

Prévention des risques chimiques et biologiques

Études et recherches

RAPPORT R-924



**Développement d'un nouveau dispositif d'échantillonnage
des aérosols de diisocyanate-4,4' de diphenylméthane (MDI)
utilisé lors de la pulvérisation de mousse isolante**

*Silvia Puscasu
Simon Aubin
Yves Cloutier
Philippe Sarazin
Huu Van Tra
Sébastien Gagné*



Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES

travaillent pour vous !

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST. Abonnement : <https://abonnement.lacsst.com/prevention>

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec
2016
ISBN : 978-2-89631-881-0 (PDF)
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
Juin 2016

Prévention des risques chimiques et biologiques

Études et recherches

RAPPORT R-924

Développement d'un nouveau dispositif d'échantillonnage des aérosols de diisocyanate-4,4' de diphenylméthane (MDI) utilisé lors de la pulvérisation de mousse isolante

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Silvia Puscasu^{1,2}, Simon Aubin¹,
Yves Cloutier¹, Philippe Sarazin¹,
Huu Van Tra², Sébastien Gagné¹

¹IRSST
²UQAM



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

ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier Lucile Richard pour sa collaboration en matière technique lors des échantillonnages-terrains et des analyses de laboratoire. Nous désirons également exprimer notre reconnaissance à l'endroit de Claude Létourneau, Pierre Drouin et Jacques Lesage qui ont tous apporté de judicieux conseils, de même qu'à la direction d'Isolation Majeau et frère qui nous a ouvert les portes de l'entreprise afin d'effectuer l'échantillonnage-terrain. Finalement, nous tenons à remercier l'Université du Québec à Montréal (UQAM) et l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) pour leur soutien financier et instrumental.

SOMMAIRE

La pulvérisation de produits à base de MDI est une pratique commune à laquelle s'adonnent de nombreux travailleurs. Un exemple d'application de produits à base de MDI est le revêtement de mousse isolante commercial et résidentiel. Durant l'application de ce type de produit, les travailleurs sont exposés aux aérosols de MDI. Le MDI est un produit chimique reconnu comme étant un agent sensibilisant pouvant provoquer l'asthme professionnel. Afin de minimiser l'exposition des travailleurs au MDI, une surveillance environnementale doit être réalisée en milieu de travail afin de cartographier les zones contenant du MDI résiduel et de déterminer les secteurs et les tâches où des améliorations sont requises en matière de prévention. Les cartographies actuelles de certains milieux de travail ne sont pas aussi exactes qu'elles le devraient. Ce manque de précision est principalement dû au fait que les dispositifs d'échantillonnage par filtre n'ont pas la capacité requise pour détecter le MDI avec exactitude. Les systèmes par filtre, donc sans solvant, comme l'Iso-Chek® et celui de la méthode OSHA 47, sous-estiment les niveaux d'exposition réels et ont des durées d'échantillonnage permises trop courtes. De leur côté, les méthodes d'échantillonnage utilisant des barboteurs présentent un risque d'exposition à des solvants (utilisés dans les barboteurs), un risque d'explosion et de feu, ainsi que des risques de bris, de débordement ou d'évaporation à sec du milieu capteur. Les futures évaluations-terrains pourraient être améliorées par l'utilisation d'un dispositif d'échantillonnage plus efficace. Les objectifs du projet étaient d'établir, en laboratoire, des conditions d'analyse optimales et compatibles avec le dispositif CIP10M et de comparer les méthodes d'évaluation utilisant les dispositifs CIP10M et l'ASSET™ EZ4-NCO avec la méthode utilisant le barboteur lors d'applications de mousse isolante polyuréthane.

Une solution de rechange utilisant un capteur individuel de particules avec la configuration microbiologique (CIP10M) a été investiguée pour l'échantillonnage du MDI lors de l'application de mousse isolante. Le milieu aqueux utilisé normalement avec le CIP10M a été remplacé par un cosolvant non volatil dans lequel l'agent de dérivation 1-(2-méthoxy-phényl) pipérazine (MOPIP) est introduit. Lorsque le CIP10M est en fonction, l'air contenant l'aérosol de MDI est aspiré à travers l'entrée de l'appareil et dirigé vers la coupelle rotative contenant le cosolvant. Une fois que les aérosols impactent sur le cosolvant par force centrifuge, ceux-ci sont dissous et stabilisés immédiatement par le MOPIP. Le domaine de linéarité de la méthode dans l'air s'étale de 0,8 à 26 ug/m³, en supposant un échantillonnage de 60 min à 10 L/min. L'échantillonnage comparatif a été réalisé dans un environnement réel de pulvérisation de mousse MDI avec des CIP10M, des barboteurs contenant du toluène/MOPIP (méthode de référence) et des ASSET™ EZ4-NCO. Les résultats obtenus montrent que le CIP10M procure des niveaux de MDI monomère légèrement plus faibles et des niveaux d'oligomères de MDI plus élevés que ceux obtenus en utilisant des barboteurs. Le biais négatif moyen observé pour les monomères de MDI est de 14 % (IC 95 % : 2 - 26 %) alors que le biais positif observé pour les oligomères de MDI est de 94 % (IC 95 % : 76 - 113 %). Pour sa part, l'ASSET™ EZ4-NCO sous-estime significativement les niveaux de MDI présents. Le CIP10M semble être une approche prometteuse pour l'évaluation de l'exposition aux aérosols de MDI dans les applications de mousse isolante.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE.....	III
TABLE DES MATIÈRES.....	V
LISTE DES TABLEAUX.....	VII
LISTE DES FIGURES	IX
1. INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte d'utilisation du diisocyanate-4,4' de diphénylméthane.....	1
1.2 Méthode de référence	1
1.3 Solution d'échantillonnage de rechange	2
1.4 L'ASSET™ EZ4-NCO pour échantillonner les aérosols de MDI provenant de l'application de mousse isolante	3
1.5 Problématique et objectifs.....	4
2. MÉTHODOLOGIE	5
2.1 Conditions d'analyse pour les échantillons du CIP10M	5
2.2 Conditions d'analyse pour les échantillons de l'ASSET™ EZ4-NCO	6
2.3 Établissement des performances analytiques.....	8
2.4 Échantillonnage de l'air	8
2.5 Jarre d'échantillonnage et configuration du milieu de travail	10
2.6 Calcul statistique.....	11
3. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	13
3.1 Choix du cosolvant pour le CIP10M	13
3.2 Performances analytiques	14
3.3 Caractérisation de la jarre d'échantillonnage.....	14
3.4 Comparaison entre échantillonneurs CIP10M et barboteurs	16
3.5 Performances de l'ASSET™ EZ4-NCO	18
4. CONCLUSION	23
BIBLIOGRAPHIE.....	25

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Spécifications du HPLC-PDA	5
Tableau 2 – Conditions analytiques pour les analyses CIP10M + cosolvant diméthylpolysiloxane (DMPS)	5
Tableau 3 – Conditions analytiques pour les analyses CIP10M + cosolvant tributylphosphate (TBP).....	5
Tableau 4 – Spécifications du UPLC-MS/MS.....	6
Tableau 5 – Conditions analytiques pour les analyses ASSET™ EZ4-NCO.....	7
Tableau 6 – Transition MRM pour les analyses ASSET™ EZ4-NCO	7
Tableau 7 – Performances	
Tableau 8 – Homogénéité à l'intérieur de la jarre	16

LISTE DES FIGURES

Figure 1 – Dispositif CIP10	2
Figure 2 - Schéma de fonctionnement du CIP10M	3
Figure 3 – Dispositif ASSET TM EZ4-NCO	3
Figure 4 – Schéma de fonctionnement de l'ASSET TM EZ4-NCO	4
Figure 5 – Configuration du CIP10M utilisée pour l'échantillonnage terrain.....	9
Figure 6 - Jarre d'échantillonnage	10
Figure 7 – Cosolvants essayés dans le CIP10M	13
Figure 8 – Étude de la perte du dérivé dans le CIP10M	13
Figure 9 – Dimension des particules à l'extérieur de la jarre	15
Figure 10 – Dimension des particules à l'intérieur de la jarre	15
Figure 11 - Comparaison des concentrations du MDI monomère échantillonné avec le barboteur et le CIP10M	16
Figure 12 – Comparaison des concentrations des MDI oligomères échantillonnés avec le barboteur et le CIM10M	17
Figure 13 – Comparaison des concentrations du MDI monomère échantillonné avec le barboteur et l'ASSET TM EZ4-NCO	19
Figure 14 – Comparaison des concentrations des MDI oligomères échantillonnés avec le barboteur et l'ASSET TM EZ4-NCO	20

1. INTRODUCTION

1.1 Contexte d'utilisation du diisocyanate-4,4' de diphénylméthane

Utilisé dans plusieurs applications industrielles qui nécessitent l'usage des polyuréthanes, le diisocyanate-4,4' de diphénylméthane (MDI) est un sensibilisant chimique respiratoire et cutané reconnu. La principale maladie professionnelle liée à la surexposition de monomère et d'oligomères de MDI est l'asthme ^[1-7]. La plupart des pays ont établi une limite d'exposition professionnelle (LEP) à 5 ppb pour le monomère de MDI ^[8-12], la majorité étant exprimée en fraction totale ou inhalable. Il est à noter que la fraction totale fait référence à une notion arbitraire, qui est utilisée depuis plusieurs décennies. Au Québec, cette dernière correspond, pour les isocyanates, à la fraction collectée par l'orifice d'une cassette fermée de 4 mm de diamètre à un débit de 1 litre par minute. Une application industrielle où le MDI est utilisé consiste à pulvériser de la mousse isolante. Une évaluation quantitative et sécuritaire des milieux de travail où le MDI est pulvérisé est nécessaire à la protection des travailleurs utilisant ce produit. Il est connu que l'échantillonnage du MDI, lorsqu'il est sous forme d'aérosols hautement réactifs comme dans l'application de mousse isolante, peut être un défi si les techniques de collection par filtre sont utilisées en raison de leur difficulté à les stabiliser efficacement ^[13, 14].

1.2 Méthode de référence

Les isocyanates peuvent se retrouver dans l'air sous deux différentes formes : vapeur et aérosols. Cela dit, il a été démontré que le MDI présent dans les industries de pulvérisation de mousse isolante est principalement présent sous forme d'aérosols avec une phase vapeur négligeable ^[15]. Pour échantillonner le MDI dans ces milieux de travail, la méthode de référence pour l'évaluation de l'exposition est celle utilisant le barboteur ^[13, 14, 16] comme dispositif d'échantillonnage. Un barboteur recueille les aérosols à l'aide d'un débit d'air impactant dans une solution collectrice contenant un agent de dérivation. Du coup, les aérosols de MDI sont solubilisés rapidement par la solution collectrice et stabilisés rapidement par l'agent de dérivation. Par conséquent, ce principe de collection constitue, à ce jour, le seul moyen de stabiliser, *in situ*, les aérosols relativement gros et très réactifs émis par le type de procédé considéré dans cette étude. Le dérivé formé peut par la suite être analysé en laboratoire par chromatographie liquide ^[13]. Néanmoins, les barboteurs souffrent aussi de plusieurs limitations. Des risques d'explosion sont associés à ce dispositif d'échantillonnage lorsqu'il contient des solvants volatils, ainsi que des risques de fuite. Le contenant peut se briser durant les manipulations du travailleur menant ainsi à un déversement de solvant. S'il ne se brise pas, le barboteur est toujours susceptible de fuir pendant le prélèvement ou le transport, avec les conséquences graves que cela peut engendrer sur la qualité des résultats d'analyse. De plus, la solution collectrice étant souvent un solvant volatil, la possibilité qu'elle s'évapore constitue un risque potentiel que l'utilisateur a intérêt à contrôler pendant les prélèvements de plus longue durée. Depuis des décennies, plusieurs études ont été menées afin de trouver des dispositifs d'échantillonnage alternatifs au barboteur. Ces solutions de rechange ont comme objectifs de surmonter les limitations du barboteur tout en conservant sa capacité d'échantillonner les aérosols de MDI de façon efficace. Des dispositifs d'échantillonnage tels les filtres ^[13, 14, 17], les dénudeurs (versions prototypes de l'ASSET EZ4-NCO décrit plus loin) ^[17, 18] et autres ^[19, 20] ont

été proposés, mais jusqu'à maintenant des limitations en ce qui a trait à l'efficacité ou encore une insuffisance d'évaluation dans le contexte de pulvérisation de mousse de MDI à durcissement rapide ont été rapportées ^[13]. Ces études ont soit conduit à une sous-estimation des résultats par rapport aux barboteurs ou soit qu'aucune évaluation n'en a encore été faite.

1.3 Solution d'échantillonnage de rechange

La quête d'une solution de rechange pour l'échantillonnage efficace et conviviale du MDI est toujours d'actualité. D'autres dispositifs d'échantillonnage sont disponibles sur le marché, mais jusqu'à ce jour, ils n'ont pas été testés pour échantillonner du MDI à durcissement rapide dans la mousse d'isolation. C'est le cas du capteur individuel de poussières CIP10 (figure 1).



Figure 1 – Dispositif CIP10

Un CIP10 est un dispositif d'échantillonnage adaptable selon différentes configurations et conçu initialement pour échantillonner des poussières aéroportées. Il peut être décrit comme un bloc compact possédant un corps et une tête. Le corps de l'appareil contient le moteur, la batterie et un contrôleur, tandis que sa tête est constituée d'une entrée (fente annulaire omnidirectionnelle), d'un étage sélecteur, qui varie en fonction de la fraction ciblée, et d'une coupelle rotative, qui constitue l'étage de collecte de l'échantillonneur. La tête peut être adaptée afin d'échantillonner différentes fractions de poussière (totale, inhalable, respirable, thoracique). Un échantillonnage dans toutes les positions est possible grâce à l'effet rotatif de la tête dont le captage se fait par un orifice omnidirectionnel. Le dispositif est silencieux, léger et suffisamment petit pour réaliser des échantillonnages personnels. Le CIP10 est conçu pour échantillonner l'air à un débit de 10 L/min. Plusieurs configurations sont possibles, mais celle pour microorganisme (CIP10M) est considérée la mieux adaptée pour l'échantillonnage d'aérosols de MDI à durcissement rapide dû au fait que la collection se fait dans un milieu liquide plutôt que dans une mousse. Il est rapporté que cette configuration a une aspiration efficace pour les particules $< 20 \mu\text{m}$ ^[21]. De plus, étant donné qu'il utilise la force centrifuge pour recueillir les particules, l'efficacité de collection diffère de celle d'aspiration. Il a été déterminé que l'efficacité de collection est $\approx 20 \%$ pour les particules $< 1 \mu\text{m}$ et $> 95 \%$ pour les aérosols ayant un diamètre aérodynamique $> 2,8 \mu\text{m}$ ^[21]. Pour l'échantillonnage des aérosols de MDI, le milieu de collecte aqueux normalement utilisé dans le CIP10M devra être remplacé par un cosolvant non volatil contenant un agent de dérivation tel que le 1-(2-méthoxyphényl) pipérazine (MOPIP). Lorsque le CIP10M est en

marche, l'air contenant les aérosols de MDI est aspiré par l'orifice de l'appareil et dirigé vers la coupelle rotative contenant le cosolvant et le MOPIP (figure 2). Une fois que les aérosols impactent dans le cosolvant par force centrifuge, ils sont dissous par le cosolvant et stabilisés rapidement par le MOPIP. Le mélange est conservé dans la coupelle à l'aide de la centrifugation continue à haute vitesse, et le flux d'air aspiré transite dans sa globalité au travers de l'appareil avant d'être évacué par l'orifice de rejet du carter.

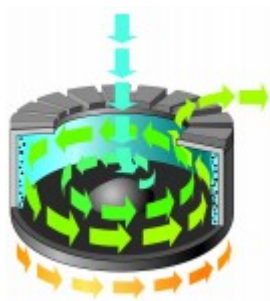


Figure 2 - Schéma de fonctionnement du CIP10M

Aucune pompe d'échantillonnage n'est requise puisque le CIP10M possède son propre moteur et les échantillons prélevés sont analysés subséquemment en laboratoire à l'aide de technique de chromatographie liquide. Il est anticipé que l'efficacité de collection du CIP10M serait optimale pour les aérosols de MDI puisque la plupart des particules sont $> 10 \mu\text{m}$ ^[13] ce qui se situe dans sa plage d'efficacité.

1.4 L'ASSET™ EZ4-NCO pour échantillonner les aérosols de MDI provenant de l'application de mousse isolante

Parmi les dispositifs d'échantillonnage récemment disponibles, l'ASSET™ EZ4-NCO a été mis sur le marché en tant que méthode de choix pour mesurer la concentration dans l'air des isocyanates les plus couramment utilisés en milieu de travail ^[17, 18] (figure 3).



Figure 3 – Dispositif ASSET™ EZ4-NCO

Cependant, les données de validation publiées sur la pulvérisation de mousse isolante à base de MDI ont été obtenues avec un prototype et non pas avec la version commerciale. L'échantillonneur ASSET™ EZ4-NCO est un dispositif sans solvant qui est mieux adapté qu'un barboteur pour l'échantillonnage personnel. Il est constitué de deux parties distinctes: le

dénudeur, qui consiste en un tube d'une longueur de 7 cm et d'un diamètre interne de 0,8 cm, et d'un filtre en fibre de verre, mis en série (figure 4).

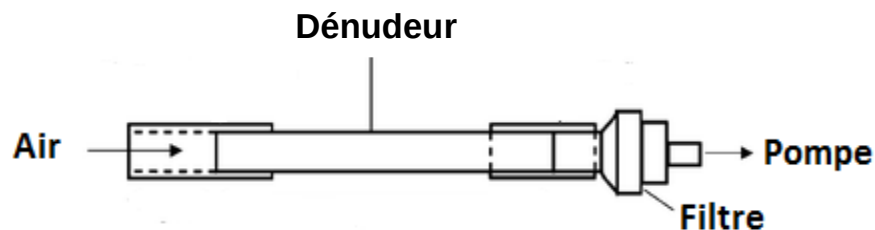


Figure 4 – Schéma de fonctionnement de l'ASSET™ EZ4-NCO

Le dénudeur consiste en un cylindre dont la paroi interne est recouverte d'un filtre en fibre de verre imprégné d'un réactif qui permet l'absorption des isocyanates sous forme vapeur. Afin d'optimiser l'absorption, le dénudeur contient également un filtre du même type replié en « V » de façon à augmenter sa surface de contact ^[22]. Quant au filtre qui suit le dénudeur, il prélève les isocyanates sous forme particulaire qui traversent le dénudeur. Le réactif de dérivation dont sont imprégnés tous les filtres mentionnés est le dibutylamine (DBA). Le débit d'échantillonnage recommandé est 0,2 L/min. La combinaison dénudeur / filtre imprégné avec DBA utilisée dans l'échantillonneur ASSET™ EZ4-NCO offre la même gamme d'efficacité de collection que l'approche barboteur/filtre pour plusieurs applications où l'on retrouve des isocyanates sous forme de vapeur ^[17, 18]. Toutefois, cette approche pour l'échantillonnage des aérosols de MDI soulève de nombreuses incertitudes principalement dues au fait qu'un faible débit d'échantillonnage est appliqué et qu'une surface de contact limitée est disponible pour dissoudre complètement et stabiliser l'aérosol, qui est la principale forme de MDI dans les processus à durcissement rapide. La stabilisation est considérée comme étant efficace seulement à la surface de l'aérosol, ce qui laisserait le noyau des particules liquides se transformer en polyuréthane pour ainsi causer une importante sous-estimation de l'exposition au MDI. L'efficacité à l'entrée de l'échantillonneur peut être altérée, en particulier, pour les grosses particules d'aérosol perdues par inertie ou surestimées par décantation ^[23]. Malheureusement, ces éléments n'ont jamais été étudiés pour des applications ayant recours au MDI à durcissement rapide. Toutefois, une comparaison directe côte à côte entre la méthode de référence et l'approche ASSET™ EZ4-NCO peut être facilement réalisée.

1.5 Problématique et objectifs

À l'heure actuelle, mis à part les méthodes utilisant le barboteur, aucune méthode émergente n'a démontré une capacité d'analyser de façon efficace le MDI dans les procédés à durcissement rapide. La présente étude a donc comme objectifs :

- 1) D'établir, en laboratoire, des conditions d'analyse optimales et compatibles avec le dispositif CIP10M;
- 2) De comparer les méthodes d'évaluation utilisant les dispositifs CIP10M et l'ASSET™ EZ4-NCO avec la méthode utilisant le barboteur lors d'applications de mousse isolante polyuréthane.

2. MÉTHODOLOGIE

2.1 Conditions d'analyse pour les échantillons du CIP10M

Les analyses de laboratoire pour le CIP10M sont effectuées par chromatographie liquide à haute performance couplée à la détection par barrette de photodiode (HPLC-PDA). Voici les principales spécifications du système et les conditions analytiques sont présentées aux tableaux 1 à 3.

Tableau 1 - Spécifications du HPLC-PDA

Paramètre	Description
Marque	Agilent série 1100
Colonne	Luna C18 (2), 3 µm, 3 mm X 150 mm de Phenomenex
Logiciel	ChemStation

Tableau 2 – Conditions analytiques pour les analyses CIP10M + cosolvant diméthylpolysiloxane (DMPS)

Paramètre	Description
Phases mobiles	Acétonitrile (ACN ; éluant A) / Eau + acétate de sodium 152 mM ajusté à pH 6 avec de l'acide acétique (éluant B).
Programmation isocratique	60 % d'éluant A pendant 40 minutes
Débit de la phase mobile	0,6 mL/min
Température de la colonne	ambiante
Volume d'injection	20 µL
Longueur d'onde du PDA	200 à 400 nm et la quantification a été effectuée à 250 nm

Tableau 3 – Conditions analytiques pour les analyses CIP10M + cosolvant tributylphosphate (TBP)

Paramètre	Description
Phases mobiles	ACN (éluant A)/Eau + acétate de sodium 152 mM ajusté à pH 6 avec de l'acide acétique (éluant B).
Gradient	58 % d'éluant A pendant 7 minutes à 0,5 mL/min, puis 75 % d'éluant A en 0,01 minute et maintenu pendant 11 minutes à 0,4 mL/min. Équilibrage de la colonne à 58 % d'éluant A pendant 7 minutes à 0,5 mL/min.
Température de la colonne	ambiante
Volume d'injection	20 µL
Longueur d'onde du PDA	200 à 400 nm et la quantification a été effectuée à 250 nm

La préparation des échantillons et des étalons de référence s'est effectuée selon la procédure décrite ci-dessous. Les échantillons et les étalons du CIP10M/DMPS ont été préparés en utilisant un protocole exigeant plusieurs extractions liquides/liquide, mais cette approche ne sera pas retenue.

Les échantillons CIP10M / TBP ont été préparés en diluant directement le TBP du CIP10M dans des proportions 1: 9 avec de l'ACN + 0,5 % d'anhydride acétique. Pour la préparation des étalons de MDI-MOPIP dans le TBP, la solution mère de MDI-MOPIP a été préparée en dissolvant 20 mg de la poudre dans 100 mL de TBP. Les étalons ont été préparés en ajoutant des aliquotes de la solution mère dans 0,5 mg/mL TBP-MOPIP / ACN + 0,5 % AA (1/9). Cinq points d'étalonnage ont été effectués. Les concentrations des étalons étaient 0,079 ; 0,118 ; 0,197 ; 0,394 et 0,787 ug/mL. Le protocole utilisé pour apprêter les étalons était le même que celui servant à préparer les échantillons. La solution mère de MDI-MOPIP a été conservée à 4 °C. Les résultats pour les oligomères sont calculés en utilisant la surface des pics détectés et quantifiés en faisant usage de la courbe d'étalonnage élaborée avec le MDI-MOPIP. Si nécessaire, le deuxième pic après le MDI monomère, connu sous le nom de triisocyanate de MDI, a été quantifié en tant que composé unique en utilisant la courbe préparée avec le monomère MDI-MOPIP afin d'expliquer les résultats de l'échantillonnage présentés plus loin.

2.2 Conditions d'analyse pour les échantillons de l'ASSET™ EZ4-NCO

Les analyses de laboratoire pour l'ASSET™ EZ4-NCO sont effectuées par chromatographie liquide à ultraperformance couplée à la détection par spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS). Les principales spécifications du système et les conditions analytiques utilisées sont présentées aux tableaux 4 à 6.

Tableau 4 – Spécifications du UPLC-MS/MS

Paramètre	Description
Marque	Waters Acquity Xevo TQ
Colonne	Acquity UPLC BEH C18 1,7 µm, 2,1 mm X 100 mm
Logiciel	MassLynx V4.1

Tableau 5 – Conditions analytiques pour les analyses ASSET™ EZ4-NCO

Paramètre	Description
Phases mobiles	ACN + 0,1 % acide formique (éluant A)/H ₂ O + 0,1 % acide formique (éluant B)
Gradient	70 % éluant A pendant 0,5 minute, augmenté à 90 % éluant A pendant 2,5 min, tenu à 90 % éluant A pour 2 min, puis augmenté à 100 % éluant A pour 3 min, et finalement équilibré à 70 % éluant A pour 2 min.
Débit de la phase mobile	0,6 mL/min
Température de la colonne	50 °C
Volume d'injection	10 µL
Conditions MS	Mode d'électronébulisation positif, voltage du capillaire = 2 kV, température de la source = 150 °C, température de désolvation = 500 °C, débit de désolvation = 1000 L/h, débit du gaz de collision = 0,15 mL/min.

Tableau 6 – Transition MRM pour les analyses ASSET™ EZ4-NCO

Substance	[M+H] ⁺ calculé	Transition MRM	Cône (V)	Énergie de collision (eV)
MDI-DBA	509	509,3 – 130,2	35	20
MDI-DBA-d18	527	527,4 – 139,2	45	30
MDI 3-cycle-DBA	769	769,6 – 130,2	45	45
MDI 3-cycle-DBA-d27	796	796,8 – 139,2	50	35
MDI 4-cycle-DBA	1030	1029,8 – 130,2	35	45
MDI 4-cycle-DBA-d36	1066	1066,1 – 139,2	40	50
MDI 5-cycle-DBA	1290	Pas observée	10-60	n. a.

Les échantillons et étalons ont été préparés en suivant la procédure recommandée dans la littérature ^[24]. Tout d'abord, les filtres sont retirés de l'échantillonneur avec des pinces et placés dans des éprouvettes. Par la suite, 3 mL d'acide sulfurique 1 mM, 3 mL de méthanol et 5,5 mL de toluène sont ajoutés ainsi que 100 µL de standard interne à 0,1 µg/mL. Le mélange est agité durant 5 minutes, soniqué durant 10 minutes, mélangé durant 20 minutes et centrifugé durant 10 minutes. La portion de toluène est retirée et conservée dans une autre éprouvette. Finalement, 5,5 mL de toluène sont ajoutés à l'échantillon original et la procédure d'extraction est répétée une seconde fois. Les fractions de toluène sont combinées et évaporées à sec. Les échantillons sont dissous dans 1 mL d'acétonitrile et analysés par UPLC-MS/MS.

2.3 Établissement des performances analytiques

La récupération et l'effet de matrice ont été évalués en comparant six répliques à cinq niveaux de concentration dopés dans le TBP + MOPIP (0,5 mg/mL) et comparés avec d'autres répliques dopés dans l'ACN pur. Les concentrations des répliques étaient identiques à celles utilisées pour construire la courbe d'étalonnage. La limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ) sont basées sur des ratios signal-bruit de 3:1 et 10:1 respectivement. La précision intrajour a été calculée à partir de six mesures à cinq différents niveaux de concentration contenues dans le domaine de linéarité et évalué sur un seul jour. La précision interjour a été calculée à partir de cinq concentrations différentes réparties sur l'ensemble du domaine de linéarité et répétées six fois pour chaque mesure par une même personne sur le même instrument, mais sur six jours différents. L'exactitude a été évaluée par l'analyse d'une concentration connue de MDI-MOPIP préparée à partir d'une seconde solution mère dans le domaine de linéarité et quantifiée en utilisant une courbe étalon. Les performances analytiques décrites ci-dessus ont été établies intégralement pour la méthode utilisant le CIP10M. Pour la méthode de l'ASSET™ EZ4-NCO, étant donné qu'elle était implantée uniquement dans le laboratoire, seuls la LQ, le domaine de linéarité, la précision intrajour et l'exactitude ont été évalués.

2.4 Échantillonnage de l'air

Il était nécessaire de caractériser la distribution granulométrique des particules prélevées au cours de la présente étude afin de pouvoir expliquer les résultats obtenus. En effet, la taille des particules peut avoir un impact majeur sur l'efficacité des échantillonneurs d'air étudiés dans cette étude, tant en ce qui a trait à l'efficacité de captation qu'à celle de collection. L'objectif était également d'obtenir un comparatif entre la distribution granulométrique présente à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre d'échantillonnage utilisée (voir section 2.5). La distribution granulométrique a été mesurée en utilisant des impacteurs à cascade à huit étages Marple Sierra 298. Le débit a été ajusté et vérifié à l'aide d'un débitmètre TSI 4146.

Les impacteurs de type Marple ont été utilisés avec des membranes en Mylar® enduites de silicone (sauf le dernier filtre qui est fait de chlorure de polyvinyle) comme recommandé par le fabricant afin d'empêcher les rebonds et les remises en suspension lors de l'impaction sur les substrats de collection. La présence de silicone permet également de réduire le risque d'évaporation des molécules de MDI semi-volatiles. Les diamètres de coupure de ces impacteurs se situent entre 0,52 et 21,3 µm. La masse de particules recueillie sur les membranes était obtenue en appliquant une version modifiée de la méthode analytique IRSST 48-1. Cette méthode utilise une microbalance Mettler MX-5. Un traitement des membranes, autant avant la prépesée que la pesée, est effectué au dessiccateur et est suivi d'une période de stabilisation aux conditions ambiantes. La limite de quantification de la méthode est de 25 µg.

La masse recueillie a été corrigée par rapport à la variation médiane observée pour six substrats vierges. Les résultats ont ensuite été corrigés selon les courbes fournies par le fabricant en prenant en compte les pertes par dépôt sur les parois. Les écarts types (GSD) ont été calculés en supposant une distribution logarithmique normale, donc en traçant une ligne de régression sur le graphique logarithmique de probabilité de la distribution de taille des particules^[25]. Seuls les

points les plus significatifs ont été utilisés, en donnant moins de poids aux points cumulés en dessous de 10 % et à ceux supérieurs à 90 %, comme recommandé dans la règle de Simpson décrite dans la littérature ^[26]. Pour être en mesure de comparer les échantillons, les histogrammes des distributions granulométriques ont été normalisés. Les pourcentages de masse pour chaque diamètre de particules pourraient ainsi être évalués directement à partir des histogrammes.

Les barboteurs, dans lesquels on ajoute 15 mL de toluène contenant 0,1 mg/mL de MOPIP, ont été utilisés à un débit de 1 L/min. Le débit a été ajusté et vérifié à l'aide d'un débitmètre TSI 4146. Aucune cassette n'a été utilisée en série avec les barboteurs, car aucune petite particule ($< 2 \mu\text{m}$) n'était anticipée ^[13]. L'efficacité d'aspiration du barboteur est jugée équivalente à celle d'un échantillonneur de fraction inhalable, l'échantillonneur IOM, pour la collecte des MDI ^[27] dans la plage de diamètre aérodynamique médian moyen (MMAD) de 5 à 30 μm .

Les CIP10M utilisés fonctionnaient à 10 L/min avec la configuration présentée à la figure 5.



Figure 5 – Configuration du CIP10M utilisée pour l'échantillonnage terrain

Le débit a initialement été ajusté avec un débitmètre TSI 4043 et un banc avec perte de charge fourni par Tecora. Par la suite, le débit était vérifié avec un tachymètre 6236SI. Il était aussi possible d'ajuster le débit à 7 L/min aux fins de certains tests en laboratoire. 2 mL de TBP contenant 0,5 mg/mL de MOPIP ont été ajoutés à la coupelle d'échantillonnage. Le CIP10M a été maintenu dans une position verticale lorsque la coupelle était immobile pour éviter les fuites. Le CIP10M peut être déplacé librement quand la coupelle tourne à grande vitesse puisque le liquide y est maintenu par la force centrifuge. Chaque échantillon a été transféré dans un flacon de réserve et un aliquote du liquide prélevé a été analysé en laboratoire.

Les ASSET™ EZ4-NCO ont été utilisés à 0,2 L/min comme recommandé par Supelco inc. dans le livret fourni avec les échantillonneurs. Le débit a été ajusté et vérifié à l'aide d'un débitmètre TSI 4146.

2.5 Jarre d'échantillonnage et configuration du milieu de travail

La pulvérisation de mousse isolante de polyuréthane à base de MDI a été réalisée par un professionnel d'Isolation Majeau et frère. La composante isocyanate de la mousse pulvérisée était le A100 - isocyanate de Demilec inc. possédant un ratio de monomère: oligomères de 40:60. Le travailleur était dans une pièce de 3,1 m x 4,0 m x 2,3 m avec le plafond et les murs couverts par un rideau de vinyle. Deux panneaux de contreplaqué (1,2 m x 2,4 m) ont été placés dans la chambre et le travailleur appliquait 2 cm de mousse sur chacun d'eux toutes les cinq minutes, en utilisant exactement la même procédure que dans un travail normal. Après chaque application, le travailleur quittait la salle. Chaque essai consistait à répéter au moins quatre ou cinq fois cette procédure qui durait environ 30 minutes, et ce, pendant les trois jours d'essais.

Afin d'éviter toute variation dans les concentrations mesurées due à l'orientation des échantillonneurs par rapport à la source d'exposition, tous les échantillons ont été placés dans une jarre (figure 6). L'utilisation de la jarre visait à créer un environnement homogène permettant d'exposer plusieurs échantillonneurs de différents types à la même concentration de façon à diminuer le nombre de variables pouvant affecter les mesures. La caractérisation de l'homogénéité de la jarre sera présentée plus loin.



Figure 6 - Jarre d'échantillonnage

La jarre avait un diamètre de 45 cm, une hauteur de 65 cm et était dotée d'un tube d'entrée d'une longueur de 40 cm avec un orifice d'un diamètre de 10 cm sur sa partie supérieure. Chaque échantillonneur a été fixé à une hauteur de 40 cm à l'intérieur de la jarre. Un ventilateur situé au fond de la jarre aspirait l'air à un débit de 94 L/min. La jarre était compatible avec tous les dispositifs d'échantillonnage utilisés. Jusqu'à 10 dispositifs pouvaient fonctionner en parallèle à l'intérieur de la jarre. Les dispositifs ont tous été placés à la même hauteur, avec une distance suffisante entre chacun d'eux pour éviter qu'il y ait interaction. Des calculs de simulation ont été effectués en utilisant, notamment comme variables, des paramètres tels que les débits, les

dimensions de la jarre et des échantillonneurs et le diamètre des particules. Ces calculs permettaient de conclure, d'après le critère d'Agarwal et Liu (1980), que l'erreur reliée à l'efficacité de captage de l'échantillonneur serait inférieure à 10 % pour les barboteurs avec les particules de diamètres inférieures à 38 µm et pour l'ASSET avec des particules de diamètres inférieures à 45 µm.

La quantité de mousse à base de MDI pulvérisée lors des tests a permis d'atteindre une concentration de MDI dans la salle allant de 50 à 150 % de la valeur d'exposition admissible (0,051 mg/m³ MDI monomère).

2.6 Calcul statistique

Les concentrations de MDI ont été comparées avec le barboteur et le CIP10M lors de 12 tests différents. Neuf tests comparatifs ont aussi été effectués entre les barboteurs et les ASSET EZ4-NCO. Les statistiques descriptives (histogrammes, diagrammes de probabilité normale) ont été appliquées pour déterminer les distributions de données pour le MDI monomère et oligomères. Puisque l'étude préliminaire des données a permis de déterminer une corrélation intratest entre les concentrations de MDI, les analyses ont été effectuées en utilisant des modèles linéaires à effets mixtes avec les concentrations de MDI comme variable dépendante. La méthode d'échantillonnage de MDI a été incluse dans les modèles comme effet fixe et le numéro du test comme effet aléatoire. Les concentrations de MDI n'ont pas subi de transformation logarithmique puisque les distributions de monomères et d'oligomères étaient approximativement normales. Le modèle suivant a été appliqué aux données:

$$C_{ij} = \alpha + \beta \times \text{method}_{ij} + a_i + \varepsilon_{ij}$$

Les concentrations de MDI (C_{ij}) en mg/m³ ont été modélisées à partir d'une constante (α), additionnée à l'effet de la méthode d'échantillonnage (method_{ij}), à une constante aléatoire suivant une distribution normale de moyenne de 0 et de variance σ_a^2 (a_i), et à l'erreur résiduelle (ε_{ij}). L'indice i représente le numéro du test ($i = 1, \dots, 12$) et l'indice j est l'observation dans un test ($j = 1, \dots, 6$). Le terme ε_{ij} est associé à la variation intratest et suit une distribution normale de moyenne 0 et de variance σ^2 .

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Choix du cosolvant pour le CIP10M

Deux cosolvants ont été essayés dans le CIP10M : 1) le DMPS et 2) le TBP (figure 7).

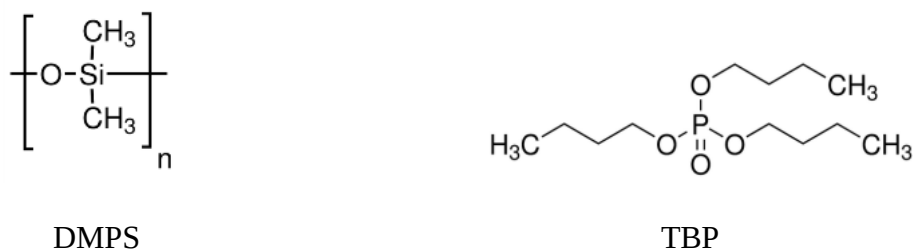


Figure 7 – Cosolvants essayés dans le CIP10M

Le DMPS est un polymère non volatil, miscible avec le MOPIP et son utilisation nécessite des extractions liquides/liquide préalables à l'analyse des dérivés MDI-MOPIP par HPLC-PDA. De son côté, le TBP est un solvant non volatil et ininflammable. Le MOPIP se dissout facilement dans le TBP et aucune extraction liquide/liquide n'est préalablement nécessaire à l'analyse du dérivé par HPLC-PDA. À la suite de l'essai avec ces deux cosolvants, il a été établi qu'une perte du dérivé formé survenait avec l'utilisation du DMPS alors qu'aucune perte n'était observée avec le TBP (figure 8).

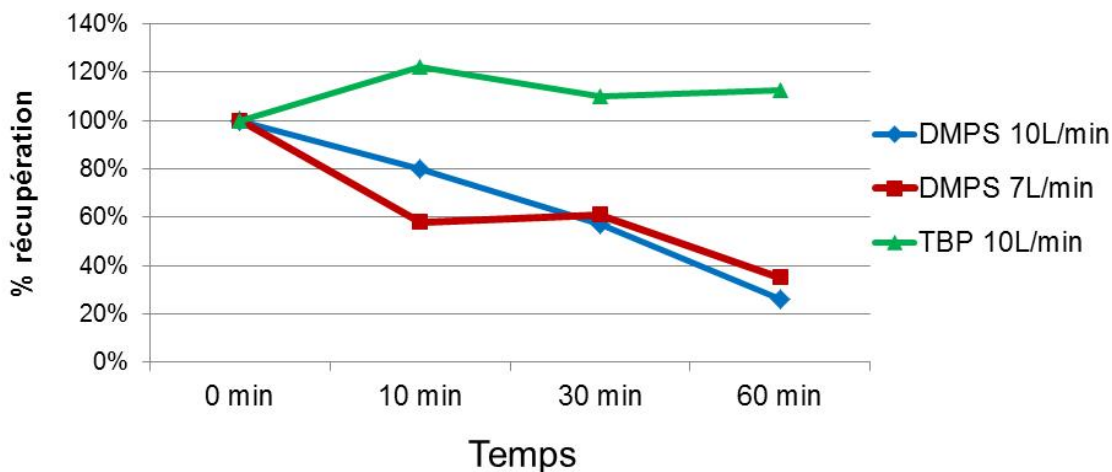


Figure 8 – Étude de la perte du dérivé dans le CIP10M

Ce phénomène s'explique potentiellement par la sphère de solvation^[28] qui est présente avec le TBP. La sphère de solvation offre une affinité supplémentaire durant la centrifugation qui semble retenir le dérivé formé en évitant ainsi une perte. Le TBP a donc été retenu comme cosolvant à utiliser dans le CIP10M.

3.2 Performances analytiques

Dans un premier temps, la réactivité entre le MDI et le MOPIP dans le TBP a été établie. Une réaction quantitative a été obtenue. L'utilisation du TBP n'empêche donc pas la réaction entre le MDI et le MOPIP, et le dérivé MDI-MOPIP se forme quantitativement. Les performances analytiques obtenues pour l'analyse du MDI-MOPIP monomère contenu dans le TBP sont présentées au tableau 7. Ces performances analytiques ont été jugées satisfaisantes afin de poursuivre l'étude de l'échantillonnage-terrain.

Tableau 7 – Performances analytique

Paramètre	MDI-MOPIP
LD	0,007 ug/mL
LQ	0,024 ug/mL
Précision intrajour	2 %
Précision interjour	1 %
Exactitude	98 ± 1 %
Récupération	99 ± 9 %

3.3 Caractérisation de la jarre d'échantillonnage

Avant de comparer les dispositifs d'échantillonnage, le montage expérimental a été caractérisé sur le terrain en milieu simulé de manière à déterminer s'il est suffisamment reproductible pour être utilisé à cette fin. Tout d'abord, la distribution granulométrique des aérosols a été évaluée à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre le même jour pour s'assurer que celle-ci ne changeait pas significativement certaines caractéristiques de l'exposition produite par le procédé étudié. Les figures 9 et 10 montrent des histogrammes de la granulométrie à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre.

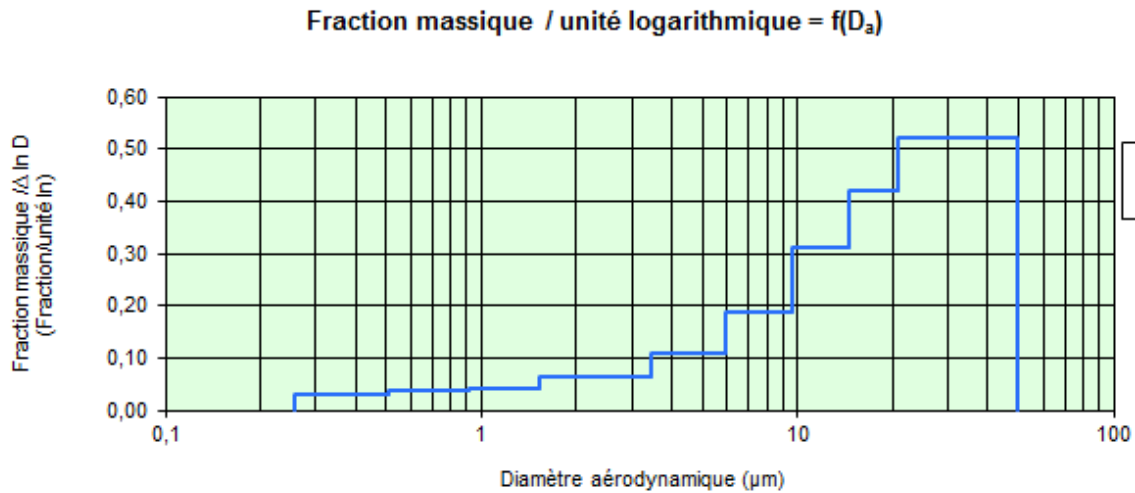


Figure 9 – Dimension des particules à l'extérieur de la jarre

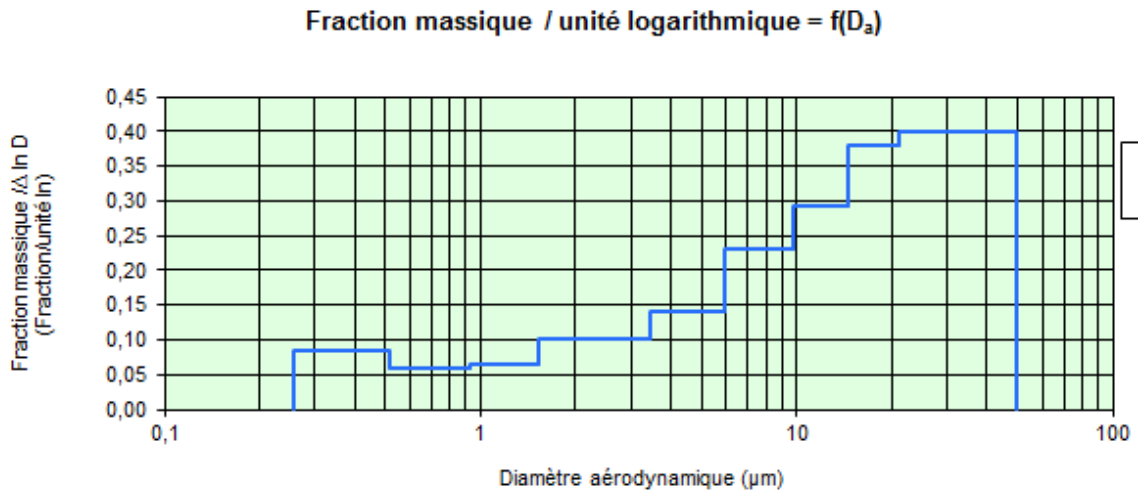


Figure 10 – Dimension des particules à l'intérieur de la jarre

Le MMAD mesuré à l'extérieur de la jarre était de 20 µm avec un écart type géométrique (GSD) de 4, et le MMAD à l'intérieur de la jarre était de 13 µm avec un GSD de 7. L'analyse fine des données de l'impacteur placé l'intérieur de la jarre révèle cependant que la fraction massique < 1,53 µm est de 13 %. La différence de la distribution granulométrique des particules à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre a été considérée négligeable par les auteurs, ce qui a conduit à la décision de ne pas utiliser de cassettes avec filtre imprégné en série avec les barboteurs. Il est à noter que les distributions de taille des particules mesurées étaient similaires à celles obtenues dans une autre étude^[13]. Également, un échantillonnage par barboteurs (n = 8) à l'intérieur de la jarre a été effectué pendant l'application de mousse polyuréthane afin de vérifier l'homogénéité recherchée. Le tableau 8 montre les concentrations de monomères et d'oligomères obtenues à l'intérieur de la jarre à la suite de deux tests différents.

Tableau 8 – Homogénéité à l'intérieur de la jarre

Temps d'échantillonnage (min)	MDI monomère (mg/m ³)	MDI oligomère (mg/m ³)
45	0,17 ± 0,01	0,09 ± 0,01
54	0,17 ± 0,04	0,08 ± 0,02

Comme on peut l'observer au tableau 8, la variabilité est minimale et acceptable pour tous les échantillons prélevés avec les barboteurs pour le monomère (de 6 à 24 %) et les oligomères (de 11 à 25 %). De plus, les mêmes rapports monomère/oligomères ont été obtenus à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre (données non présentées), confirmant l'absence de ségrégation sur la forme chimique du MDI. Il a donc été considéré que la jarre produit une atmosphère homogène et représentative d'un milieu de travail typique dans lequel la mousse isolante à base de MDI est appliquée.

3.4 Comparaison entre échantillonneurs CIP10M et barboteurs

Tous les échantillonneurs (barboteur, CIP10M et ASSET™ EZ4-NCO) ont été simultanément placés dans la jarre d'échantillonnage et les résultats obtenus ont fait l'objet d'une comparaison. Les tests ont été effectués sur trois jours différents afin d'obtenir un nombre suffisant d'échantillons pour déterminer de façon statistiquement significative s'il y avait une différence, avec un niveau de confiance élevé, sans surcharger les travailleurs. Les données sont présentées aux figures 11 et 12.

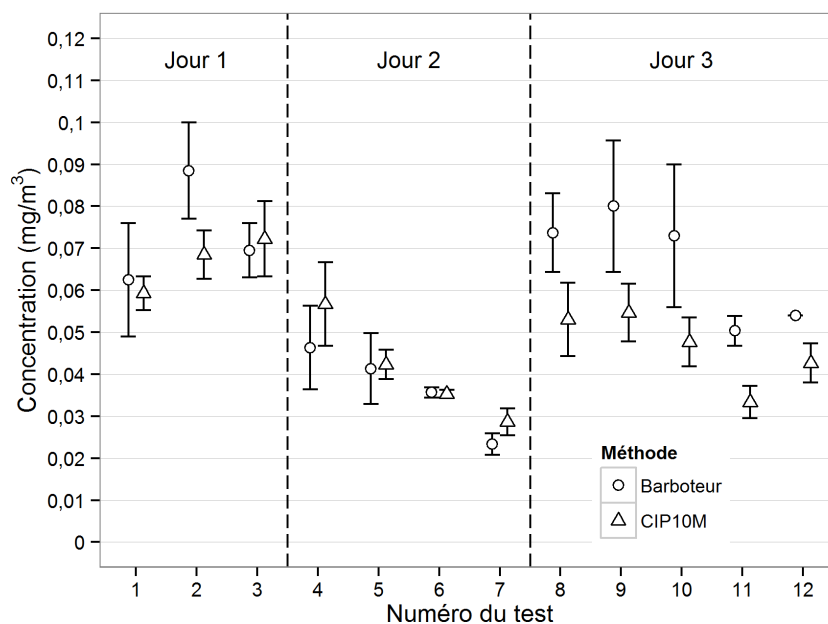


Figure 11 - Comparaison des concentrations du MDI monomère échantillonné avec le barboteur et le CIP10M

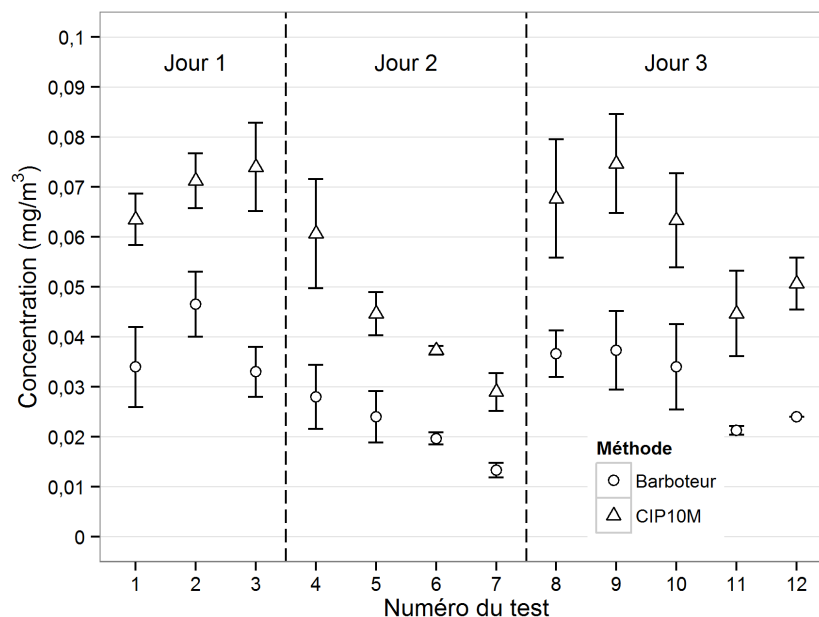


Figure 12 – Comparaison des concentrations des MDI oligomères échantillonnés avec le barboteur et le CIM10M

Un barboteur a dû être rejeté pour le test 12 en raison d'une défaillance de la pompe. Comme on peut le voir à la figure 11, les concentrations en monomère de MDI fournies par la méthode d'échantillonnage CIP10M étaient de 14 % (95 % intervalle de confiance [IC] : 2 - 26 %) inférieures à celles fournies par les barboteurs. L'efficacité d'aspiration du CIP10M n'était pas considérée comme significativement différente par rapport à celle du barboteur ; elle ne pouvait donc expliquer la différence observée dans les résultats. Une autre explication pourrait résider dans le fait que le barboteur, sans une cassette en série, aurait moins efficacement collecté la fraction massique $< 1,53 \mu\text{m}$ évaluée à 13 %. Cette explication ne peut cependant tenir, car l'efficacité de collection du CIP10M décroît considérablement pour les particules $< 2 \mu\text{m}$ (voir section 1.3). Le biais de 14 % observé est toutefois considéré comme très faible par rapport à la variabilité de l'environnement typiquement observée dans les données d'exposition en milieu de travail ^[29]. Une analyse plus approfondie de la figure 11 révèle une tendance différente pour le jour 3 par rapport aux jours 1 et 2. Une variabilité plus élevée pour les résultats des barboteurs a été obtenue le jour 3. En limitant l'analyse aux jours 1 et 2, les résultats montrent que les deux méthodes d'échantillonnage (CIP10M et barboteurs) ont fourni des résultats comparables (différence de 0 % [IC à 95 % : -15 - 15 %]). Néanmoins, les auteurs sont incapables d'expliquer l'incohérence observée dans les résultats des monomères de MDI pour le jour 3. Pour les oligomères, le CIP10M fournit des concentrations plus élevées que celles obtenues avec les barboteurs comme le montre la figure 12. Les concentrations d'oligomères de MDI évaluées par la méthode d'échantillonnage CIP10M étaient environ deux fois plus élevées (différence de 94 % [IC à 95 % : 76 - 113 %]) que celles fournies par les barboteurs comme on le voit à la figure 12. Cette différence ne peut être interprétée parce que même si les barboteurs ont été choisis comme méthode de référence, la récupération absolue pour les oligomères de MDI n'a jamais été formellement établie pour cette technique d'échantillonnage. Cependant, la concentration d'oligomères obtenue avec le CIP10M corrèle bien avec la formulation des mousses utilisées. De

plus, la quantification du triisocyanate de MDI en tant que composé discret conduit à des niveaux plus élevés dans le CIP10M par rapport à ceux obtenus par le barboteur. Pour ces raisons, et en s'appuyant sur le fait que la répartition monomère-oligomères est homogène dans l'ensemble des particules collectées, le CIP10M semble être plus efficace que les barboteurs en ce qui a trait à la dérivation d'oligomères de MDI.

3.5 Performances de l'ASSET™ EZ4-NCO

Des méthodes d'analyse par LC-MS/MS sont décrites dans la littérature pour quantifier de nombreux types d'isocyanates recueillis avec l'échantillonneur ASSET^[17, 18]. Un protocole est aussi fourni par la compagnie vendant les ASSET™ EZ4-NCO^[24]. Le protocole contient les informations nécessaires pour mettre en œuvre la méthode d'analyse dans un laboratoire équipé d'un système LC-MS. Des étalons sont aussi disponibles pour les monomères et les oligomères de MDI-DBA. Toutefois, aucune méthode d'analyse complète par LC-MS/MS n'a été publiée pour quantifier simultanément le MDI-DBA, le MDI 3-cycle-DBA, le MDI 4-cycle-DBA et le MDI 5-cycle-DBA. Un protocole suggéré est disponible sur le site web de la compagnie Supelco¹. Afin de comparer convenablement les résultats de l'échantillonneur ASSET à ceux des barboteurs pour les aérosols de MDI lors de la pulvérisation de mousse isolante, une méthode par LC-MS/MS a dû être développée en utilisant les kits d'étalon MDI-DBA disponibles commercialement. Cette méthode permettrait la quantification du MDI-DBA et autant d'oligomères que possible afin de comparer à la fois le monomère de MDI et les oligomères de MDI recueillies avec l'ASSET et ceux recueillis avec le barboteur. Initialement, l'étalon d'oligomères MDI-DBA a été infusé dans le système LC-MS pour optimiser la transition MRM de chaque composé. Aucun ion lié au MDI 5-cycle-DBA n'a été observé en fonction de la masse attendue^[30]. Un ion a été observé à m/z de 640,2. Cet ion est le MDI 3-cycle dérivé moins une molécule de DBA. Cet ion n'est pas pris en considération pour l'analyse subséquente. Le tableau 6 (voir section 2.2) montre les transitions MRM et les conditions MS/MS qui ont été utilisées pour l'analyse du MDI-DBA, du MDI 3-cycle-DBA et du MDI 4-cycle-DBA.

Le protocole de préparation des échantillons fourni par Supelco a été effectué tel quel. Pour leur part, le MDI-DBA et le MDI-3-cycle-DBA ont été détectés. Dans le domaine de concentration d'intérêt, le MDI 4-cycle-DBA a été à peine détecté au milieu de la courbe d'étalonnage jusqu'au dernier point de la courbe, de sorte que la mesure de cet oligomère est limitée dans le domaine d'intérêt. Aucune courbe appropriée n'a pu être établie pour ces oligomères. Les oligomères de MDI 4-cycle-DBA ont une intensité négligeable par rapport aux autres composés comme le MDI-DBA et les oligomères de MDI 3-cycle-DBA. Pour confirmer la mise en œuvre appropriée pour le MDI-DBA et les MDI 3-cycle-DBA avant de comparer l'échantillonneur ASSET et les barboteurs, le domaine de linéarité, la valeur minimale rapportée (VMR), la précision intrajour et l'exactitude ont été établis. Le MDI-DBA-d18 a été utilisé comme étalon interne pour tous les analytes. La VMR de 5 ng/mL et le domaine de linéarité entre 5 et 140 ng/mL étaient équivalents à ceux proposés par Supelco pour le MDI-DBA et les MDI-3-cycle-DBA avec un $R^2 > 0,995$. La précision intrajour $< 15 \%$ et l'exactitude $> 80 \%$ étaient jugées acceptables. Des variations importantes de l'étalon interne ont été observées avec les échantillons. L'utilisation d'un ratio

¹ <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/air-monitoring/asset-nco-sampler.html>

standard interne/analyte est absolument nécessaire avec cette méthode puisque la variabilité d'extraction doit être corrigée pour obtenir des résultats reproductibles. La performance analytique a été jugée acceptable pour le MDI-DBA et le MDI 3-cycle-DBA. La comparaison entre l'ASSET et les autres échantillonneurs pouvait être menée.

Les tests ont été effectués sur deux jours différents pour obtenir un nombre suffisant d'échantillons (figures 13 et 14).

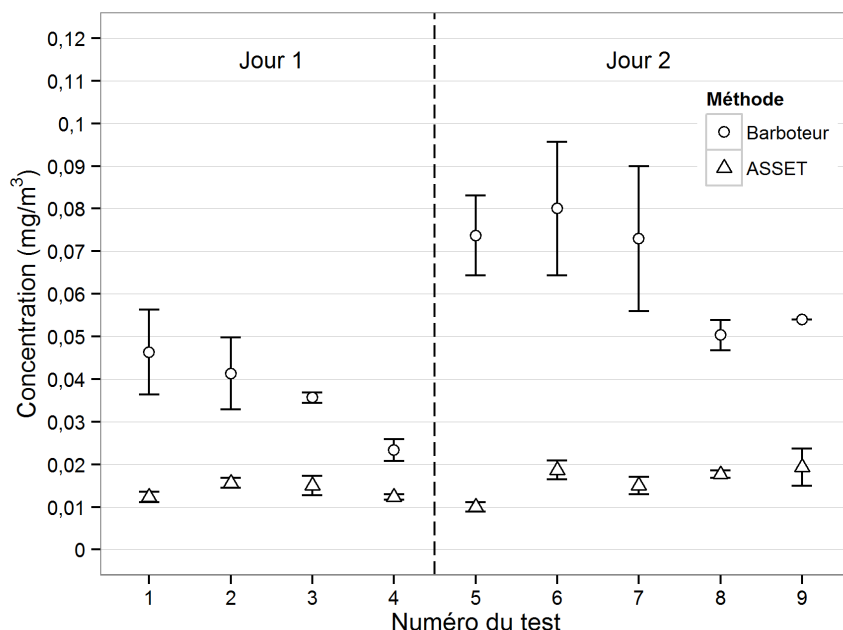


Figure 13 – Comparaison des concentrations du MDI monomère échantillonné avec le barboteur et l'ASSETTM EZ4-NCO

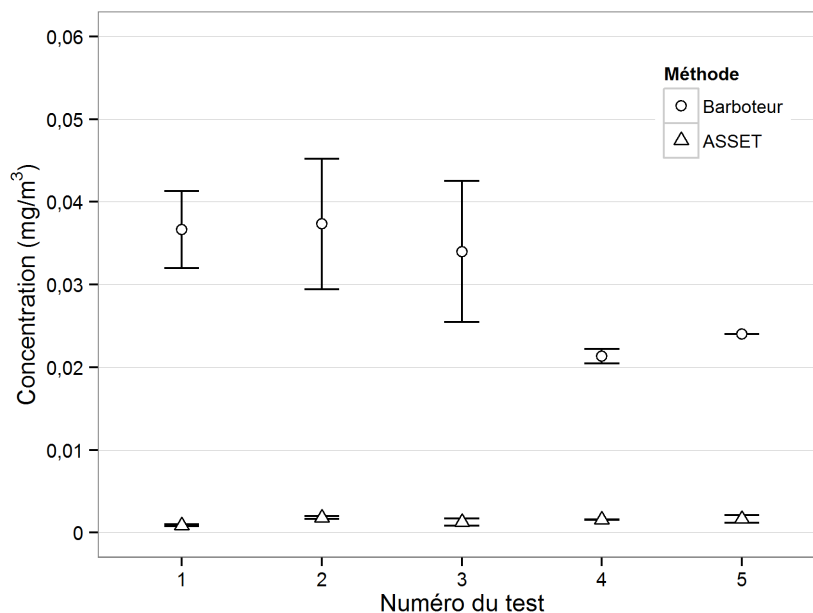


Figure 14 – Comparaison des concentrations des MDI oligomères échantillonnés avec le barboteur et l'ASSET™ EZ4-NCO

Les résultats pour les barboteurs sont plus variables que ceux obtenus avec l'ASSET™ EZ4-NCO. L'explication sur la variabilité des barboteurs pourrait résider dans l'orientation de l'orifice d'entrée et la présence de grosses particules, comme l'ont souligné les auteurs d'une étude sur différents types d'échantillonneur pour les particules de MDI et de pMDI ^[27]. Les échantillonneurs ASSET ayant été orientés de la même manière, la présence de grosses particules serait la seule hypothèse plausible. Cependant, même en prenant en compte la variabilité, l'ASSET™ EZ4-NCO sous-estime la concentration de MDI monomère d'une manière statistiquement significative. Les concentrations de MDI monomère fournies par l'échantillonneur ASSET étaient de 72 % (IC à 95 % : 54 - 89 %) inférieures à celles obtenues par la méthode de référence. Il est difficile de proposer une explication à cette importante sous-estimation basée sur l'efficacité d'échantillonnage à l'aspiration. L'ASSET, en raison de son grand orifice orienté vers le haut et d'un mode anisocinétique, peut permettre à des particules plus grosses d'être captées et devrait donc surestimer les concentrations par rapport au barboteur, en supposant un environnement d'air calme. Cependant, les données obtenues dans cette étude montrent une sous-estimation de la concentration. Un mécanisme autre que l'efficacité d'aspiration est donc probablement responsable de la sous-estimation observée pour l'échantillonneur ASSET. De plus, le faible débit d'air de l'ASSET pourrait rendre plus difficile la captation de certains aérosols qui ne sont pas dirigés directement vers son entrée ^[23].

Au regard de l'efficacité de collection, la limitation du barboteur, sans cassette en série, à collecter la fraction massique < 1,53 µm devrait avoir l'effet contraire, c'est-à-dire d'abaisser la concentration mesurée par rapport à l'ASSET. La faible surface de contact entre les aérosols de grand MMAD (13 µm) et l'agent de dérivation dans l'échantillonneur ASSET pourrait être une explication. Seule la périphérie des aérosols serait stabilisée alors que le centre des aérosols resterait réactif. Aussi, l'ASSET semble saturer à un certain point, fournissant toujours les

mêmes concentrations, indépendamment de la quantité de MDI évaluée par la méthode de référence (barboteur). Ces observations ont été effectuées à des concentrations typiques d'un environnement de pulvérisation de mousse et sont les mêmes que celles obtenues avec le prototype de l'ASSET ^[17]. De ce point de vue, la mesure de l'exposition réelle aux aérosols de MDI est difficile à obtenir avec ce dispositif d'échantillonnage pour l'application de mousse isolante. D'autre part, la figure 14 montre les résultats pour les oligomères de MDI. Il doit être mentionné que les étalons d'oligomères de MDI n'étaient pas disponibles au début de l'étude, de sorte que les résultats sont fournis uniquement à partir de la mise en marché des oligomères de MDI standards. La quantité d'oligomères a été déterminée pour l'échantillonneur ASSET comme la somme des oligomères à trois cycles (MDI 3 cycles) uniquement. Comme pour le monomère, les concentrations d'oligomères obtenues par l'ASSET étaient de 96 % (IC à 95 % : 76 - 115 %) inférieures à celles mesurées par la méthode de référence. Une partie de cette sous-estimation est due à la quantité d'oligomères détectée par chaque méthode. La méthode analytique liée à l'échantillonneur ASSET ne détecte que deux oligomères MDI-3-cycle, en opposition à la méthode d'analyse des barboteurs qui peut percevoir jusqu'à six oligomères différents. Même si seulement le principal oligomère MDI 3 cycles, qui représente 65 % du total des oligomères, est comparé par les deux méthodes, la sous-estimation est encore du même ordre de grandeur. Cela dit, les mêmes raisons que celles présentées précédemment pour le monomère de MDI pourraient contribuer à expliquer cette sous-estimation pour les oligomères. Dans les conditions actuelles, à la fois le monomère de MDI et les oligomères de MDI sont sous-estimés par l'échantillonneur ASSET dans l'application de la mousse isolante par rapport à la méthode de référence des barboteurs.

4. CONCLUSION

Tous les échantillonneurs (barboteur, CIP10M et ASSET™ EZ4-NCO) ont été simultanément placés dans une jarre d'échantillonnage et les résultats obtenus ont été comparés. La technologie CIP10M est prometteuse pour les hygiénistes industriels qui veulent évaluer les niveaux de MDI lorsque des mousses isolantes à base de MDI sont pulvérisées. Un CIP10M contenant du TBP + MOPIP fournit des concentrations de MDI monomère avec un biais négatif entre 2 et 26 % par rapport à la méthode de référence barboteur. Cependant, la majeure partie du biais est due à la troisième journée de l'évaluation puisque les deux premiers jours ont montré des résultats sans différence statistique. Néanmoins, malgré l'inclusion des 12 tests des trois journées, un biais beaucoup plus faible que la variabilité environnementale typiquement observée dans un contexte d'hygiène industrielle est obtenu. Les concentrations en monomère de MDI obtenues avec le CIP10M ont donc été considérées comme similaires à celles obtenues avec les barboteurs utilisés comme référence. De plus, les concentrations d'oligomères de MDI ont été échantillonnées de manière plus efficace avec le CIP10M qu'avec les barboteurs, comme démontré par le biais positif obtenu entre 76 et 113 %. Pour sa part, le monomère de MDI présent dans la mousse a été considérablement sous-estimé par l'échantillonneur ASSET par rapport à la méthode de référence. Une sous-estimation importante pour les oligomères de MDI analysés par l'ASSET a aussi été observée, par rapport à la méthode de référence, même lorsque l'omission des oligomères à 4 et 5 cycles était considérée. Même si le prototype de l'échantillonneur ASSET a bien performé avec des vapeurs d'isocyanate dans des études antérieures^[17, 18], la présente étude a montré des limites importantes dans l'échantillonnage et l'analyse des aérosols de MDI provenant de la mousse isolante. Ces résultats soulignent la pertinence d'évaluer la performance de toute nouvelle méthode pour chaque type d'exposition aux isocyanates. Les isocyanates sont des mélanges complexes de produits chimiques présents dans l'air sous des formes physiques différentes. Ces caractéristiques font en sorte que le principe d'échantillonnage utilisé est d'importance capitale pour évaluer l'exposition le plus adéquatement possible.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] D. E. Banks, B. T. Butcher, J. E. Salvaggio. Isocyanate-induced respiratory disease. *Ann Allergy* 1986, 57, 389.
- [2] J. L. Malo, G. Ouimet, A. Cartier, D. Levitz, C. R. Zeiss. Combined alveolitis and asthma due to hexamethylene diisocyanate (HDI), with demonstration of crossed respiratory and immunologic reactivities to diphenylmethane diisocyanate (MDI). *J Allergy Clin Immunol* 1983, 72, 413.
- [3] C. E. Mapp, B. T. Butcher, L. M. Fabbri. in *Asthma in the Workplace* (Eds.: I. L. Bernstein, M. Chan-Yeung, D. I. Bernstein), Marcel Dekker, Inc, New York, 1999, pp. 457.
- [4] C. E. Mapp, P. C. Corona, N. De Marzo, L. Fabbri. Persistent asthma due to isocyanates. A follow-up study of subjects with occupational asthma due to toluene diisocyanate (TDI). *Am Rev Respir Dis* 1988, 137, 1326.
- [5] A. W. Musk, J. M. Peters, D. H. Wegman. Isocyanates and respiratory disease: current status. *Am J Ind Med* 1988, 13, 331.
- [6] O. Vandenplas, A. Cartier, J. Lesage, Y. Cloutier, G. Perreault, L. C. Grammer, M. A. Shaughnessy, J. L. Malo. Prepolymers of hexamethylene diisocyanate as a cause of occupational asthma. *J Allergy Clin Immunol* 1993, 91, 850.
- [7] O. Vandenplas, A. Cartier, J. Lesage, G. Perrault, L. C. Grammer, J. L. Malo. Occupational asthma caused by a prepolymer but not the monomer of toluene diisocyanate (TDI). *J Allergy Clin Immunol* 1992, 89, 1183.
- [8] American Conference on Government Industrial Hygienists. *2014 TLVs and BEIs : based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices* ACGIH, Cincinnati, Ohio, 2014.
- [9] National Institute for Occupational Safety and Health. *Preventing asthma and death from diisocyanate exposure DHHS, Vol. 1996-111*, NIOSH, Cincinnati, OH, 1996.
- [10] Occupational Safety & Health Administration. GPO, Washington, DC, 1992.
- [11] Quebec (Province). *Regulation respecting occupational health and safety, [S-2.1, r.19.01]*, Publications du Québec, Quebec, 2014.
- [12] Swedish National Board of Occupational Safety and Health. *Occupational exposure limit values, Vol. AFS 2000:3*, Arbetskyddsstyrelsens Författningssamling, Stockholm, Sweden, 2000.
- [13] J. Lesage, J. Stanley, W. J. Karoly, F. W. Lichtenberg. Airborne methylene diphenyl diisocyanate (MDI) concentrations associated with the application of polyurethane spray foam in residential construction. *J Occup Environ Hyg* 2007, 4, 145.

-
- [14] R. P. Streicher, C. M. Reh, R. Key-Schwartz, P. C. Schlecht, M. E. Cassinelli. in *NIOSH Manual of Analytical Methods*, NIOSH, Cincinnati, Ohio, 1998, pp. 115.
- [15] B. Roberge, R. Gravel, D. Drolet. in *Studies and research projects : chemical substances and biological agents*, Institut de Recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal, 2009, p. 66.
- [16] Health and Safety Laboratory. in *Methods for the Determination of Hazardous Substances* Health and Safety Laboratory, Sudbury, Suffolk 2014, p. 16.
- [17] A. Marand, D. Karlsson, M. Dalene, G. Skarping. Solvent-free sampling with di-n-butylamine for monitoring of isocyanates in air. *J Environ Monit* 2005, 7, 335.
- [18] Y. Nordqvist, U. Nilsson, A. Colmsjo, A. Dahl, A. Gudmundsson. A chemisorptive cylindrical denuder designed for personal exposure measurements of isocyanates-evaluation on generated aerosols of 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate. *J Environ Monit* 2005, 7, 469.
- [19] R. J. Rando, H. G. Poovey. Development and application of a dichotomous vapor/aerosol sampler for HDI-derived total reactive isocyanate group. *Am Ind Hyg Assoc J* 1999, 60, 737.
- [20] W. E. Rudzinski, J. Yin, S. H. Norman, D. A. Glaska. Determination of hexamethylene-based isocyanates in spray-painting operations. Part 1. Evaluation of a polyurethane foam sponge sampler. *Analyst* 1998, 123, 2079.
- [21] P. Gorner, J. F. Fabries, P. Duquenne, O. Witschger, R. Wrobel. Bioaerosol sampling by a personal rotating cup sampler CIP 10-M. *J Environ Monit* 2006, 8, 43.
- [22] D. Gylestam, J. B. Riddar, D. Karlsson, J. Dahlin, M. Dalene, G. Skarping. Dry sampling of gas-phase isocyanates and isocyanate aerosols from thermal degradation of polyurethane. *Ann Occup Hyg* 2014, 58, 28.
- [23] J. E. Brockmann. in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York, 2011, pp. 69.
- [24] M. Halpenny, J. Brown. *ASSET™ EZ4-NCO Dry Sampler Extraction procedure*, Sigma-Aldrich Co, Milwaukee, 2013.
- [25] W. C. Hinds. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1998.
- [26] J. P. Lodge, T. L. Chan. *Cascade impactor: sampling & data analysis*, American Industrial Hygiene Association, Akron, OH, 1986.

- [27] P. M. Hext, K. Booth, V. Dharmarajan, W. J. Karoly, P. P. Parekh, M. Spence. A comparison of the sampling efficiencies of a range of atmosphere samplers when collecting polymeric diphenylmethane di-isocyanate (MDI) aerosols. *Appl Occup Environ Hyg* 2003, 18, 346.
- [28] Y. Marcus. *Ion Solvation*, John Wiley & Sons, Chichester, NY, 1985.
- [29] J. E. Ignacio, W. H. Bullock. *A strategy for assessing and managing occupational exposures*, 3rd ed., AIHA Press, Fairfax, VA, 2006.
- [30] D. Karlsson. Doctoral thesis, Lund University (Hässleholm, Sweden), 2001.