la corrélation entre les deux méthodes. Un système d'échantillonnage pour capter l'ensemble des aérosols (solides, liquides) est utilisé pour mettre en relation l'importance de l'exposition aux isocyanates versus l'exposition globale aux aérosols.

Chacun des systèmes d'échantillonnage sert à évaluer un paramètre particulier lors de l'échantillonnage. Ainsi le système proposé par NIOSH pour la méthode 5505, se compose d'un barboteur contenant 10 mL d'une solution de (méthoxy-2 phényl-1) pipérazine (MOPIP) dans le toluène. Ce barboteur est utilisé pour capter les isocyanates sous forme de gaz ou d'aérosol sans distinction. Un dérivé urée se forme immédiatement par réaction entre la fonction isocyanate du polluant et la fonction amine du réactif MOPIP.

Le système à double filtre est proposé pour validation. Il se

compose d'un premier filtre de Teflon qui capte les aérosols; les isocyanates gazeux sont captés et dérivés sur le deuxième filtre, celui de fibre de verre imprégné du réactif (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA). L'utilisation de ce système à double filtre permet de différencier les polluants selon leur nature physique dans l'environnement.

Le système pour capter l'ensemble des aérosols se compose d'un filtre de chlorure de polyvinyle (CPV) prépesé. L'utilisation de ce système fait référence à la méthode IRSST 48-1 (54) pour l'évaluation de l'ensemble des polluants sous forme de particule et d'aérosol. L'analyse procède par différence de masse du filtre avant et après l'échantillonnage.

3.1.3 Traitement des résultats de l'échantillonnage

Présumant du caractère identique des conditions environnementales dans un échantillonnage en parallèle, les différents systèmes permettent de comparer l'efficacité relative de captage de différentes techniques. De plus, l'obtention d'échantillons identiques contribue à la validation de la nouvelle méthode analytique.

Pour un poste d'échantillonnage, les résultats provenant du dosage des isocyanates pour les systèmes d'échantillonnage à barboteur et à double filtre doivent être interprétés de la façon suivante:

- La somme totale de l'isocyanate monomère, sous la forme d'aérosol capté sur le filtre de Teflon, et sous la forme gazeuse capté par le F.F.V. imprégné de MAMA, devrait être directement comparable au résultat du dosage de l'isocyanate monomère du système à barboteur. De la même façon, la sommation des oligomères sous la forme d'aérosol capté sur le filtre de Teflon et sous la forme gazeuse captée sur le F.F.V. est directement comparable au résultat du système à barboteur pour les oligomères.

La comparaison des dosages entre l'évaluation des isocyanates sous forme d'aérosol et la mesure gravimétrique totale constitue un indice qualitatif qui situe la concentration d'isocyanates par rapport à l'ensemble des polluants sous forme d'aérosol dans l'environnement de travail.

3.1.4 Échantillonnage

Il est important de souligner que le but de la validation n'est pas d'évaluer la dose de l'exposition des travailleurs, mais de valider le protocole d'échantillonnage et d'analyse. L'échantillonnage est donc effectué en poste fixe. Pour chacun des sites, les postes d'échantillonnage sont disposés de façon à pouvoir évaluer la concentration d'isocyanates à la source d'émission, et la concentration moyenne dans l'environnement à distance variable de la source. Ce protocole permet d'obtenir une évaluation pratique de la sensibilité de la méthode.

3.2 Intervention en milieux industriels

Les résultats de ces interventions ont contribué à valider la nouvelle méthode analytique et, également, à en documenter la performance d'application en milieux industriels, de même qu'à assurer la qualité des échantillons produits. De plus, ces interventions ont permis d'établir différents profils d'exposition des travailleurs selon certaines applications des isocyanates.

Bien que la validation de la nouvelle méthode repose sur quelques 300 échantillons environnementaux, ce nombre décroît rapidement suite à l'élimination, d'une part, des résultats inférieurs à la limite de quantification de l'une ou l'autre des méthodes analytiques, et, d'autre part, des séries d'échantillonnage qui ont contribué à la

modification et aux ajustements des protocoles d'échantillonnage et d'analyse. De ce nombre, environ 100 échantillons sont utilisés dans l'étape de validation.

La validation statistique de la méthode analytique est effectuée en deux parties, soit:

- la validation pour l'évaluation quantitative des isocyanates monomères
- la validation pour l'évaluation quantitative des isocyanates oligomères

La validation statistique est effectuée en utilisant le test de T pairé (55). L'utilisation du test de T pairé est associée au protocole de validation par comparaison de deux méthodes. La sélection des paires de résultats est reliée au protocole de prélèvement des échantillons. En effet, les résultats des échantillons prélevés en milieux industriels ne peuvent être comparés qu'avec les échantillons provenant du même poste d'échantillonnage. Pour cette raison, l'utilisation d'un test pour comparer deux moyennes n'est pas appropriée car la variation des résultats n'est pas uniquement due à l'évaluation analytique mais également à la différence entre les paires d'échantillons elles-mêmes.

Le test de t pairé part de l'hypothèse qu'il n'y a aucune différence significative entre l'évaluation de deux échantillons supposément identiques par les deux méthodes analytiques ($\mu=0$). La valeur du

t calculée pour l'exemple est alors comparée à la valeur critique de t pour une valeur de $P = 0,05$.

L'équation pour le calcul de la valeur de t devient:

$$t = \bar{X} \sqrt{n}/S$$

où : $\bar{X}$ la moyenne des différences pour l'ensemble des échantillons en tenant compte des signes positif et négatif.

n nombre d'échantillon

S l'écart type des différences.

3.2.1 Méthode comparative, évaluation des monomères

Pour présenter clairement les particularités des différentes techniques d'échantillonnage et d'analyse, les résultats servant à la validation sont présentés sous forme de tableau favorisant ainsi l'affichage du maximum d'information. Dans ce tableau, les différents protocoles analytiques et les indications sur la nature physique et chimique du polluant sont présentés par une lettre, définie en sous-titre du tableau. On utilise également les symboles $\bar{V}$ et $\bar{V}$ pour distinguer les échantillons prélevés pendant l'application de peinture dans un atelier sans ventilation ou dans un atelier de peinture muni d'un système de ventilation. Les résultats sont exprimés en mg/m^3 pour fin de comparaison entre les différents échantillons. Le volume d'échantillonnage moyen pour l'ensemble de ces échantillons est de 15 L.

TABLEAU XI

Evaluation du HDI monomère par comparaison
de deux protocoles analytiques

SYSTEME A DOUBLE FILTRE			SYSTEME A BARBOTEUR	
A	B	C	D	E
mg/m ³	mg/m ³	(A+B) mg/m ³	mg/m ³	(C-D) mg/m ³
$\bar{V}$				
0,019	ND	0,019	0,009	+0,010
0,017	ND	0,017	0,009	+0,008
0,031	0,009	0,040	0,041	-0,001
0,035	0,007	0,042	0,034	+0,008
0,090	0,030	0,120	0,134	-0,014
0,090	0,023	0,113	0,134	-0,021
0,083	0,006	0,089	0,081	+0,008
0,016	ND	0,016	0,006	+0,010
0,028	ND	0,028	0,020	+0,008
0,009	ND	0,009	0,007	+0,002
0,013	0,004	0,017	0,108	-0,001
0,008	ND	0,008	0,010	-0,002
0,019	0,004	0,023	0,029	-0,006
$\bar{V}$				
0,020	0,007	0,027	0,014	+0,013
0,017	0,006	0,023	0,008	+0,015
0,018	0,005	0,023	0,009	+0,014
0,009	0,003	0,012	0,009	+0,003
0,010	ND	0,010	0,009	+0,001

$\bar{X}$: $3,05 \times 10^{-3}$

S : $9,61 \times 10^{-3}$

A: dosage du HDI monomère gazeux
filtre de fibre de verre

B: dosage du HDI monomère aérosol
filtre de Teflon

C: A+B

D: dosage du monomère HDI
gaz et aérosol

E: différence entre les deux méthodes analytiques (C - D)

Pour ce tableau la valeur de t calculée est de 1,346 et la valeur critique de t pour un ($P= 0,05$) est de 2,110 (pour $n - 1 = 17$). La valeur du t calculée est inférieure à la valeur théorique ce qui signifie que statistiquement il n'y a pas d'écart significatif entre les résultats des deux méthodes.

Les résultats de ce tableau montrent que l'échantillonnage dans un environnement avec ou sans ventilation n'affecte pas l'un ou l'autre des systèmes d'échantillonnage, puisque le calcul de la différence oscille faiblement autour du zéro pour cette série d'échantillon.

3.2.2 Méthode comparative, évaluation des oligomères

La présentation du tableau des résultats pour l'évaluation des oligomères répond à la description du tableau XI faite à la section 3.2.1.

Le nombre restreint d'échantillons dans ce tableau est attribuable aux modifications du protocole analytique faites après plusieurs séries d'échantillonnage. Ces résultats sont tirés seulement des trois dernières interventions.

TABLEAU XII

Evaluation des oligomères du HDI par comparaison
des deux protocoles analytiques

SYSTEME A DOUBLE FILTRE	SYSTEME A BARBOTEUR	
A	B	C
mg/m ³	mg/m ³	(A-B) mg/m ³
$\bar{y}$		
0,163	0,176	-0,013
0,189	0,228	-0,039
0,125	0,138	-0,013
$\bar{v}$		
0,736	0,186	+0,550
0,373	0,165	+0,208
1,65	1,10	+0,550
1,62	1,10	+0,520
0,125	0,076	+0,049

X : 0,226
S : 0,270

A: dosage du HDI oligomère aérosol
filtre de Teflon
B: dosage du HDI oligomère
C: différence entre les deux méthodes analytiques (A - B).

Pour le dosage des oligomères du HDI, la valeur de t calculée est de 2,36 et la valeur critique de t pour un P = 0,05 est de 2,36 (pour n - 1 = 7). Pour ce tableau la valeur de t calculée est égale à la valeur critique, il est donc difficile de statuer sur la validation statistique des écarts entre les résultats obtenus par les deux méthodes. En effectuant le test de t sur les deux séries de résultats

séparément, l'écart entre les deux méthodes devient évident pour les échantillons prélevés dans les ateliers avec ventilation.

Le calcul de t sur la série de résultats provenant des ateliers sans ventilation est de 2,54 pour un $X = 0,022$ et un $S = 0,015$. La valeur critique étant de 4,30 pour $P = 0,05$ et $(n-1 = 2)$. Statistiquement il n'y a pas d'écart significatif entre les deux méthodes pour cette série d'échantillons. Le calcul du t pour la série de résultats provenant des ateliers avec ventilation est de 3,60 pour $X = 0,375$ et $S = 0,233$ et la valeur critique de t pour $P = 0,05$ ($n-1 = 4$) est de 2,78. Dans ce cas l'écart entre les deux méthodes est significatif. Pour ces échantillons l'écart serait attribuable à l'influence du système de ventilation sur l'efficacité de captage des aérosols de chaque système d'échantillonnage. Cette hypothèse est valable en considérant que la disposition des systèmes d'échantillonnage ne respecte pas les conditions d'échantillonnage isocinétiques (56,57,58) normalement utilisées dans les courants d'air et que la disposition des deux systèmes n'est pas équivalente en considérant le déplacement du polluant. Le système à double filtre est orienté dans l'axe de déplacement du nuage de polluants, ce qui se rapproche de la condition d'isocinétique tandis que l'axe d'entrée du polluant dans le barboteur est à 90^0 par rapport au déplacement du courant d'air. La confirmation de cette hypothèse devrait être réalisée dans une prochaine étape. Il serait également important d'évaluer l'influence des conditions d'échantillonnage en isocinétique sur le système à double filtre.

3.2.3 Méthode comparative, évaluation de la limite de quantification pour des échantillons environnementaux

Lors de la validation d'une méthode par évaluation comparative, il est intéressant, pour des raisons d'applicabilité, de comparer certains critères de performance associés aux méthodes analytiques. Les critères les plus couramment utilisés dans la mise au point d'une nouvelle méthode analytique sont:

- la sensibilité
- la sélectivité
- la rapidité d'exécution de l'analyse

Dans cette étude, l'évaluation de ces paramètres est faite de façon qualitative en comparant les particularités de chaque méthode. Les critères que nous avons tenté de développer dans la mise au point de la nouvelle méthode sont la sensibilité et la sélectivité pour un meilleur dosage du polluant.

L'évaluation comparative des critères de sensibilité et de sélectivité est présentée sous forme d'un tableau et d'exemples de chromatogrammes obtenus à partir d'échantillons environnementaux.

La présentation du tableau comparatif pour l'évaluation de la limite de quantification pour des échantillons environnementaux répond à la description du tableau XI de la section 3.2.1. Ces échantillons ont été prélevés une heure après l'arrêt de l'application de peinture.

TABLEAU XIII

Evaluation de la limite de quantification du HDI monomère
dans des échantillons environnementaux

A mg/m ³	B mg/m ³	C (A + B) mg/m ³	D mg/m ³
✓			
0,008	ND	0,008	ND
0,003	ND	0,003	ND
0,002	ND	0,002	ND

ND: Non décelé
 A: système à double filtre, filtre de fibre de verre
 dosage du HDI monomère gazeux
 B: système à double filtre, filtre de Teflon
 dosage du HDI monomère aérosol
 C: système à double filtre, A+B
 D: système barboteur
 dosage du monomère HDI, gazeux et aérosol

Les résultats du tableau XIII montrent qu'à faible concentration le monomère HDI est observé uniquement sous la forme gazeuse. Cette observation est également appuyée par le procédé en cause. En effet, l'échantillonnage a été réalisé une heure après l'arrêt de l'application de peinture. Durant cette période les aérosols ont eu le temps de se déposer. Nous mesurons alors seulement la quantité d'isocyanate gazeux qui persiste dans l'atelier à des concentrations supérieures aux limites de détection de la méthode.

La comparaison entre les deux méthodes démontre que l'utilisation de la méthode avec barboteur (52,53) est inefficace pour l'évaluation des isocyanates à ces faibles concentrations. Comme le présente la

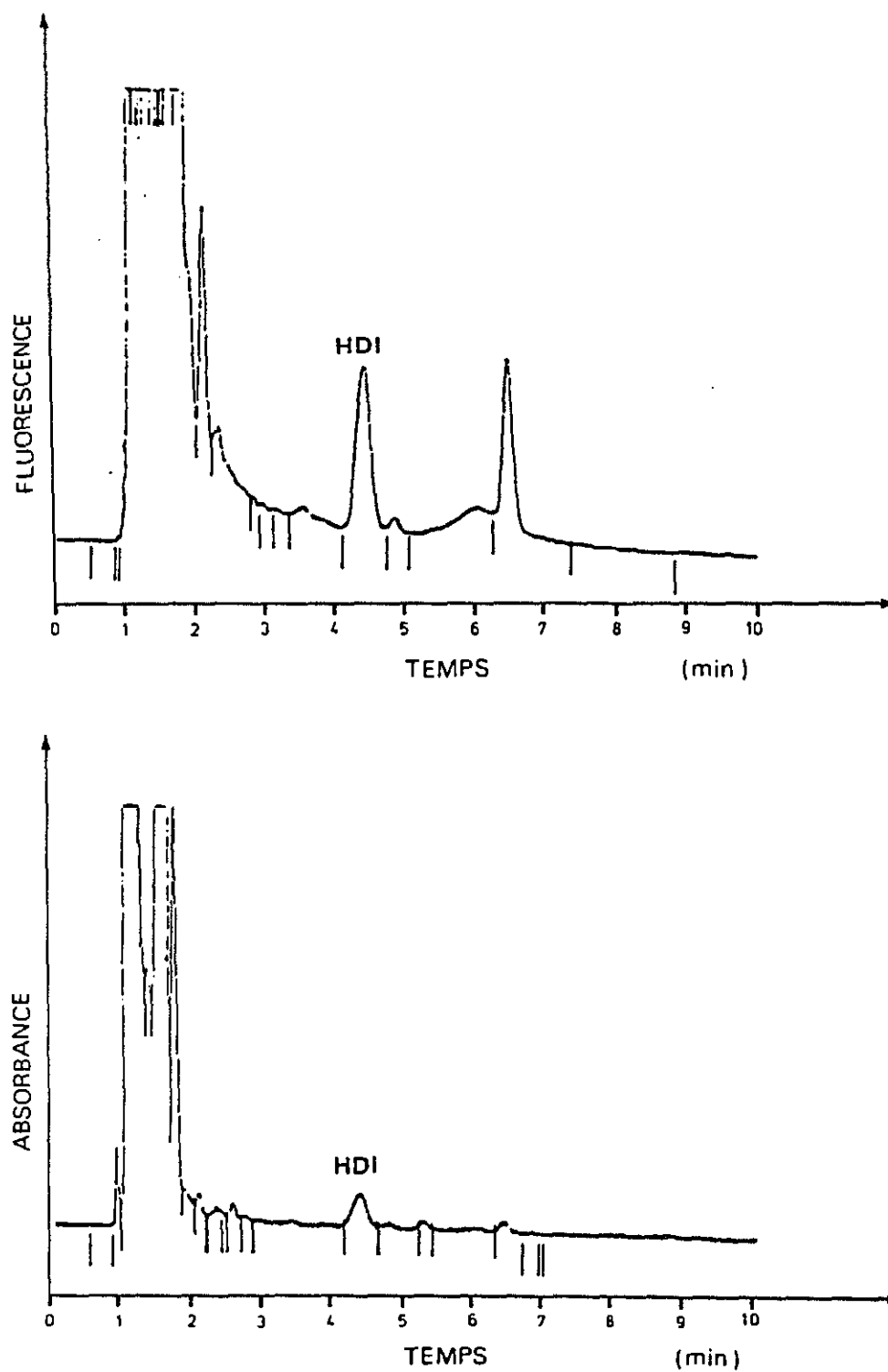


Figure 14: Chromatogramme UV et fluorescence du dosage de HDI monomère dans un échantillon environnemental

figure 14 c'est grâce à l'utilisation du détecteur à fluorescence que le dosage du HDI gazeux est rendu possible. L'utilisation du détecteur à fluorescence n'a pas comme seul attribut l'amélioration de la sensibilité mais constitue un élément supplémentaire de sélectivité pour l'identification du polluant.

La comparaison qualitative des critères de performance des deux méthodes pourrait être présentée ainsi :

- Du point de vue de la sensibilité le système à double filtre présente une meilleure limite inférieure de quantification pour l'évaluation du HDI monomère gazeux et ce, pour un volume d'échantillonnage de 15 L soit:
 - 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le système à double filtre
 - 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le système à barboteur
- Du point de vue de la sélectivité, le système à double filtre s'est avéré le plus performant pour l'évaluation des isocyanates. Ce système permet non seulement d'effectuer la séparation entre les gaz et les aérosols, mais il permet également, lors de l'évaluation des isocyanates gazeux, une meilleure identification du polluant grâce à l'utilisation d'un détecteur spécifique.
- La rapidité d'exécution n'est pas un critère qui a fait l'objet de comparaison, de toute façon les deux méthodes sont, à ce chapitre, très semblables.

3.2.4 Exposition aux isocyanates aérosol versus aérosol total

Dans le but de présenter un indicateur de l'exposition aux isocyanates qui soit le plus simple possible, nous avons tenté de relier l'exposition aux isocyanates sous forme d'aérosol à une simple mesure gravimétrique des aérosols totaux. La faisabilité d'une telle démarche serait un atout important et peu coûteux en hygiène industrielle pour permettre une investigation préliminaire afin d'identifier les risques d'exposition d'une population de travailleurs.

La présentation du tableau XIV pour l'évaluation du HDI sous forme d'aérosol versus la concentration d'aérosols totaux est conforme à la description du tableau XI section 3.2.1.

A l'étude du tableau XIV on constate de façon générale, que l'utilisation d'un indicateur simple comme la mesure gravimétrique pour caractériser une exposition aux isocyanates, est presque impossible en raison des variations observées sur le calcul des rapports des expositions. Pour un même type de peinture utilisé dans un environnement différent (atelier avec et sans ventilation) une variation importante des rapports est notée. Si on ajoutait à ce tableau une variation au niveau de la composition de la peinture et du procédé d'application, les écarts observés seraient possiblement encore plus grands.

TABLEAU XIV

Exposition au HDI sous forme d'aérosol
VS la concentration d'aérosol total

A	B	C	D	E
mg/m ³	mg/m ³	(A + B) mg/m ³	mg/m ³	(C/O)
$\bar{V}$				
0,042	2,21	2,25	75,5	2,99
0,020	0,424	0,444	20,7	2,14
$\bar{V}$				
0,009	0,620	0,629	7,95	7,91
0,007	0,404	0,411	12,5	3,53

- A: système à double filtre, filtre de Teflon
dosage du HDI monomère aérosol
B: système à double filtre, filtre de Teflon
dosage du HDI oligomère aérosol
C: système à double filtre, A+B
D: dosage des aérosols totaux par gravimétrie
E: rapport des exposition C/D

L'utilisation d'un tel indicateur deviendrait possible si le calcul du rapport était établi pour un seul procédé, un seul type de peinture et dans un environnement qui n'influence pas l'échantillonnage des aérosols comme le présentent les résultats des deux premiers échantillons de ce tableau. Cependant, le calcul d'une telle constante devrait être fait sur un plus grand nombre d'échantillons.

Conclusion

Le développement du système d'échantillonnage à double filtre, filtre de Teflon et filtre de fibre de verre, permet de répondre à l'objectif de spéciation physique des isocyanates. Les caractéristiques des filtres et la géométrie du système d'échantillonnage permettent, de façon pratique lors du prélèvement de fractionner l'échantillon en composantes gazeuse et aérosol.

En raison du fractionnement de l'échantillon en phases gazeuse et aérosol, les chromatogrammes obtenus pour l'analyse des isocyanates gazeux sont plus clairs. Cette qualité de chromatogramme est associée à l'absence des pics produits par la fraction de polluants, sous forme d'aérosol, et des solvants organiques, sous formes gazeuses, qui ne sont pas retenus par le F.F.V. imprégné. Les interférences causées par la matrice complexe est alors réduit au minimum, ce qui permet d'établir une limite de détection de $0,001 \text{ ug/m}^3$, pour les isocyanates, en évaluant le rapport signal VS bruit pour les échantillons environnementaux.

L'évaluation des aérosols, en utilisant le système d'échantillonnage à double filtre, soulève cependant une interrogation. Pendant l'échantillonnage les aérosols, captés sur le filtre de Teflon, sont en contact avec l'air et les fonctions isocyanates n'étant pas stabilisées, les réactions de polymérisation se poursuivent donc pendant l'échantillonnage. Il serait normale de prévoir que pendant l'échantillonnage, et jusqu'à l'étape de stabilisation des isocyanates

sur le filtre de Teflon, les réactions de polymérisation entraînent une perte d'isocyanates par rapport à la concentration réel dans l'environnement. Bien que la cinétique de réaction des isocyanates avec les polyols ou l'humidité de l'air n'est pas été évaluée, les résultats pour le dosage des oligomères, produits lors de la validation de la méthode ne montrent pas de perte attribuable aux réactions de polymérisation. Ces deux méthodes présentent d'ailleurs un protocole distinct de dérivation qui permet d'évaluer ce paramètre soit; l'utilisation d'un barboteur pour une dérivation instantanée, comparativement à la dérivation après l'échantillonnage pour le filtre de Teflon du système à double filtre.

L'utilisation du réactif MAMA pour le dosage des isocyanates gazeux a permis l'application simultanée du détecteur UV et du détecteur à fluorescence. Le détecteur à fluorescence étant sélectif aux molécules planaires comme le MAMA, produit une confirmation supplémentaire pour la caractérisation du polluant. De plus l'utilisation simultanée de ces détecteurs a permis de développer le calcul d'un indice de pureté pour chaque isocyanate.

L'utilisation du CLHP pour le dosage des oligomères permet la séparation de chacune des espèces pour un isocyanate donné. Ces analyses ont données lieu à l'établissement de profils d'exposition caractéristiques à chaque isocyanate. L'exploitation de ces profils permet une meilleure évaluation des procédés et de l'environnement.

L'étape de validation, en milieu industriel, a contribué à établir le

domaine et les limites d'utilisation de cette méthode. Ces interventions ont également permis de développer quelques applications pratiques de la méthode. Ces applications ne faisant pas partie de cette étude sont tout de même l'élément déclencheur ou le but pratique d'une telle recherche. Nous présentons à la section suivante quelques applications de cette recherche.

APPLICATIONS DE LA METHODE A DOUBLE FILTRE

La rédaction de ce rapport s'est orientée principalement sur la mise au point et la validation du système d'échantillonnage et de la méthode analytique validée. Cependant, pour bien saisir toute les étapes de notre démarche, il est important de situer le développement de cette méthode de dosage des isocyanates dans un contexte d'hygiène industrielle.

La méthode mise au point par l'IRSST est facile et pratique à utiliser en milieu de travail: la "cassette" contenant les deux filtres peut être portée sans inconvénient par les travailleurs. Ainsi, l'amélioration de la précision de la mesure et de la limite de détection permet d'établir "la cartographie" des isocyanates, c'est-à-dire, la distribution des isocyanates dans un environnement. L'analyse de ces résultats jumelés à l'évaluation du temps de vie des isocyanates après l'arrêt du procédé permet de prendre les dispositions nécessaires afin de protéger efficacement le travailleur.

Dans l'interprétation des profils d'exposition de la section 3.2.1 qui résulte de six interventions différentes, on déduit que lors de l'application de peinture, le HDI monomère se retrouve dans une plus grande proportion sous forme gazeuse plutôt que sous forme aérosol. L'analyse de ces informations prend toute son importance dans les études d'hygiène industrielle pour appuyer l'implantation et la sélection d'un système de ventilation ou encore pour proposer un moyen

de protection personnel qui soit le plus performant face aux caractéristiques et aux niveaux de concentrations du polluant dans l'environnement.

La limite de détection de la méthode de dosage des isocyanates, établie à $0,001 \text{ mg/m}^3$ pour un volume de 15 L, permet de documenter les faibles expositions. De plus, la caractérisation chimique et physique des polluants permet une meilleure compréhension de l'exposition des travailleurs. La production de ces données sera particulièrement utile pour documenter les futures études toxicologiques ou épidémiologiques.

Le niveau d'exposition aux aérosols totaux est extrêmement élevé relativement aux normes de poussières nuisibles (10 mg/m^3) ou de brouillard d'huile (5 mg/m^3). Il serait important de documenter ce type d'exposition quant à son niveau acceptable et ses effets sur la santé des travailleurs, compte tenu de la présence de fonctions isocyanates dans ces aérosols. A notre connaissance, ce type d'information n'a jamais été pris en considération dans l'évaluation de la toxicité alors qu'il est admis que même les aérosols inertes affectent la santé des travailleurs à ces niveaux.

Ce nouveau système d'échantillonnage breveté permet d'envisager l'applicabilité de ce principe de séparation et de quantification des aérosols et des gaz à tout autre polluant retrouvé simultanément sous ces deux formes en milieu de travail.

PARTIE EXPERIMENTALE

PARTE EXPERIMENTALE

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe en phase liquide à haute performance (CLHP) Perkin-Elmer, modèle SERIES-4, muni d'un injecteur automatique modèle ISS-100, d'un détecteur UV modèle IC-75 et d'un détecteur à fluorescence modèle 650-S de la compagnie Perkin-Elmer.

Les analyses des échantillons de monomère de HDI ont été réalisées selon le protocole analytique décrit à la section 4 de ce chapitre. La détermination d'oligomères de HDI a été réalisée selon le protocole analytique décrit à la section 5.

1. ÉVALUATION DE L'ADSORPTION DU REACTIF MAMA POUR DIFFERENTS ADSORBANTS SOLIDES

1.1 Imprégnation des tubes

Les tubes d'adsorbant solide sélectionnés pour cette évaluation sont les tubes chromosorb-102 (SKC No 226-49-20-102) Orbo-43 (SPUELOO no 2-0258) et Tenax (SKC No 226-35-03). Ces tubes se composent de deux sections d'adsorbant solide soit une première section contenant 100 mg d'adsorbant et d'une deuxième section de 50 mg.

Préparer, dans un ballon de 500 mL, une solution de $1,0 \times 10^{-3}$ M du réactif MAMA (environ 115 mg de réactif) dans du toluène qualité "HPLC". Faire tremper au bain ultrasons pendant 10 minutes les tubes par groupe de 10 de chaque type dans 50 mL de solution.

Sécher l'adsorbant solide des tubes en les branchant à une sortie d'air à bas débit. Pendant cette opération et pour les conserver, mettre les tubes à l'abri de la lumière.

Chaque tube retient environ 1,0 mL de solution, ce qui signifie qu'il y a $1,0 \times 10^{-6}$ mole de réactif MAMA sur chaque tube, ou 0,22 mg de réactif/tube.

1.2 Imprégnation des filtres

Calciner les filtres de fibre de verre (FFV) (MILLIPORE, 37 mm type AP no AP4003705) au four à 400 °C pendant 4 heures pour éliminer toutes substances organiques.

Faire tremper les filtres dans une solution de MAMA $1,0 \times 10^{-3}$ M, pendant 30 minutes (100 mL de solution pour 50 filtres).

Sécher sous la hotte à l'abri de la lumière.

La quantité de réactif MAMA sur le filtre est environ la même que sur

les tubes soit de 0,22 mg/filtre.

1.3 Désorption

Préparer une solution de désorption (section 4.9.3, méthode d'analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse).

Chaque tube ou filtre est désorbé dans 2,0 mL de solution de désorption, en agitant pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur latéral (Eberbach).

L'analyse de la solution de désorption est effectuée en utilisant la méthode d'analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse présentée à la section 4 de la partie expérimentale.

2. ÉVALUATION DE LA RECUPERATION DU DERIVE HDIU

2.1 Par équilibre de phase

Solution standard: peser exactement environ 25 mg de HDIU du réactif MAMA, dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter avec du toluène.

Injecter à l'aide d'une seringue 15 µl de solution standard dans un vial contenant 2 mL de solution de désorption et l'adsorbant solide à évaluer.

L'analyse de la solution est effectuée en utilisant la méthode d'analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse présentée à la section 4.

2.2 Par adsorption

Pipetter 7,5 mL de la solution standard décrite à la sous-section 2.1

dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter avec du toluène.

Déposer à l'aide d'une seringue, 100 μ L de cette solution sur l'adsorbant (tubes ou FFV), ce qui correspond à 2,07 μ g de HDI.

Attendre 30 minutes.

Sécher à l'air à bas débit.

L'adsorbant est désorbé dans 2,0 mL de solution de désorption.

L'analyse de la solution est effectuée en utilisant la méthode d'analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse présentée à la section 4.

3. RÉACTIVITÉ DU HDI AVEC LE RÉACTIF MAMA

3.1 Par adsorption en phase liquide

Solution standard de HDI: Prélever à l'aide d'une seringue 6 μ L de HDI, transférer dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter avec du toluène.

Solution standard diluée de HDI: Pipetter 9.8 mL de solution standard, transférer dans une fiole de 50 mL et compléter avec du toluène.

Injecter à l'aide d'une seringue 100 μ L de solution standard diluée sur l'adsorbant solide imprégné du réactif MAMA, ce qui correspond à 2,45 μ g de HDI.

Laisser sécher pendant 30 minutes.

Chaque tube ou filtre est désorbé dans 2,0 mL de solution de désorption en agitant pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur latéral (Eberbach).

L'analyse de la solution de désorption est effectuée en utilisant la méthode d'analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse présentée à la section 4.

3.2 Par adsorption en phase gazeuse

Injecter à l'aide d'une seringue 17 μL de solution standard de HDI dans une chambre à génération (tube de verre de 7 mm ID X 5 cm) à raison de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$. Ce liquide est entraîné sous forme vapeur sur l'adsorbant solide imprégné de réactif MAMA par un débit d'air de 750 cc/min à 20°C.

La quantité injectée correspond à 2,1 μg de HDI.

Chaque tube ou filtre est désorbé dans 2,0 mL de solution de désorption.

L'analyse de la solution est effectuée en utilisant la méthode d'analyse du HDI dans l'air sous forme gazeuse présentée à la section 4.

4. ANALYSE DU HDI DANS L'AIR SOUS FORME GAZEUSE

4.1 Protocole d'échantillonnage

Cassette 37 mm à double filtre:

- filtre de fibre de verre (F.F.V.) imprégné du réactif (N-méthylaminométhyl)-9 antracène (MAMA)
- filtre de Téflon

Débit: 1,0 L/min ou moins

Volume: 15 L

4.2 Technique analytique

Chromatographie liquide à haute performance avec 2 détecteurs en série: ultraviolet (UV), fluorescence

4.3 Principe de la méthode

Un volume connu d'air est aspiré à travers le système d'échantillonnage à double filtre contenant un filtre de Teflon pour adsorber les aérosols et un filtre de F.F.V. pour adsorber les vapeurs de HDI, selon le protocole décrit en 4.1. L'isocyanate sous forme gazeuse réagit avec le (N-méthylaminométhyl)-9 anthracène (MAMA) imprégné sur le F.F.V. pour former un dérivé urée. On traitera ici de l'analyse de la fraction gazeuse captée sur le F.F.V. lors de l'échantillonnage. Le dosage du HDI monomère et biuret sous forme d'aérosol et capté sur le filtre de Teflon est présenté à la section 5.

Le F.F.V. est transféré dans une jarre à pommade et 2 mL de solution de désorption y sont ajoutés pour désorber, à température de la pièce pendant 30 minutes, le dérivé urée formé sur le filtre.

La solution résultante est analysée par chromatographie liquide à haute performance avec 2 détecteurs en série (UV et fluorescence).

La concentration du HDI dans l'air est évaluée en tenant compte de la surface du pic obtenu, du volume d'échantillonnage, de son facteur de réponse pour le détecteur UV (pour les concentrations de 25% du TLV et plus) et de son facteur de réponse pour le détecteur à fluorescence

(pour les concentrations de moins de 25% du TLV). Les calculs du facteur de réponse et de la concentration sont présentés aux sections 4.10 et 4.11.

4.4 Domaine d'application

4.4.1 Linéarité

La linéarité de la courbe d'étalonnage a été vérifiée pour des concentrations variant de 0,02 à 4,2 µg de HDI/2 mL de solution de désorption, ce qui correspond à des concentrations de 0,001 à 0,28 mg/m³ de HDI pour un volume d'air prélevé de 15 L. Le coefficient de corrélation est de 0,9998 pour le détecteur UV et de 0,9998 pour le détecteur à fluorescence, sont présentés à la section 2.1.2.

4.4.2 Sensibilité

La technique analytique permet de doser sur le filtre de F.F.V. un minimum de 0,02 µg/2 mL de solution de désorption (section 4.9.3), ce qui correspond à une concentration de 0,001 mg/m³ de HDI pour un volume d'air échantillonné de 15 L. Dans les mêmes conditions d'échantillonnage, la limite de détection de la technique analytique est approximativement de 0,0005 mg/m³.

Tableau XV

Domaine d'application du dosage du HDI monomère gazeux

Volume échantillonné	Courbe d'étalonnage		Normes admissibles (46)
	Limite inférieure de linéarité	Limite supérieure de linéarité	HDI
L	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
15	0,001	0,28	0,14 (*)
30	0,0005	0,28	0,14 (*)

(*) Concentration moyenne suggérée pour réglementation.

4.5 Interférences

Un système d'échantillonnage à double filtre témoin qui accompagne les systèmes servant de prélèvement des échantillons, sert à vérifier les possibilités de contamination durant l'ensemble du processus analytique, sauf durant l'étape de prélèvement des vapeurs où il demeure à l'écart. De cette façon, une contamination se produisant lors de l'ouverture de la cassette, de son transport ou de l'analyse elle-même, sera décelée.

Pour causer de l'interférence sur l'échantillon prélevé, une substance doit être captée sur le F.F.V. imprégné du réactif MAMA et doit avoir le même temps de rétention chromatographique que le HDIU et donner le même rapport des facteurs de réponse détecteur UV/détecteur fluorescence. Cet ensemble de conditions est peu probable.

Jusqu'à maintenant, aucune substance n'a présenté ces conditions. Si cette situation se présentait, il faudrait modifier les conditions chromatographiques de façon à obtenir une meilleure séparation des

pics sur le chromatogramme.

4.6 Précision et exactitude

Le coefficient de variation des résultats pour l'ensemble de l'analyse par CLHP-UV et de l'échantillonnage dans la zone des concentrations comprises entre 0,007 et 0,28 mg/m³ est de 6%. Cette valeur, correspondant à 0,01 mg/m³ pour la concentration moyenne (0,14 mg/m³), a été calculée en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantillonnage et de 4% pour l'analyse, obtenue à partir de 18 échantillons (chromatographie et préparation des solutions d'étalonnage).

Le coefficient de variation des résultats pour l'ensemble de l'analyse par CLHP-fluorescence et de l'échantillonnage dans la zone des concentrations comprises entre 0,001 et 0,035 mg/m³ est de 5%. Cette valeur, correspondant à 0,007 mg/m³ pour la concentration moyenne (0,014 mg/m³), a été calculée en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantillonnage et de 1,7% pour l'analyse obtenue à partir de 18 échantillons (chromatographie et préparation des solutions d'étalonnage).

L'efficacité de désorption présenté à la section 1.2.1 est de $97 \pm 4,6\%$ pour une concentration de 2,0 µg de HDI/2 mL de solution de désorption ou 0,001 mg/m³ de HDI pour un volume d'échantillonnage de 15 L.

4.7 Matériel

Chromatographe liquide à haute performance (CLHP) muni d'un injecteur automatique et de deux détecteurs (UV et fluorescence);

Colonne "CLHP" C₁₈ ODS-1, 5 µm (15 cm x 0,46 cm DI);

Intégrateur électronique ou toute autre méthode efficace pour mesurer la surface des pics;

Agitateur latéral (Eberbach);

Microseringues (Hamilton);

Vials de 1,5 mL avec septum à revêtement de Teflon;

Pipette automatique pour solution de désorption ajustée à 2,0 mL;

pH-mètre (Orion);

Jarre à pommade de 50 mL

4.8 Réactifs

La réactivité du réactif MAMA imprégné a été vérifiée en générant sous forme gazeuse du HDI et en prélevant un volume connu de cet air. Les solvants pour chromatographie doivent être de pureté "HPLC". Tous les autres réactifs doivent être de pureté "ACS" (American Chemical Standard) ou l'équivalent.

Diméthylformamide;

(N-méthylaminométhyl)9-anthracène (MAMA);

Toluène;

Acétonitrile;

Eau (Fisher "HPLC");

Triéthylamine;

Acide phosphorique;

Dichlorométhane;

Hélium "haute pureté".

4.9 Protocole analytique

4.9.1 Nettoyage de la verrerie

Laver la verrerie de laboratoire au détergent et rincer trois fois à l'eau du robinet puis trois fois à l'eau déminéralisée ou distillée.

4.9.2 Solution tampon

Prendre 30 mL de triéthylamine et l'ajouter à 1,0 L d'eau. Acidifier à pH = 3,0 avec l'acide phosphorique à l'aide d'un pH-mètre. Filtrer sous vide le tampon avec un filtre de 0,45 µm.

4.9.3 Solution de désorption

Mesurer au cylindre gradué 66 mL de diméthylformamide et lui ajouter 33 mL de phase mobile (70% acétonitrile, 30% tampon).

4.9.4 Synthèse du dérivé "HDI-MAMA" (HDIU)

Solution de HDI: A l'aide d'une seringue prélever environ 325 µL de HDI (2 mmoles) et transférer ce liquide dans 25 mL de dichlorométhane.

Solution MAMA: Peser environ 1,3 g de MAMA (6 mmoles) et diluer ce soluté dans 50 mL de dichlorométhane. Mettre la solution de MAMA dans un ballon "à 3 cols" avec réfrigérant et la solution de HDI dans une ampoule à addition. Ajouter la solution de HDI goutte à goutte, agiter pendant environ 1 1/2 heure à 25°C. Refroidir la solution résultante

dans la glace. Filtrer le précipité formé. Recristalliser le précipité dans le dichlorométhane. Le rendement de la réaction est d'environ 70%. Le composé obtenu a un point de fusion de 200°C. Un spectre de masse a confirmé l'identification du dérivé urée prévu HDI-MAMA dont le poids moléculaire est de 610.

4.9.5 Préparation du matériel d'échantillonnage

Imprégnation des filtres: Calciner les filtres de fibre de verre au four à 400°C pendant 4 heures pour éliminer toutes substances organiques. Faire tremper les filtres dans la solution d'imprégnation environ 30 minutes et les faire sécher par la suite, sous la hotte à l'abri de la lumière. Un contrôle de qualité est effectué périodiquement par une analyse hebdomadaire des filtres d'un même lot pour évaluer la dégradation du réactif MAMA.

Montage des cassettes: Les filtres de diffusion utilisés sont des filtres de plastique. Monter les cassettes en commençant par le filtre de diffusion, ajouter le filtre de fibre de verre imprégné du réactif MAMA et terminer avec un filtre de Téflon. Presser la cassette. Sceller la cassette par une bande de cellulose. Identifier celle-ci avec une étiquette.

4.9.6 Préparation des échantillons

A l'aide d'une pince, prélever le filtre de fibre de verre de la cassette et déposer celui-ci dans une jarre à pommade. Ajouter 2,0 mL de solution de désorption à l'aide d'une pipette automatique dans chacune des jarres à pommade. Boucher les jarres et les déposer sur

un agitateur latéral Eberbach pendant 30 minutes pour l'étape de désorption.

4.9.7 Conditions chromatographiques

Les conditions suggérées pour l'analyse sont:

Type de colonne	:	C ₁₈ ODS-1, 5 µm (15 cm) X 0,46 cm DI)
Phase mobile	:	70% acétonitrile/30% tampon
Débit de la phase mobile	:	2 mL/min
Détecteur UV	:	254 nm
Détecteur fluorescence	:	émission : 412 nm excitation : 254 nm fente : 10 mode : "Energy"

N.B. L'hélium est utilisé pour dégazéifier la phase mobile

4.9.8 Injection

Utilisant un injecteur automatique, injecter 50 uL. La reproductibilité de l'injection doit être satisfaisante. Une variation de la surface sous la courbe inférieure à 5% doit être obtenue pour des injections successives (au moins trois) d'une même solution étalon. L'acétonitrile est utilisée comme solvant pour rincer l'injecteur entre chaque injection.

4.10 Etalonnage

Le comportement des détecteurs UV et à fluorescence quant à leur linéarité et leur sensibilité ayant déjà été établi et vérifié occasionnellement lors de l'entretien des appareils, il n'est pas nécessaire de répéter quotidiennement les courbes d'étalonnage. Toutefois,

puisque la réponse du détecteur peut varier sensiblement d'une journée à l'autre, il est nécessaire d'effectuer quotidiennement un étalonnage externe de l'instrument. Cet étalonnage s'effectue en utilisant une solution à une concentration connue correspondant approximativement à 100% de la norme admissible pour un volume d'échantillonnage de 15 L.

Une solution étalon est d'abord préparée de la façon suivante: peser avec précision environ 25 mg de HDIU dans une fiole jaugée de 50 mL et compléter avec du diméthylformamide. De cette solution prélever exactement au moyen d'une microseringue de 25 μ L un volume de 15 μ L de solution et vider celle-ci dans 2 mL de solution de désorption. Cette solution correspond à approximativement 100% de la norme admissible qui est de 0,14 mg/m³ de HDI pour un volume échantillonné de 15 L. Transférer une fraction de cette solution dans un vial de 1,5 mL pour l'injection. Plusieurs vials sont préparés et chacune de ces solutions est injectée dans le chromatographe. Il est possible ainsi de calculer le facteur de réponse (F.R.) du HDI pour chacun des détecteurs selon l'équation suivante:

$$F.R. = \frac{\text{concentration (mg/mL)}}{\text{surface du pic obtenu} \times \text{constante}}$$

La constante à utiliser dépend du type d'intégrateur. Les facteurs de réponse calculés doivent se situer à l'intérieur d'un écart maximal de 5% (trois injections au minimum) avant que l'analyse des échantillons ne soit entreprise. Si tel est le cas, le temps de rétention et le facteur de réponse moyen sont inscrits dans la section "calibration" du programme d'analyse. Le numéro et le volume échantillonné pour chacun des filtres sont également inscrits à la section "séquence des

échantillons" du programme d'analyse.

N.B.: Faire une dilution 1/10 de la solution étalon pour l'étalonnage du détecteur à fluorescence. En tenir compte lors du calcul du facteur de réponse.

4.11 Calculs

Le calcul de la concentration en mg/m^3 s'effectue selon l'équation suivante:

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{F.R.} \times \text{surface obtenue} \times \text{constante}}{\text{volume échantillonné}}$$

Après chaque séquence de dix injections environ, la solution étalon est injectée pour vérifier la reproductibilité du F.R. Si le F.R. ne se situe pas à l'intérieur d'un écart de 5%, les résultats ultérieurs seront révisés s'il y a lieu.

Si la surface totale retrouvée dans le témoin représente plus de 5% de la surface obtenue pour la solution étalon (100% de la norme pour le volume échantillonné), il faudra en tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

5. ANALYSE DU HDI DANS L'AIR SOUS FORME AÉROSOL

5.1 Protocole d'échantillonnage

Cassette 37 mm à double filtre:

- filtre de fibre de verre (F.F.V.) imprégné du réactif MAMA
- filtre de Téflon

Débit: 1,0 L/min ou moins

Volume: 15 L

5.2 Technique analytique

Chromatographie liquide à haute performance, détecteurs UV

5.3 Principe de la méthode

Un volume connu d'air est aspiré à travers le système d'échantillonnage à double filtre contenant un filtre de Téflon pour adsorber les aérosols et un filtre de F.F.V. pour adsorber les vapeurs de HDI, selon le protocole décrit en 5.1. L'isocyanate présent sous forme d'aérosol est capté sur le filtre de Teflon. On traitera ici de l'analyse de la fraction aérosol de l'échantillonnage.

Immédiatement après l'échantillonnage le filtre Teflon est transféré dans une jarre à pommade et l'échantillon est dérivé dans une solution de (méthoxy-2 phényl)-1 pipérazine (MOPIP) dans le toluène (solution d'adsorption section 5.9.3).

La solution d'absorption est ensuite évaporée à sec le résidu est redissous dans la solution de désorption (section 5.9.4) afin d'être analysée par chromatographie liquide à haute performance.

La concentration du HDI dans l'air est évaluée en tenant compte de la surface du pic obtenu, du volume d'échantillonnage et de son facteur de réponse pour le détecteur UV.

5.4 Domaine d'application

5.4.1 Linéarité

La linéarité de la courbe d'étalonnage a été vérifiée pour des concentrations variant de 0,12 à 4,8 μg de HDI monomère par mL de solution de désorption, ce qui correspond à des concentrations de 0,008 à 0,32 mg/m^3 de HDI pour un volume d'air prélevé de 15 L. Le coefficient de corrélation est de 0,9998 pour le HDI monomère.

La linéarité de la courbe d'étalonnage pour les oligomères de HDI a été vérifiée pour des concentrations variant de 1,90 à 18,9 μg de HDI/mL de solution de désorption, ce qui correspond à des concentrations de 0,016 à 1,26 mg/m^3 pour un volume d'air prélevé de 15 L. Le coefficient de corrélation est de 0,9998 pour les oligomères de HDI.

5.4.2 Sensibilité

La technique analytique permet de doser un minimum de 0,12 μg de HDI monomère /mL de solution de désorption ce qui correspond à une concentration de 0,008 mg/m^3 de HDI monomère pour un volume d'air échantillonné de 15 L. Dans les mêmes conditions d'échantillonnage, la limite de détection de la technique analytique est approximativement de 0,004 mg/m^3 .

Tableau XVI

Domaine d'application du dosage du HDI monomère aérosol

Volume échantillonné	Courbe d'étalonnage		Norme admissible (46)
	Limite inférieure de linéarité	Limite supérieure de linéarité	
L	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
15	0,008	0,32	0,14 (*)
30	0,004	0,32	0,14 (*)
(*) Concentration moyenne suggérée pour réglementation.			

Tableau XVII

Domaine d'application du dosage des oligomères HDI aérosol

Volume échantillonné	Courbe d'étalonnage		Norme admissible (46)
	Limite inférieure de linéarité	Limite supérieure de linéarité	
L	mg/m ³	mg/m ³	mg/m ³
15	0,13	1,26	(*)
30	0,07	1,26	(*)
(*) Pas de norme au Québec			

5.5 Interférences

Un système d'échantillonnage à double filtre témoin qui accompagne les systèmes servant au prélèvement des échantillons sert à vérifier les possibilités de contamination durant l'ensemble du processus analytique, sauf durant l'étape de prélèvement du polluant où il demeure à l'écart. De cette façon, une contamination se produisant lors de l'ouverture de la cassette, de son transport ou de l'analyse elle-

même, sera décelée.

Pour causer de l'interférence sur l'échantillon prélevé, une substance doit être captée sur le filtre de Teflon et doit avoir le même temps de rétention chromatographique que le "HDI". Cet ensemble de conditions est peu probable.

Jusqu'à maintenant, aucune substance n'a présenté ces conditions. Si cette situation se présentait, il faudrait modifier les conditions chromatographiques de façon à obtenir une meilleure séparation des pics sur le chromatogramme.

5.6 Précision et exactitude

Le coefficient de variation des résultats pour l'ensemble de l'analyse par CLHP-UV et de l'échantillonnage dans la zone des concentrations comprises entre 0,008 et 0,32 mg/m³ pour le HDI monomère est de 7%. Cette valeur, correspondant à 0,01 mg/m³ pour la concentration moyenne (0,14 mg/m³), a été calculée en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantillonnage et de 5% pour l'analyse, obtenue à partir de 13 échantillons (chromatographie et préparation des solutions d'étalonnage).

Le coefficient de variation des résultats pour l'ensemble de l'analyse par HPLC-UV et de l'échantillonnage dans la zone des concentrations comprises entre 0,13 et 1,26 mg/m³ pour le HDI oligomère est de 11%, a été calculé en tenant compte d'une précision de 5% pour l'échantil-

lonnage et de 10% pour l'analyse obtenue à partir de 5 échantillons (chromatographie et préparation des solutions d'étalonnage).

5.7 Matériel

Chromatographe liquide à haute performance muni d'un injecteur automatique et d'un détecteur (UV);

Colonne "HPLC" C₁₈ ODS-1, 5 µm (15 cm x 0,46 cm DI);

Intégrateur électronique ou toute autre méthode efficace pour mesurer la surface des pics;

Microseringues (Hamilton);

Vials de 1,5 mL avec septum à revêtement de Téflon;

Pipette automatique pour solution de désorption ajustée à 1,0 mL;

pH-mètre (Orion);

Jarre à pommade de 50 mL

5.8 Réactifs

Les solvants pour chromatographie doivent être de pureté "HPLC". Tous les autres réactifs doivent être de pureté "ACS" (American Chemical Standard) ou l'équivalent.

Acétate de sodium;

(méthoxy-2phenyl)-1 piperazine (MOPIP);

Toluène;

Acétonitrile;

Eau (Fisher "HPLC");

Anhydride acétique;

Acide Acétique glacial;

Hélium "haute pureté";

HDI (hexaméthylène diisocyanate).

5.9 Protocole analytique

5.9.1 Nettoyage de la verrerie

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

5.9.2 Solution tampon

Dissoudre 12,5 g d'Acétate de sodium dans 1,0 L d'eau. Acidifier à pH = 6,0 avec l'acide acétique glacial à l'aide d'un pH-mètre. Filtrer sous vide le tampon avec un filtre de 0,45 μm .

5.9.3 Solution d'absorption (MOPIP)

Peser 100 mg de MOPIP et diluer le soluté dans 100 mL de toluène (solution stock). Diluer 100 mL de solution stock dans 100 mL de toluène.

5.9.4 Solution de désorption

A l'aide d'une seringue, prendre 500 μL d'anhydride acétique et diluer à 100 mL avec de l'acétonitrile.

5.9.5 Préparation de jarres à pommade

A l'aide d'une pipette automatique, transférer un volume de 5,0 mL de

solution d'absorption dans chaque jarre. Bien s'assurer de l'étanchéité du couvercle de la jarre.

5.9.6 Montage des cassettes

Monter les cassettes en commençant par le filtre de diffusion, ajouter le filtre de fibre de verre imprégné du réactif MAMA et terminer avec un filtre de Téflon. Presser la cassette. Sceller la cassette par une bande de cellulose. Identifier celle-ci avec une étiquette.

5.9.7 Préparation des échantillons

Immédiatement après l'échantillonnage, prélever le filtre de Teflon à l'aide d'une pince et déposer celui-ci, côté face, dans une jarre contenant 2 mL de la solution d'adsorption (section 5.9.3). Bien agiter la jarre et refermer la cassette.

Transférer la solution contenue dans la jarre, dans une éprouvette, en rinçant 3 fois avec du toluène.

Evaporer à sec par un jet d'air le contenu des éprouvettes.

Ajouter 1,0 mL de solution de désorption dans chacune des éprouvettes et agiter au Vortex. Transférer les échantillons à l'aide d'une pipette Pasteur dans des vials pour injection.

5.9.8 Conditions chromatographiques

Type de colonne	: C ₁₈ ODS-1, 5 µm (15 cm X 0,46 cm DI)
Phase mobile	: 62% acétonitrile / 38% de solution tampon
Débit de la phase mobile	: 2 mL/min
Détecteur UV	: 242 nm

5.9.9 Injection

Utilisant un injecteur automatique, injecter 50 μL . La reproductibilité de l'injection doit être satisfaisante. Une variation de la surface sous la courbe inférieure à 5% doit être obtenue pour des injections successives (au moins trois) d'une même solution étalon. L'acétonitrile est utilisée comme solvant pour rincer l'injecteur entre chaque injection.

5.10 Etalonnage

Le comportement des détecteurs UV quant à leur linéarité et leur sensibilité ayant déjà été établi et vérifié occasionnellement lors de l'entretien des appareils, il n'est pas nécessaire de répéter quotidiennement les courbes d'étalonnage. Toutefois, puisque la réponse du détecteur peut varier sensiblement d'une journée à l'autre, il est nécessaire d'effectuer quotidiennement un étalonnage externe de l'instrument. Cet étalonnage s'effectue en utilisant une solution de concentration connue correspondant approximativement à 100% de la norme admissible pour le volume d'échantillonnage recommandé.

Une solution stock est d'abord préparée de la façon suivante: à l'aide d'une microsiringue de 10 μL prélever 6 μL de HDI qu'on dilue dans une fiole de 50 mL avec du toluène. Faire une dilution de la solution stock en prélevant 9,8 mL de cette solution qu'on dilue dans une fiole de 50 mL avec du toluène.

La solution étalon est préparée de la façon suivante: prélever à l'aide d'une microsiringue 100 uL de solution stock diluée et ajouter à 5,0 mL de solution d'absorption dans une éprouvette. Agiter au Vortex. Evaporer à sec à l'aide d'un jet d'air. Ajouter 1,0 mL de solution de désorption dans l'éprouvette, agiter au Vortex. Cette solution correspond à approximativement 100% de la norme qui est de 0,14 mg/m³ de HDI pour un volume échantillonné de 15 L. Cette solution est transférée dans un vial de 1,5 mL pour l'injection. Plusieurs vials sont préparées et chacune de ces solutions est injectée dans le chromatographe. Il est possible de calculer le facteur de réponse (F.R.) du HDI pour chacun des détecteurs selon l'équation suivante:

$$F.R. = \frac{\text{concentration (mg/mL)}}{\text{surface du pic obtenu} \times \text{constante}}$$

La méthode à utiliser dépend du type d'intégrateur. Les facteurs de réponse calculés doivent se situer à l'intérieur d'un écart maximal de 5% (trois injections au minimum) avant que l'analyse des échantillons ne soit entreprise. Si tel est le cas, le temps de rétention et le facteur de réponse moyen sont inscrits dans la section "calibration" du programme d'analyse. Le numéro et le volume échantillonné pour chacun des filtres sont également inscrits à la section "séquence des échantillons" du programme d'analyse.

5.11 Calculs

Le calcul de la concentration en mg/m³ s'effectue selon l'équation suivante:

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{F.R.} \times \text{surface obtenue} \times \text{constante}}{\text{volume échantillonné}}$$

Après chaque séquence de dix injections environ, la solution étalon est injectée pour vérifier la reproductibilité du F.R. Si le F.R. ne se situe pas à l'intérieur d'un écart de 5%, les résultats ultérieurs seront révisés s'il y a lieu.

Si la surface totale retrouvée dans le témoin représente plus de 5% de la surface obtenue pour la solution étalon (100% de la norme pour le volume échantillonné), il faudra en tenir compte lors de l'interprétation des résultats.

REFERENCES

- 1-- C. ROSENBERG. Industrial Hazards of Plastics and Synthetic Elastomers, Alan R. Liss. Inc., (1984), pp. 337-346.
- 2-- J. AMEILLE et al. Arch. mal. prof., 46, no 6, 385 (1985).
- 3-- J. BOST. Matières plastiques, technique & documentation, Paris (1980) pp. 364-367.
- 4-- K-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 23 John Wiley & Sons (1983) pp. 576-607.
- 5-- K-OTHMER. Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 13 John Wiley & Sons (1981) pp. 788-817.
- 6-- J.K. TAYLOR. Sampling and Calibration for Atmospheric Measurements, ASTM STP 957 (1987) pp. 190-202.
- 7-- M.J. SEYMOUR. American Industrial Hygiene Conference (1983).
- 8-- J.S. FERGUSON, M. SCHAPER and Y. ALARIE. Toxicology and Applied Pharmacology, 89, 332 (1987).
- 9-- R. PATTERSON et al. Int. Archs Allergy Appl. Immun., 84, 93 (1987)
- 10-- G.E. PODOLAK, R.A. CASSIDY, G.G. EXPOSITO, D.J. KIPPENBERGER. Sampling and Calibration for Atmospheric Measurements, ASTM STP 957 (1987) pp. 203-212.
- 11-- A. GUDEHN. Journal of Chromatography, 301, 481 (1984).
- 12-- K. ANDERSSON, A. GUDEHN, J-O. LEVIN, C-A. NILSSON. Chemosphere, 11, no 1, 3 (1982).
- 13-- R.W. BISHOP, T.A. AYERS, G.G. ESPOSITO. Am. Ind. Hyg. Assoc. J., 44, no 3, 151 (1983).
- 14-- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical METHODS. P. & Cam. 142, 2e éd., 1 (1977).
- 15-- L.H. KORMOS, R.L. SANDRIDGE, J. KELLER. Anal. Chem., 53, 1125 (1981).
- 16-- S.J. SILK, H.L. HARDY. Ann. Occup. Hyg., 27, no 4, 333 (1983).
- 17-- C.J. WARWICK, D.A. BAGON, C.J. PURNELL. Analyst, 106, 676 (1981).

- 18- R.F. WALKER, M.A. PINCHES. *Analyst*, 104, 928 (1979).
- 19- C.L. GERACI, M.J. SEYMOUR, P.D. PRYOR. American Industrial Hygiene Conference (1983).
- 20- C. SANGO, E. ZIMERSON. *Journal of Liquid Chromatography*, 7, no 3, 971 (1980).
- 21- D.A. BAGON, C.J. FURNELL. *Journal of Chromatography*, 190, 175 (1980).
- 22- E.H. NIEMINEN, L.H. SAARINEN, J.T. LAAKSO. *Journal of Liquid Chromatography*, 6, no 3, 453 (1983).
- 23- S.P. LEVINE et al. *Analytical Chemistry*, 51, no 8, 1106 (1979).
- 24- National Institute of Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods. P. & CAM. 347, 2e éd., 7 (1981).
- 25- J. KELLER. *Analytical Chemistry*, 51, no 11, 1868 (1979).
- 26- R.F. WALKER, M.A. PINCHES. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 42, 392 (1981).
- 27- J.A. MILLER, F.X. MUELLER. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 477 (June 1975).
- 28- V. DHARMERAJAN, R. RANDO. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 41, 869 (1980).
- 29- F. GABORIAUD, J.P. VANTELON. *Journal of Polymer Science*, 20, 2063 (1982).
- 30- W.R. PARKES. Occupational Lung Disorders. London: Butterworths (1982).
- 31- J.L. MALO et al. *J. Allergy Clin. Immunol.*, 69, 55 (1982).
- 32- J.L. MALO, A. CARTIER, G. GAGNON. *Thorax*, 39, 628 (1984).
- 33- D. HUNTER. The diseases of occupations. London, Hodder and Staughton (1975).
- 34- S. FUCHS, P. VALADE. *Arch. Mal. Profess.* 12, 191 (1951).
- 35- H.G. BRUGSCH, H.B. ELKINS. *N. Engl. J. Med.*, 268, 3553 (1963).
- 36- W.W. SCHMIDT-NOWARA, R.L. MURPHY, J.D. ATKINSON. *Chest*, 63 1039 (1973).
- 37- B. GANDEVIA. *Br. J. Ind. Med.*, 20, 204 (1963).

- 38- J.M. PETERS et al. Arch. Environ. Health, 16, 642 (1978).
- 39- J. PEPYS, C.A.C. PICKERING, D.J. TERRY. Clin. Allergy, 2, 225 (1972).
- 40- P. SHERWOOD BURGE. Eur. J. Respir. Dis., 63, suppl. 123, 91 (1982)
- 41- J. CHARLES, A. BERNSTEIN, B. JONES. Thorax, 31, 127 (1976).
- 42- M. BEAUDET et al. Hygiène du travail, Les éditions Le Griffon d'Argile Inc. (1985), 706 p.
- 43- R.A. DOMMER, R.G. MELCHER. American Industrial Hygiene Association Journal, 39, no 3, 240 (1978).
- 44- P.R. EVANS, S.W. HORSTMAN. American Industrial Hygiene Association Journal, 42, no 6, 471 (1981).
- 45- C.I. FAIRCHILD, M.I. TILLERY, J.P. SMITH, F.O. WALDEZ. Collection Efficiency of Field Sampling Cassettes. National Institute for Occupational Safety and Health. (1985), 22 p.
- 46- Règlement sur la qualité du milieu de travail. S-2.1, r.15, Editeur Officiel du Québec (1982).
- 47- K. ANDERSSON. Scand. J. work Environ. Health, 9, 497 (1983).
- 48- R.G. MELCHER, R.R. LANGNER, R.O. KAGEL. American Industrial Hygiene Association Journal, 39, no 5, 349 (1983).
- 49- A. ROBERT, P. SIMON. Chromatographia, 23, no 7, 507 (1987).
- 50- M.G. NATRELLA. Experimental Statistics Handbook 91, National Bureau of Standards, (1963).
- 51- J.K. TAYLOR. Quality Assurance of Chemical Measurements, Center for Analytical Chemistry, National Bureau of Standards (1983) pp. XVI - 1 - XVI - 13.
- 52- National Institute for Occupational Safety and Health. NIOSH Manual of Analytical Methods. Method #5505 3rd ed., 1 (1984).
- 53- D.A. BAGON, C.J. WARWICK, R.H. BROWN. American Industrial Hygiene Association Journal, 45, no 1, 39 (1984).
- 54- Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec. Méthode analytique 48-1.
- 55- J.C. MILLER, J.N. MILLER. Statistics for Analytical Chemistry. Ellis Harwood Angleterre (1984), pp. 56-60.

- 56- A. BURKHOLZ et al. Polym. Paint and Colour J., 6, 285 (1977).
- 57- B.Y.H. LIV, D.Y.H. PVI. Atmospheric Environment, 15, 589 (1981).
- 58- K.Y.K. CHUNG, T.L. OGDEN, N.P.. VAUGHAN. J. Aerosol Sci., 18, no 2, 159 (1987).