



Développement et validation d'une méthode de mesure du diisocyanate de toluène dans l'air en conformité avec la notation fraction inhalable et vapeur (IFV)

Charles Larocque, Pierre-Luc Cloutier, Loïc Wingert, Sébastien Gagné, Sylvain Canesi, Jacques Lesage et Simon Aubin



Subvention du projet

Cette recherche a été financée par WorkSafeBC

Les points de vue, constatations, opinions et conclusions exprimés dans le présent document sont celles des auteurs et non celles de WorkSafeBC.

Déroulement de la présentation

Introduction et mise en contexte 04

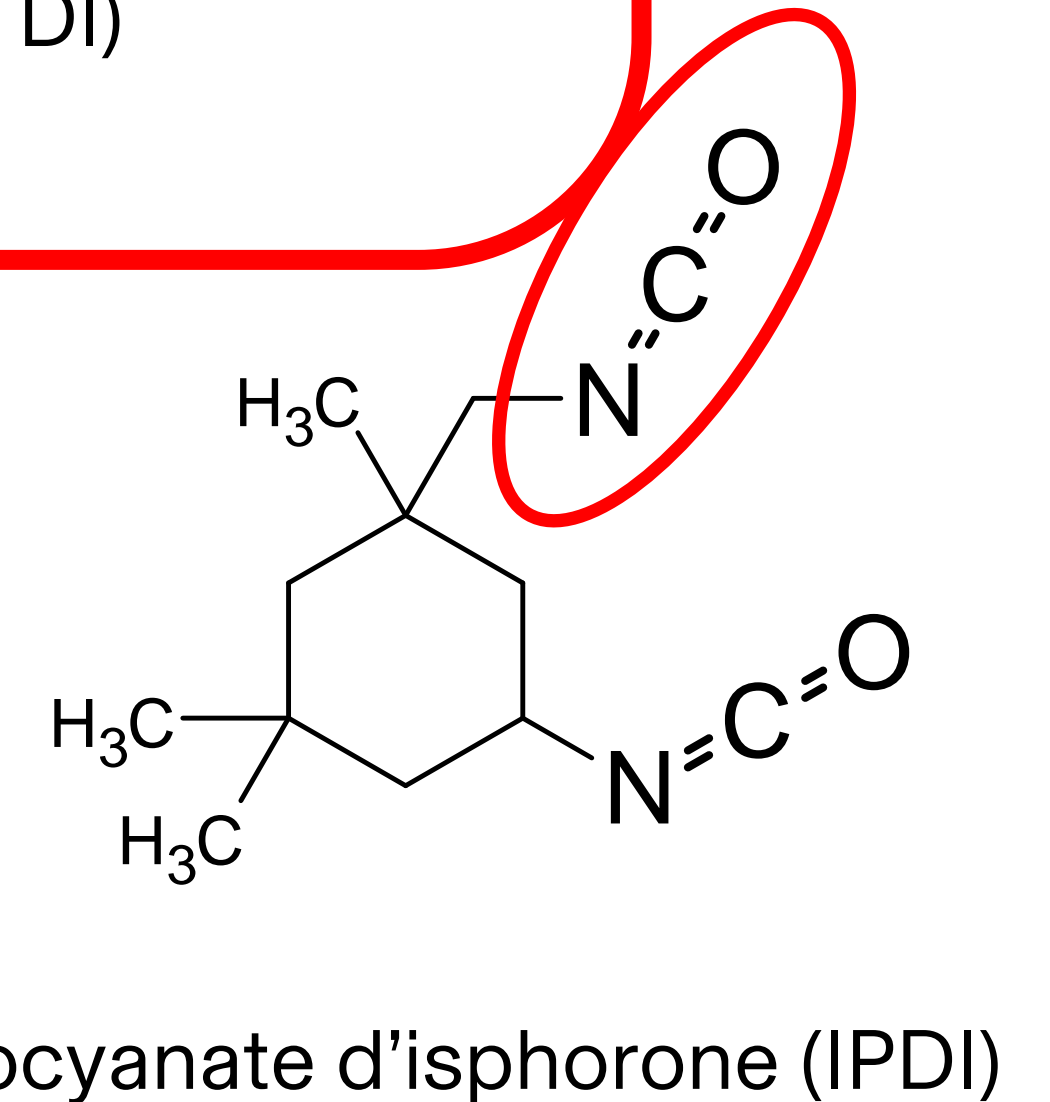
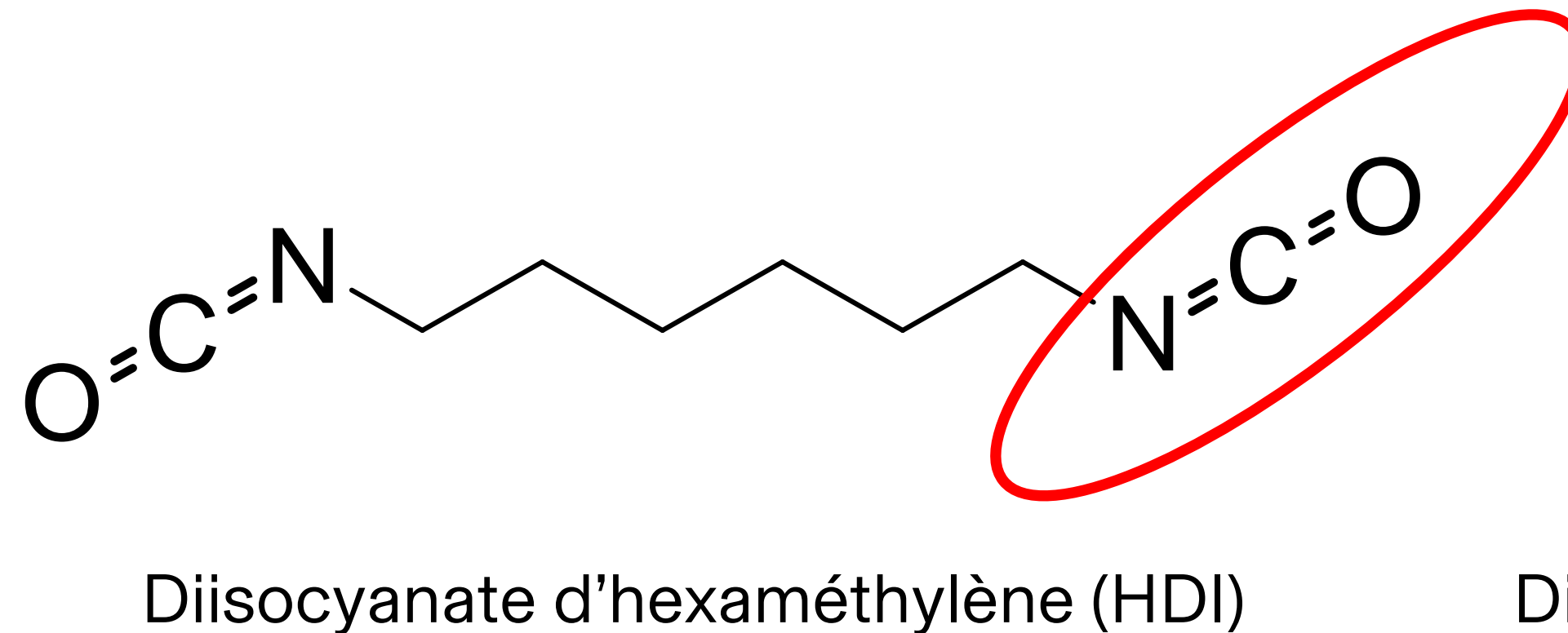
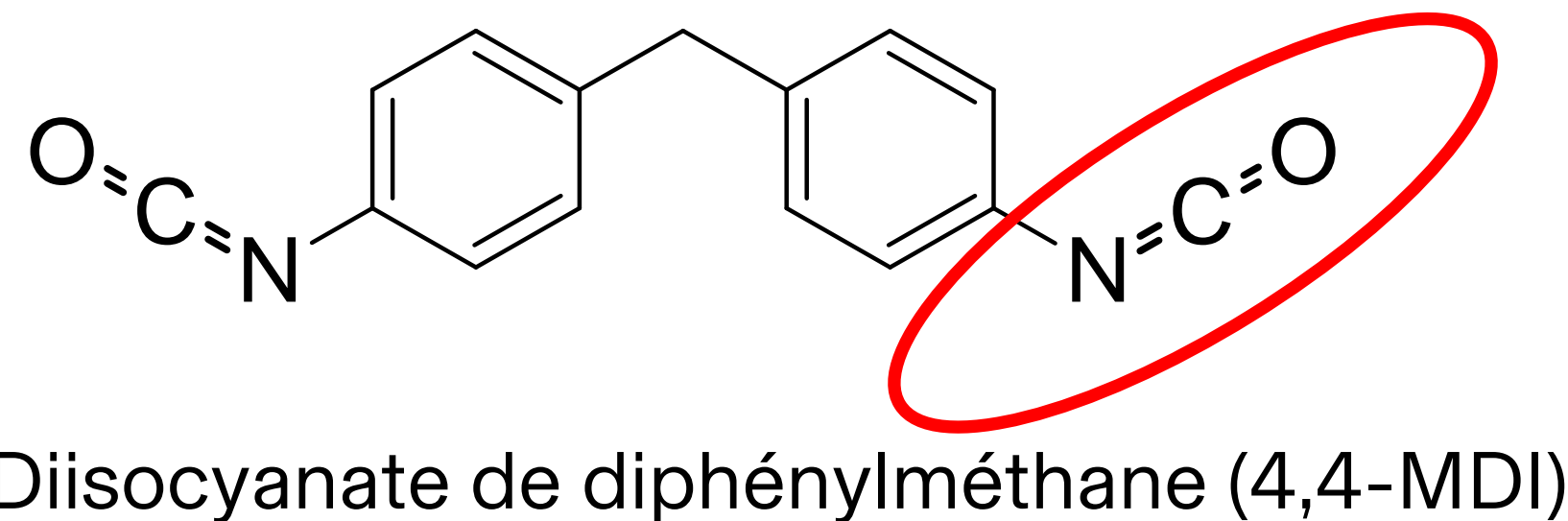
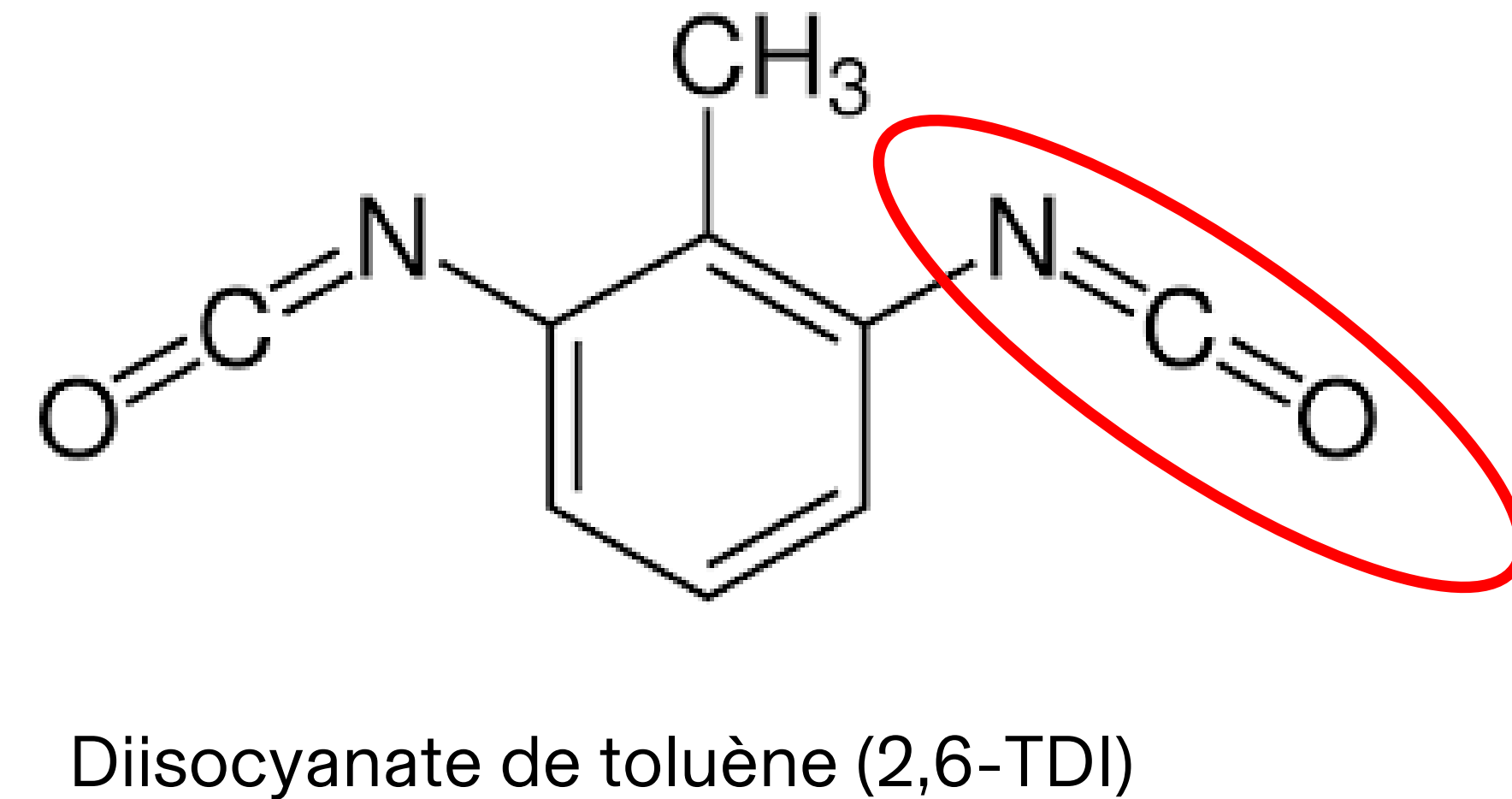
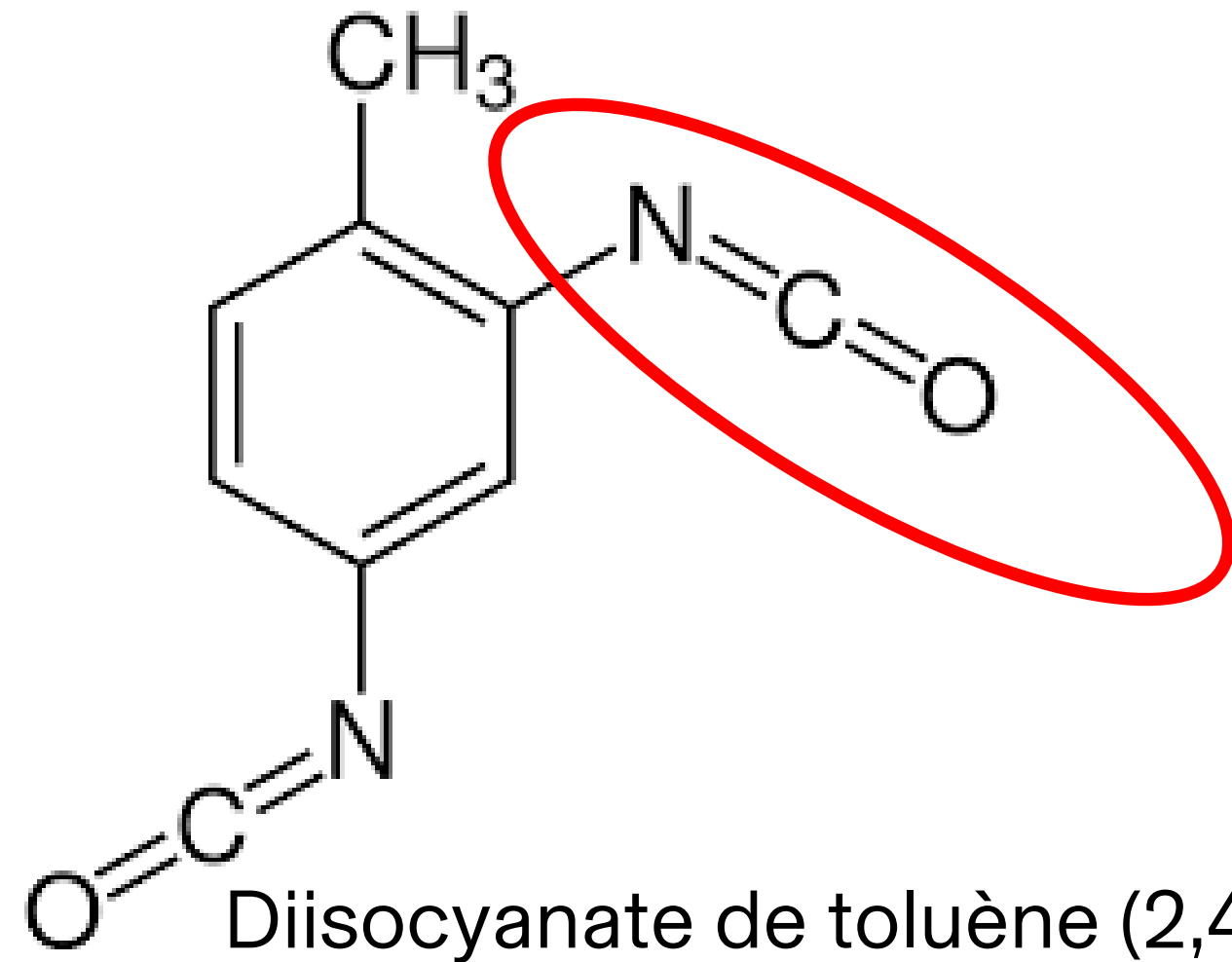
Objectif et sous-objectifs du projet 13

Objectif 1 : développement analytique par LC-UV-MS 15

Objectif 2 : caractérisation du dispositif d'échantillonnage 21

Perspectives et conclusions 34

Définition des isocyanates



Utilisation des isocyanates

Les isocyanates sont utilisés dans la fabrication des matériaux en **polyuréthane**, tel que:



Revêtements et peinture (HDI et IPDI)



Isolation et adhésifs (MDI)



Mousse flexible (TDI)

Occurrence et effets à la santé

Carex estime que 16 000 Canadiens sont exposés au TDI chaque année.

Le TDI est un semi-volatile : Vapeur + aérosol

Principaux effets à la santé suite à l'exposition :

- Irritation et sensibilisation respiratoire;
- Asthme professionnel;
- Cancérogène (2,4-TDI);

(Carex Canada, 2022)

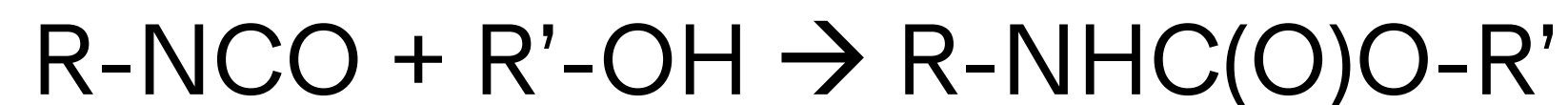
(Lockey *et al.*, 2015; Ott *et al.*, 2003; Peters et Murphy, 1971; Plehiers *et al.*, 2020; Redlich et Karol, 2002)



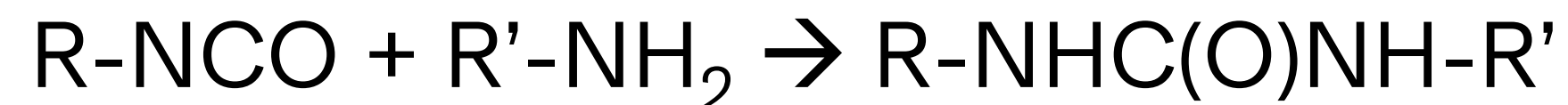
Réactivité des isocyanates

- Rarement employés seuls
- **Importante réactivité**
- Utilisation principale : production de polyuréthane

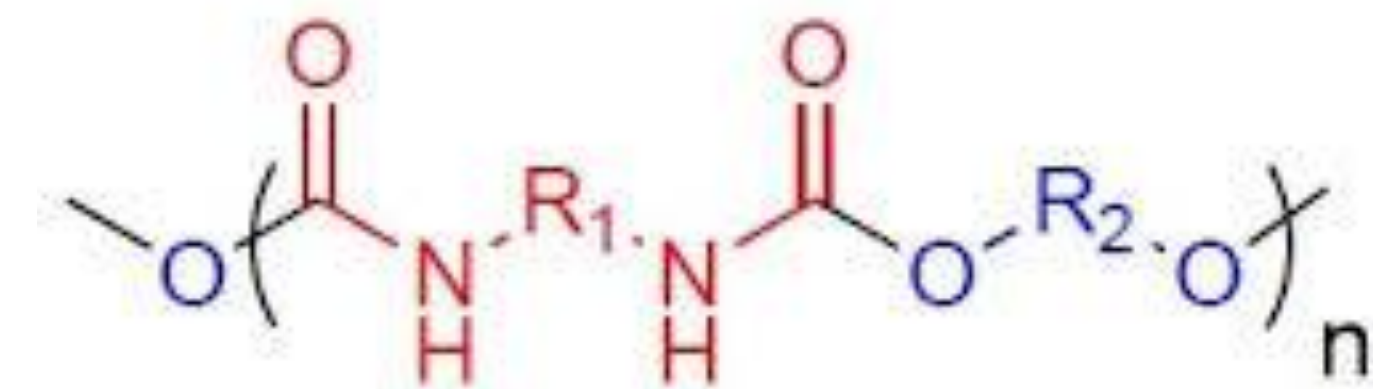
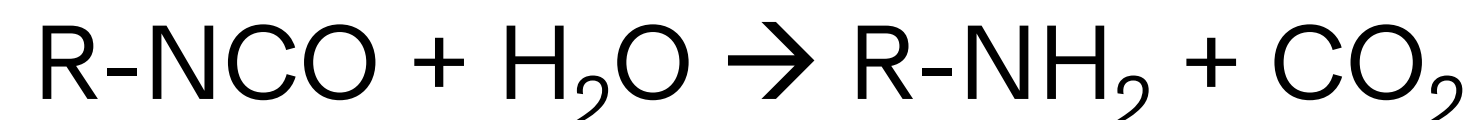
1) Isocyanate + alcool = Uréthane



2) Isocyanate + amine = Urée



3) Isocyanate + eau = amine + dioxyde de carbone

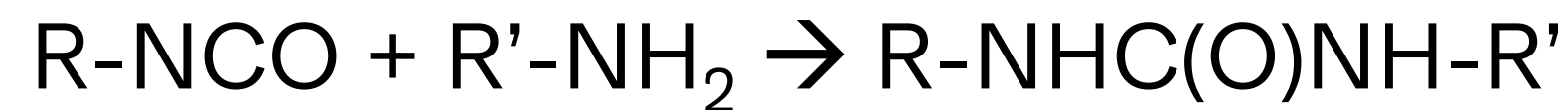


Polyuréthane

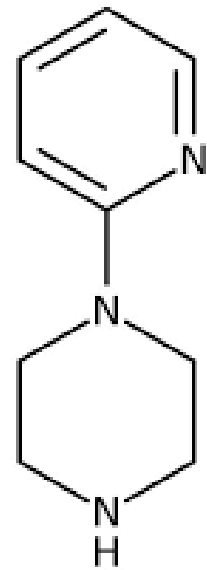
Le défi de l'évaluation des isocyanates dans l'air

Les isocyanates sont très réactif et doivent être stabilisés lors de leur évaluation dans l'air pour permettre leurs conservations lors de l'acheminement des échantillons au laboratoire

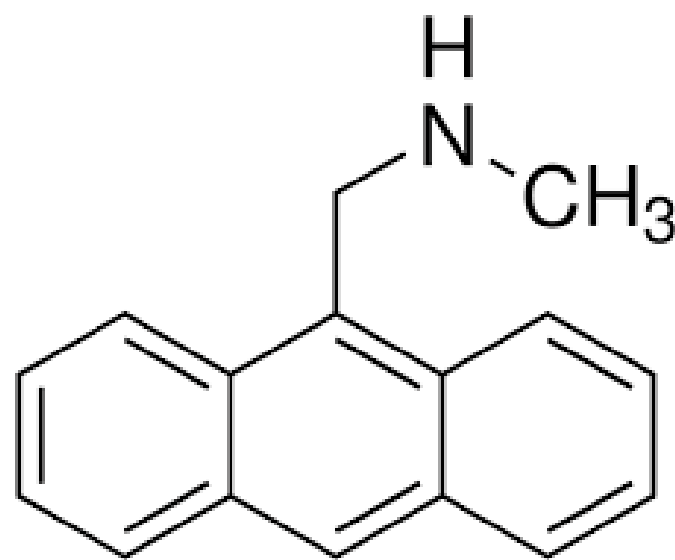
Des amines sont utilisées pour stabiliser l'isocyanate réactif et former un composé urée.



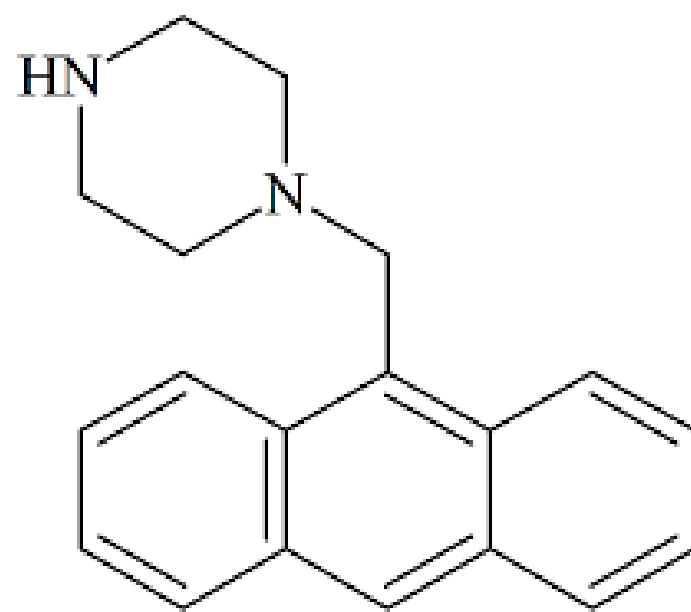
Voici quelques exemples d'amines utilisés:



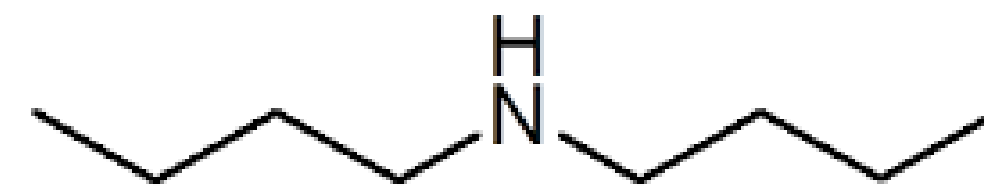
**1-(2-pyridyl)pipérazine
(1-2pp)**



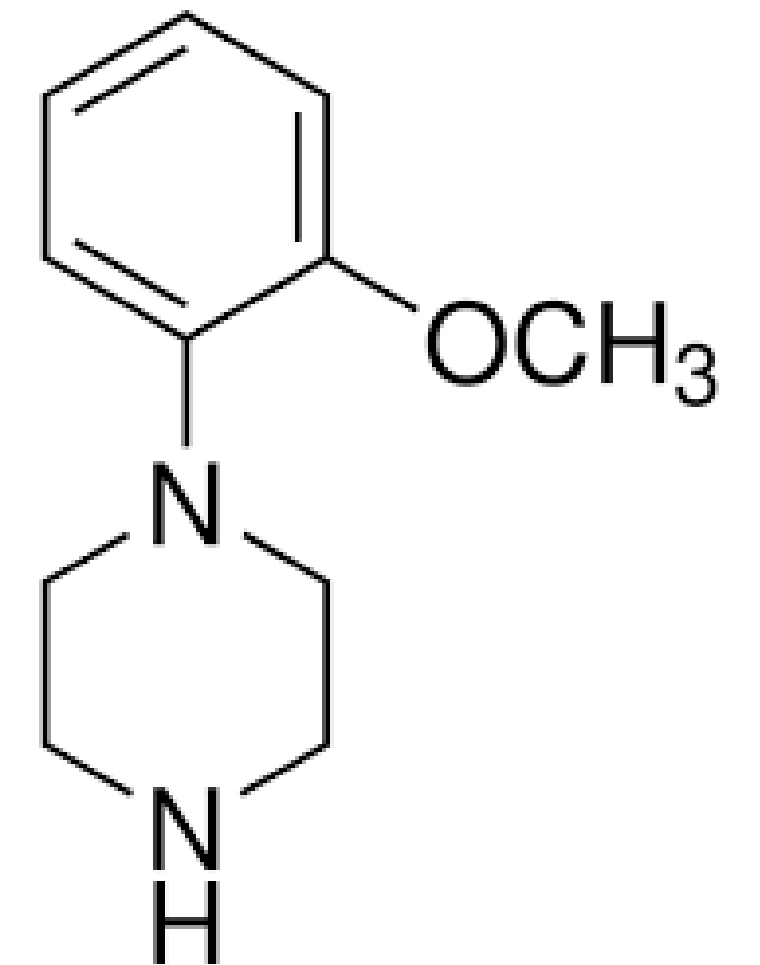
**9-(N-méthylaminométhyl)
anthracène (MAMA)**



**1-(9-anthracèneméthyl)
pipérazine (MAP)**



Dibutylamine (DBA)



**1-(2-méthoxyphényl)
pipérazine (MOPIP)**

Les valeurs d'exposition admissibles (VEA) du TDI

Avant le 14 mars 2024

VEMP : 5 ppb, 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Notation : EM, S

Depuis le 14 mars 2024

VEMP : 1 ppb, 7,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

VECD : 5 ppb, 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Notation : IFV, EM, S(D), S(R), C3

Décret 280-2024

Abaissement de VEA et ajout de la notation IFV

IFV = la poussière inhalable et la fraction vapeur.
C3 = un effet cancérigène démontré chez l'animal
EM = une substance dont l'exposition doit être réduite au minimum

S(D) = Sensibilisation Cutané
S(R) = Sensibilisation respiratoire
S = Sensibilisant

Définition de la notation IFV

IFV : Inhalable fraction and vapors (ACGIH)

La poussière inhalable et la fraction vapeur

Composé semi-volatile

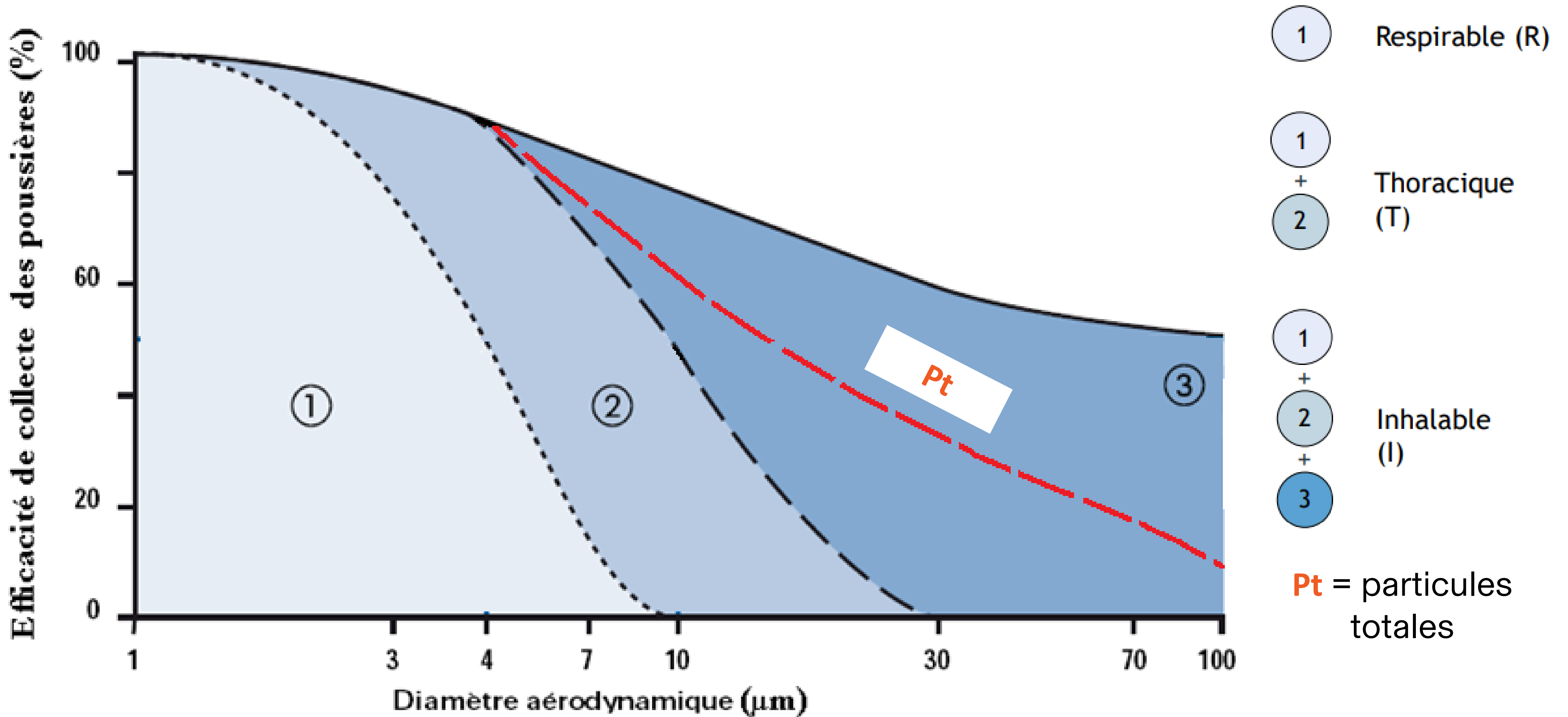
Tension Vapeur	
Eau	TDI
2,34 KPa	0,0014 KPa



Aérosols de **fraction inhalable**

L'échantillonnage doit prendre en compte les deux états physiques

Définition de la fraction inhalable

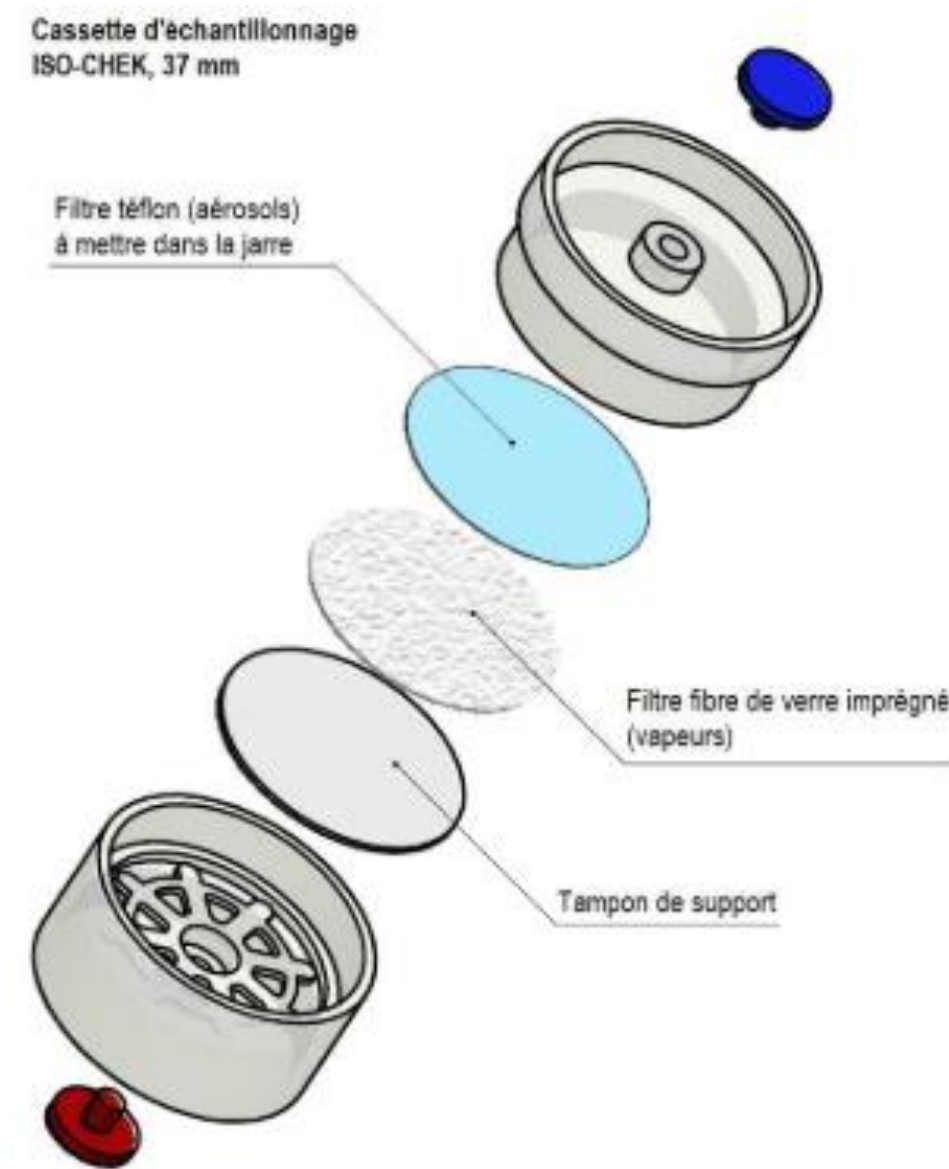


Constats et améliorations proposées

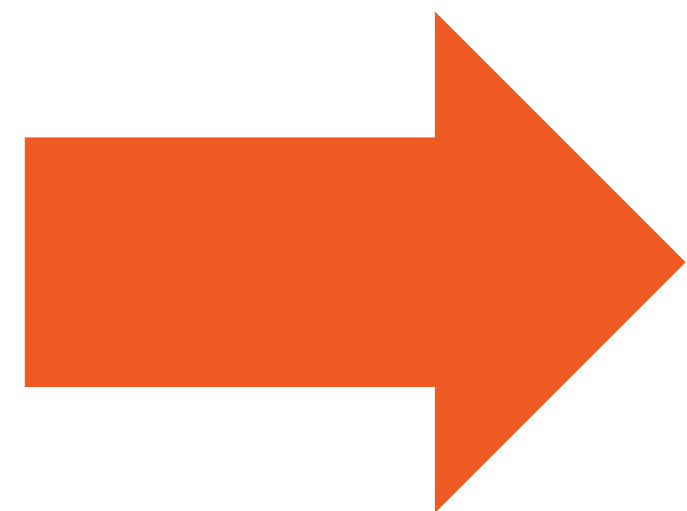
Inclure les aérosols de fraction inhalable en utilisant une approche de filtre imprégné

Avant le 14 mars 2024

Particule totale(Pt)



Cassette échantillonnage
ISO-CHEK 37mm



Depuis le 14 mars 2024

IFV



Échantillonneur IOM
réutilisable



Cassette IOM en acier
inoxydable



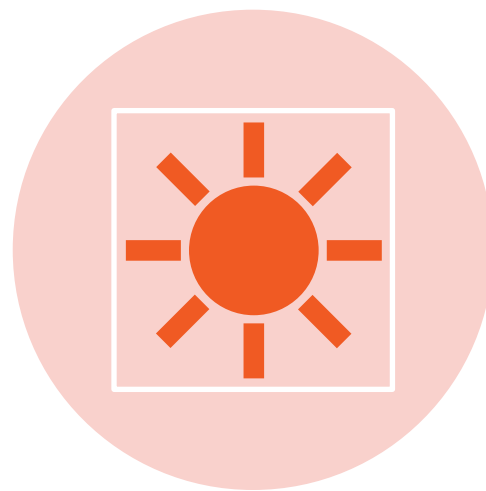
Filtres 25 mm en fibres de
verre imprégné de MOPIP

Objectifs du projet

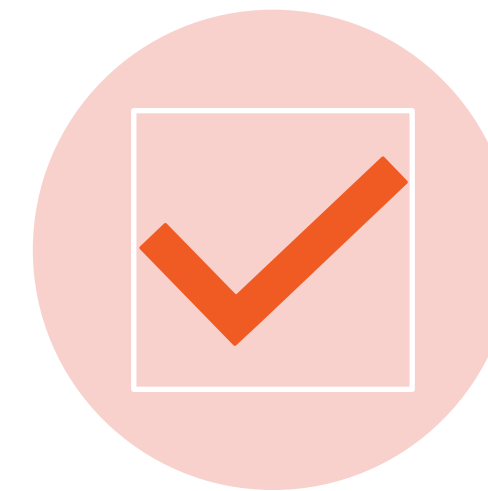
Objectif

Objectif général : Développement et validation d'une méthode de mesure du diisocyanate de toluène dans l'air, en conformité, avec la notation fraction inhalable et vapeur (IFV)

Objectifs spécifiques :



1. Développement analytique par LC-UV-MS



2. Caractérisation du dispositif de prélèvement



3. Comparaison en génération d'atmosphère de TDI



4. Application et comparaison en milieu de travail

Atteinte de l'objectif 1

Développement analytique par LC-UV-MS

Adaptation de l'analyse instrumentale

Développement analytique sur un UPLC-UV-MS de Waters

Le spectromètre de masse utilisé est un QDA quadripôle simple



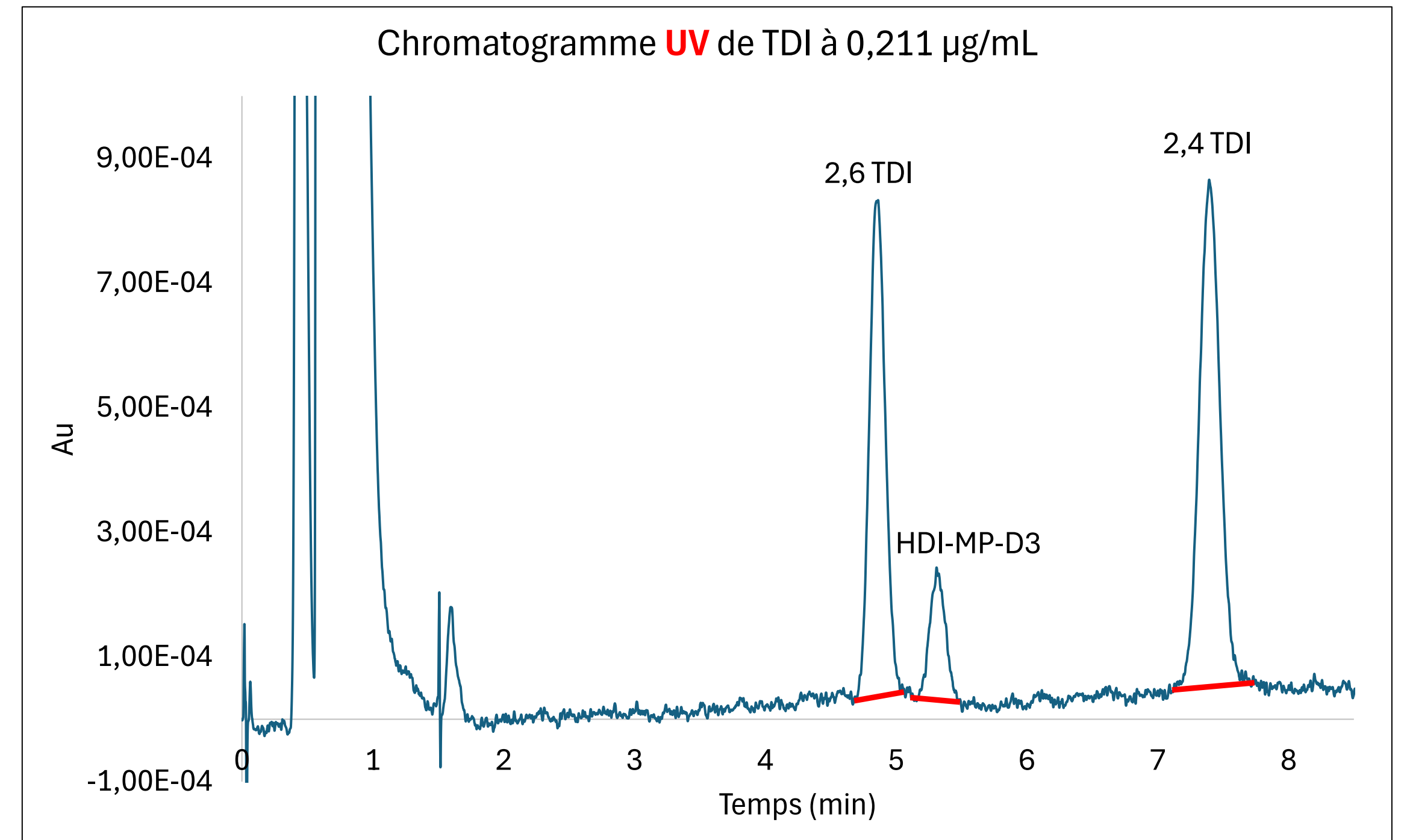
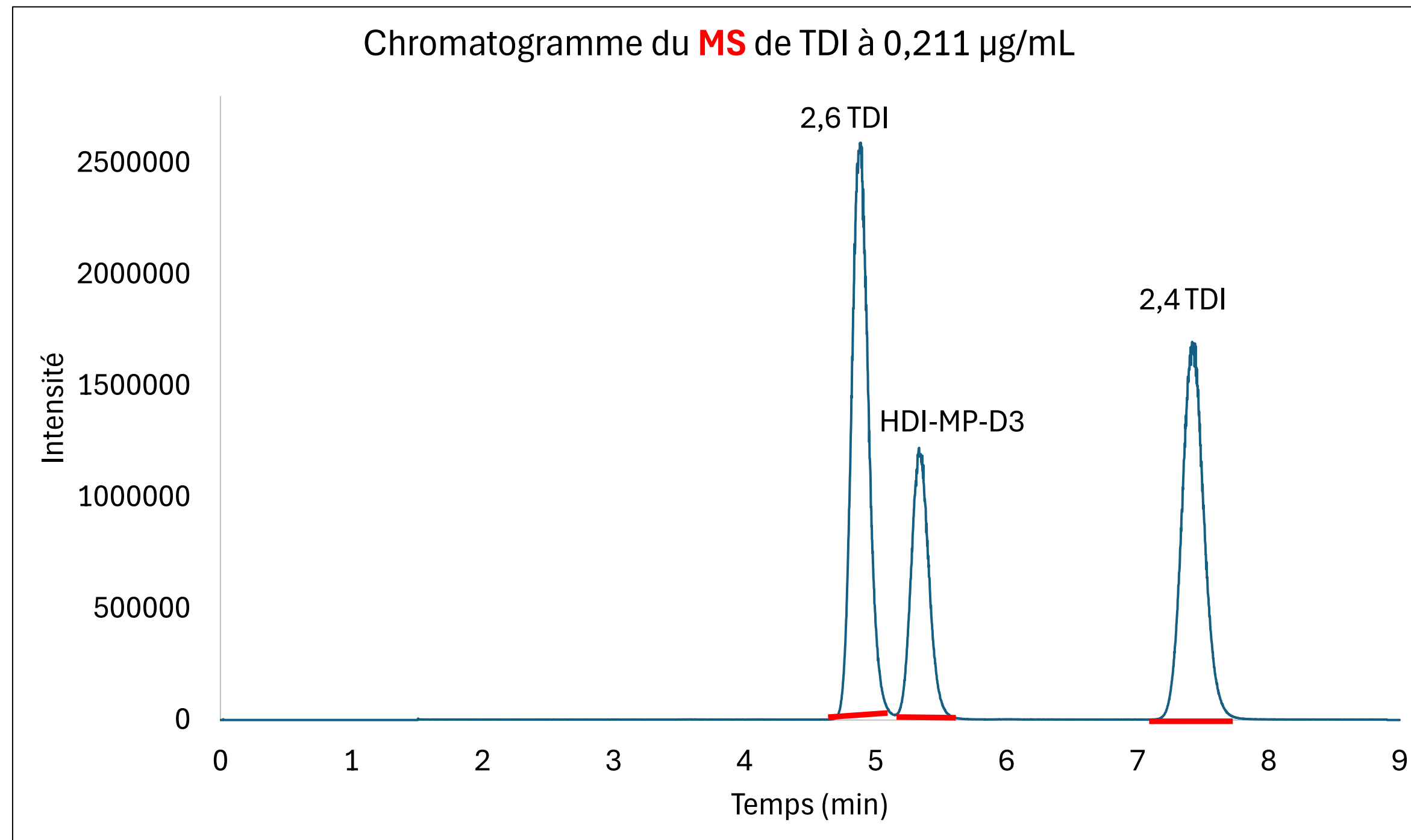
Méthode IRSST 376

Phase mobile : 42% CH₃COONa 1 mg/mL et 58% ACN
Colonne : Zorbax Bonus RP 4,6mm X 150mm X 3,5 µm
Débit : 1 L/min
Vol. injection : 20 µL
Détecteur : Ultraviolet (UV)



Phase mobile : 65% CH₃COONH₄ 2mM et 35% ACN
Colonne : Kinetex 2,6mm X 50mm X 2,1 µm
Débit : 0,5 mL/min
Vol. injection : 1 µL
Détecteur : - Spectromètre de masse (MS)
- Ultraviolet (UV)

Résultats chromatographiques

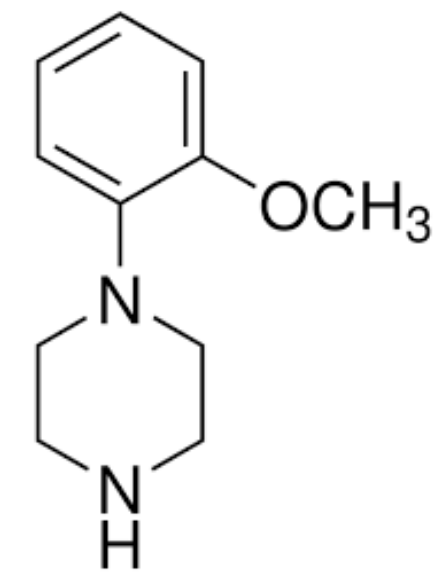


	Spectre de masse	Ultraviolet
R ²	0,999945	0,999575
LD	0,011 µg/mL	0,011 µg/mL
Précision (RSD) (n=10)	3,4%	2,8%
Sensibilité	+++	+

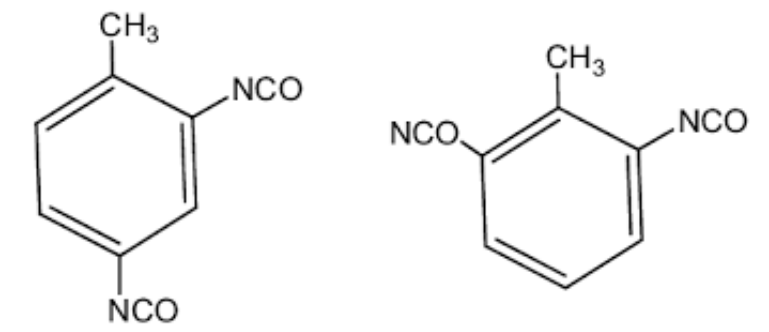
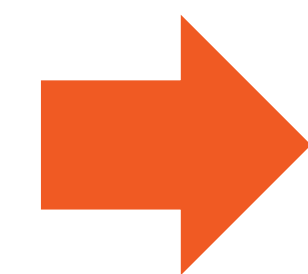
Stratégie utilisée



Filtre en fibre de verre calcinés



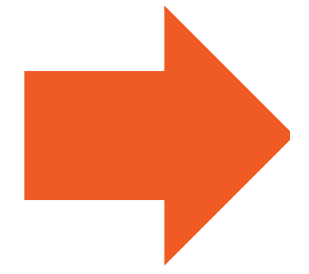
Imprégnation du filtre avec MOPIP



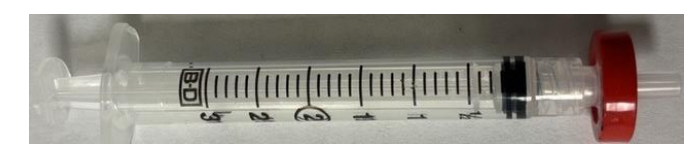
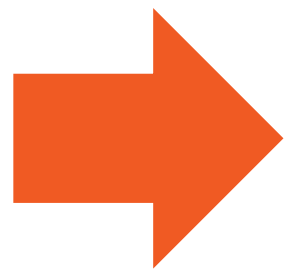
Ajout d'une concentration connue de TDI sur le filtre

ou

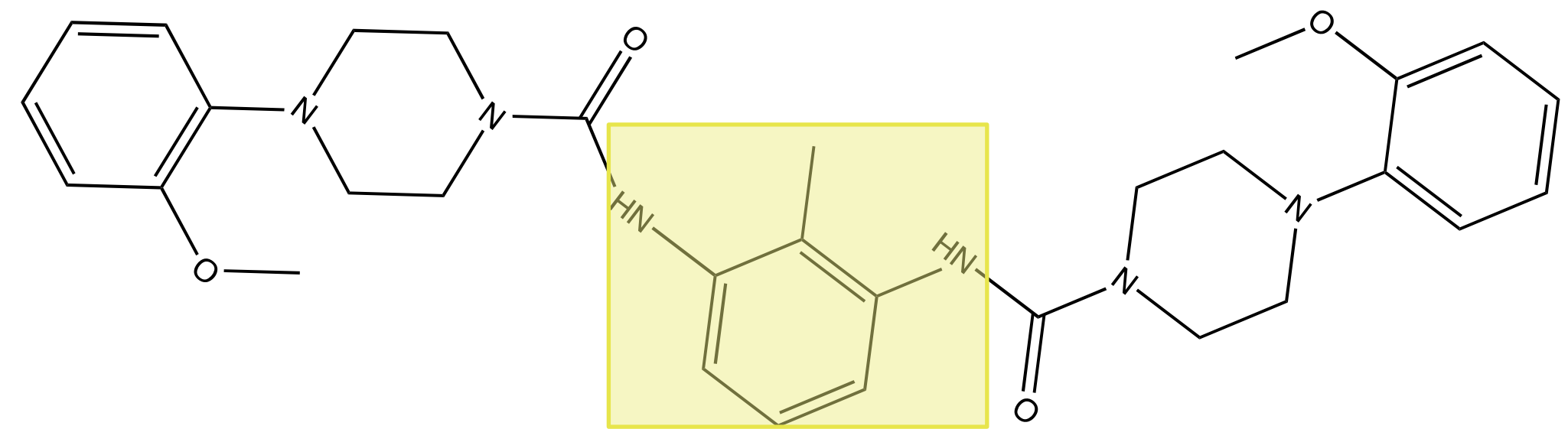
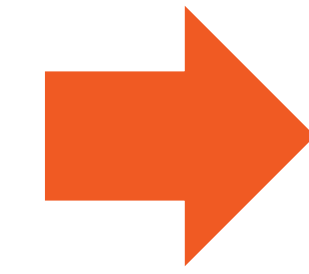
TDI prélevé dans l'air



Extrait avec du toluène



Évaporé à sec, reconstitué dans de l'anhydride acétique 0,5% v/v et ACN et filtré

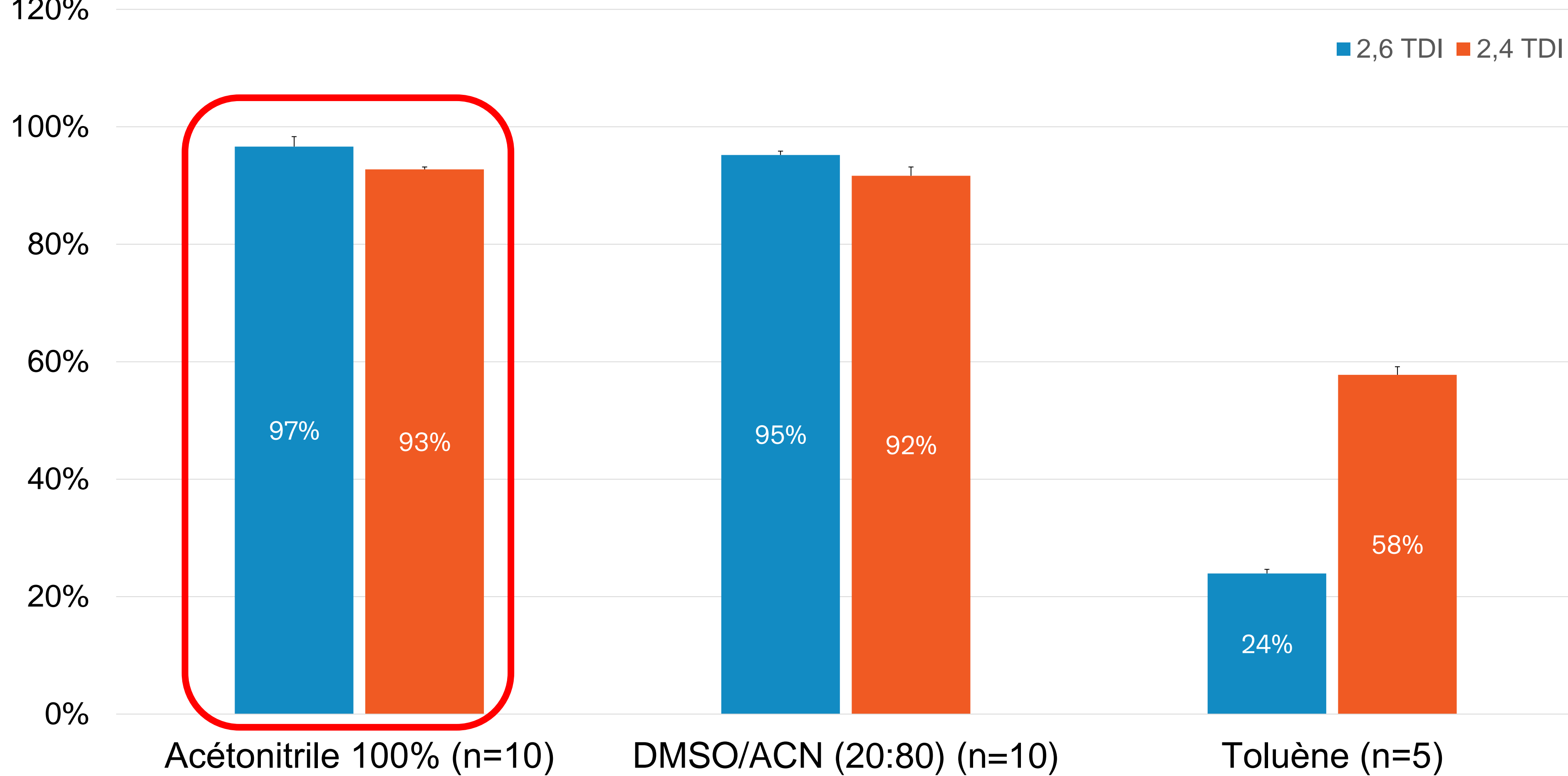


2,6 TDI-MOPIP (Dérivation Urée)

Optimisation de l'extraction (solvant)

RÉCUPÉRATION DU TDI

(%)



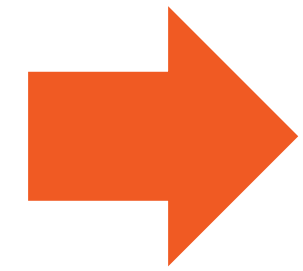
Observations:

-Dérivée peu soluble dans le toluène.

-Le DMSO est à éviter pour des questions de santé et sécurité.

Conclusions

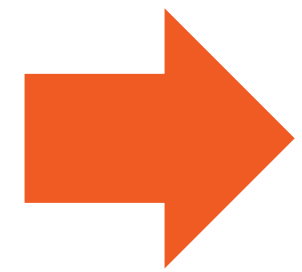
- Le solvant d'extraction était le toluène.



Remplacé par l'acétonitrile.

- Signal faible en UV et interférences chromatographiques observées.

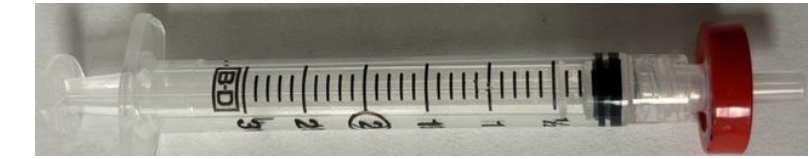
- Signal en MS abondant et exempt d'interférences chromatographiques.



MS retenu pour la quantification.



Extrait avec de l'acétonitrile



Évaporé à sec et reconstitué
Ajout d'anhydride acétique
dans de l'anhydride
acétique 0,5% V/V et ACN
et filtré

Objectif 2 : Caractérisation du dispositif d'échantillonnage



Objectif 2- Caractérisation du dispositif de prélèvement

- 1) Évaluation de la restriction du débit de prélèvement
- 2) Évaluation de la stabilité du TDI sur le filtre
- 3) Évaluation de la stabilité du TDI sur les parois internes des cassettes
- 4) Évaluation du dépôt du TDI sur les parois internes des cassettes

1) Évaluation de la restriction du débit de prélèvement

Méthodologie : On mesure la différence de pression amont-aval du dispositif utilisé

Nombre de filtre	Restriction d'air (KPa)	Valeur cible max (Kpa)
1	0,87	4,0*
2	1,7	

Tableau 1 : Test restriction de l'air



Observation :

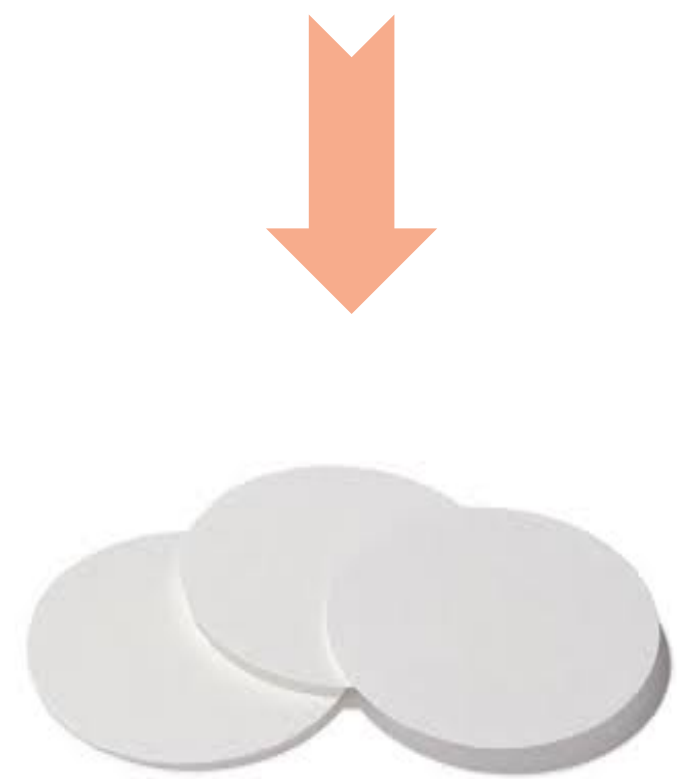
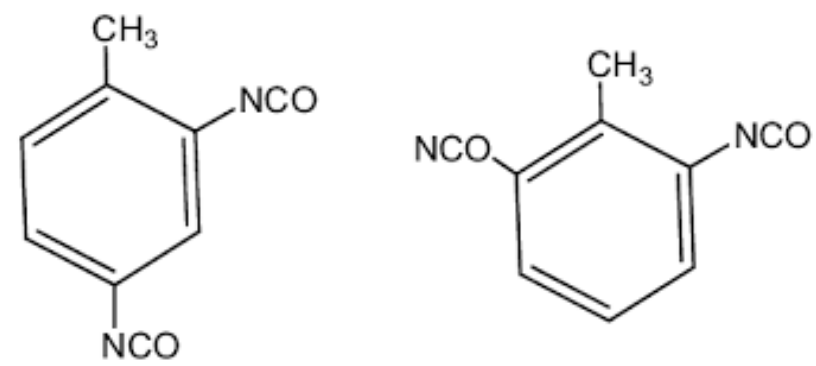
La restriction d'air est adéquate pour nos utilisations.

2) Étude de la stabilité du TDI sur un filtre imprégné

Test de stabilité du TDI-MOPIP échantillonné selon les conditions de conservation et le temps

Ajout de TDI sur filtre imprégné

Sept conditions de conservations évaluées (n = 3 filtres pour chacune) :



Filtre imprégné

Transfert en jarre



15 min (20°C)

2 Heures (20°C)

Toute une nuit (20°C)

1 semaine (20°C)

2 semaines (20°C)

1 semaine (4°C)

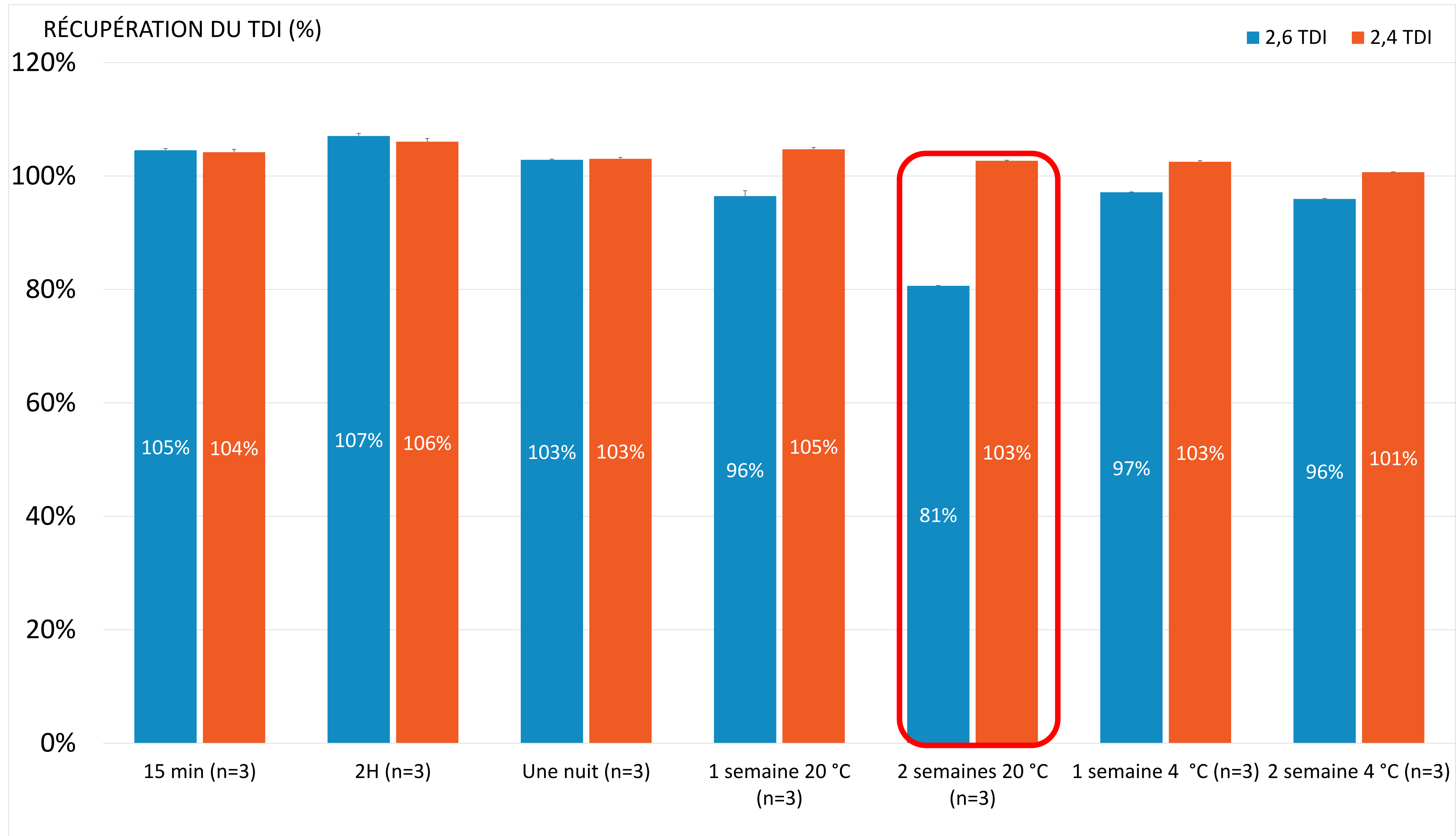
2 semaines (4°C)

Désorption avec ACN
et analyse

Désorption avec ACN
et analyse



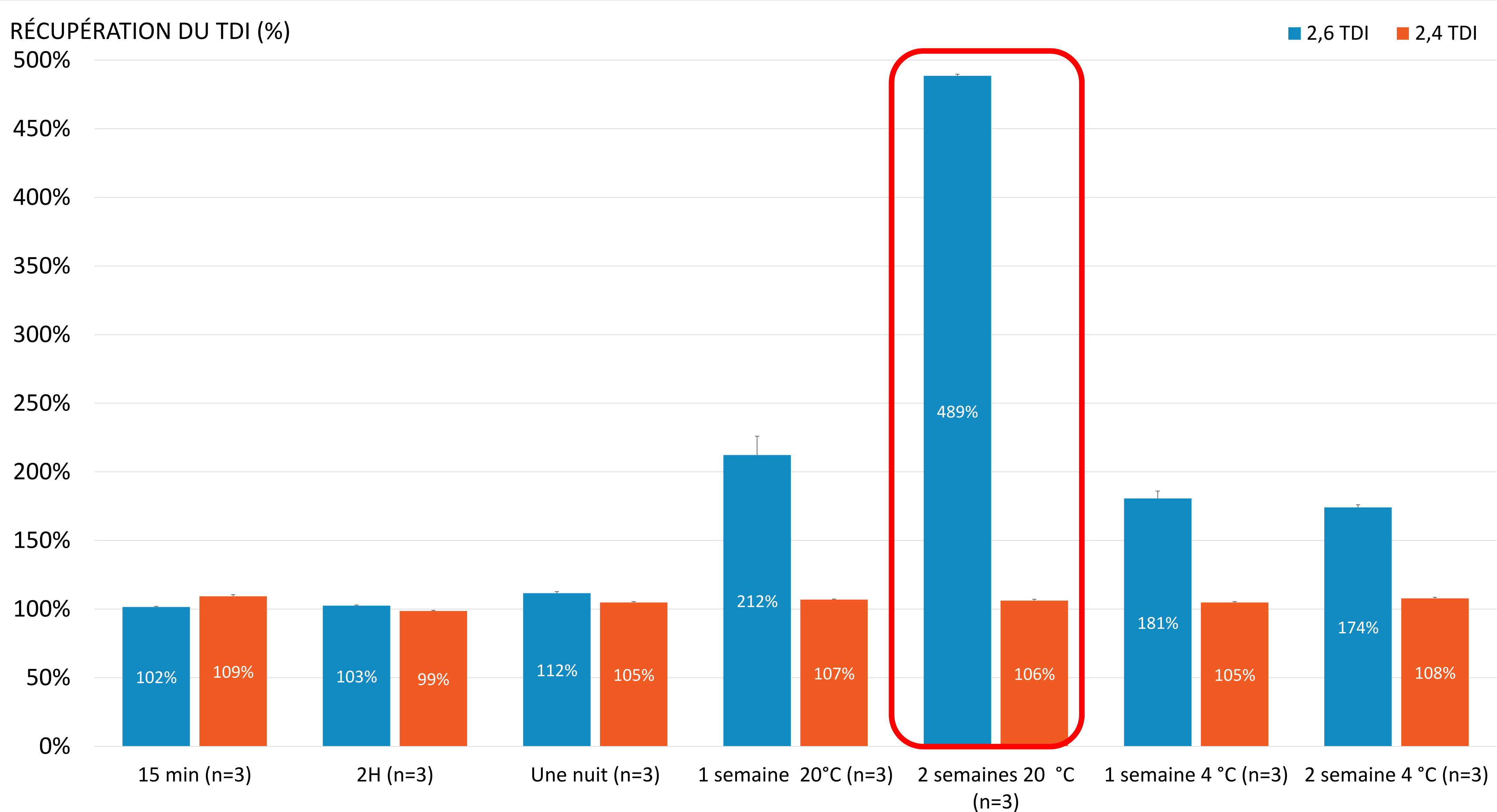
2) Résultats d'extraction des filtres analysé par MS



Observation :

Pertes après
2 semaines 20°C.

2) Résultat d'extraction des filtres analysé par détecteur UV



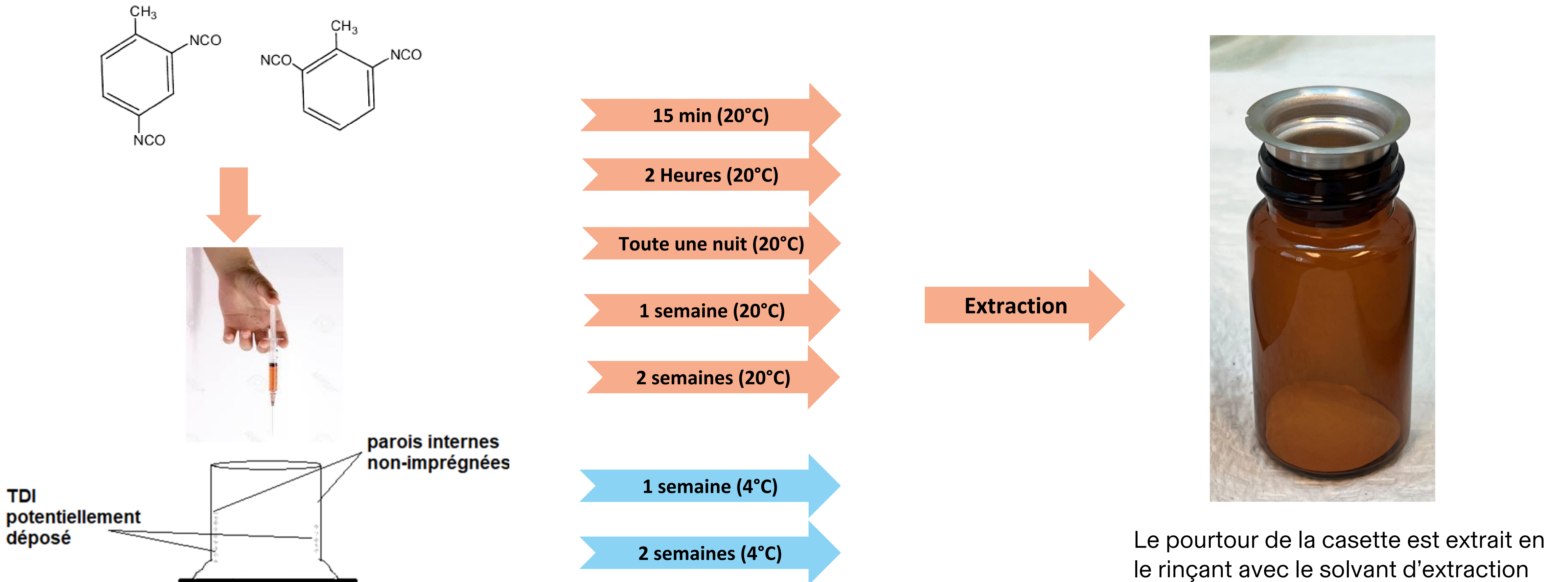
Observation :

Gains de signal après 2 semaines 20°C.

Serait dû à une dégradation du MOPIP.

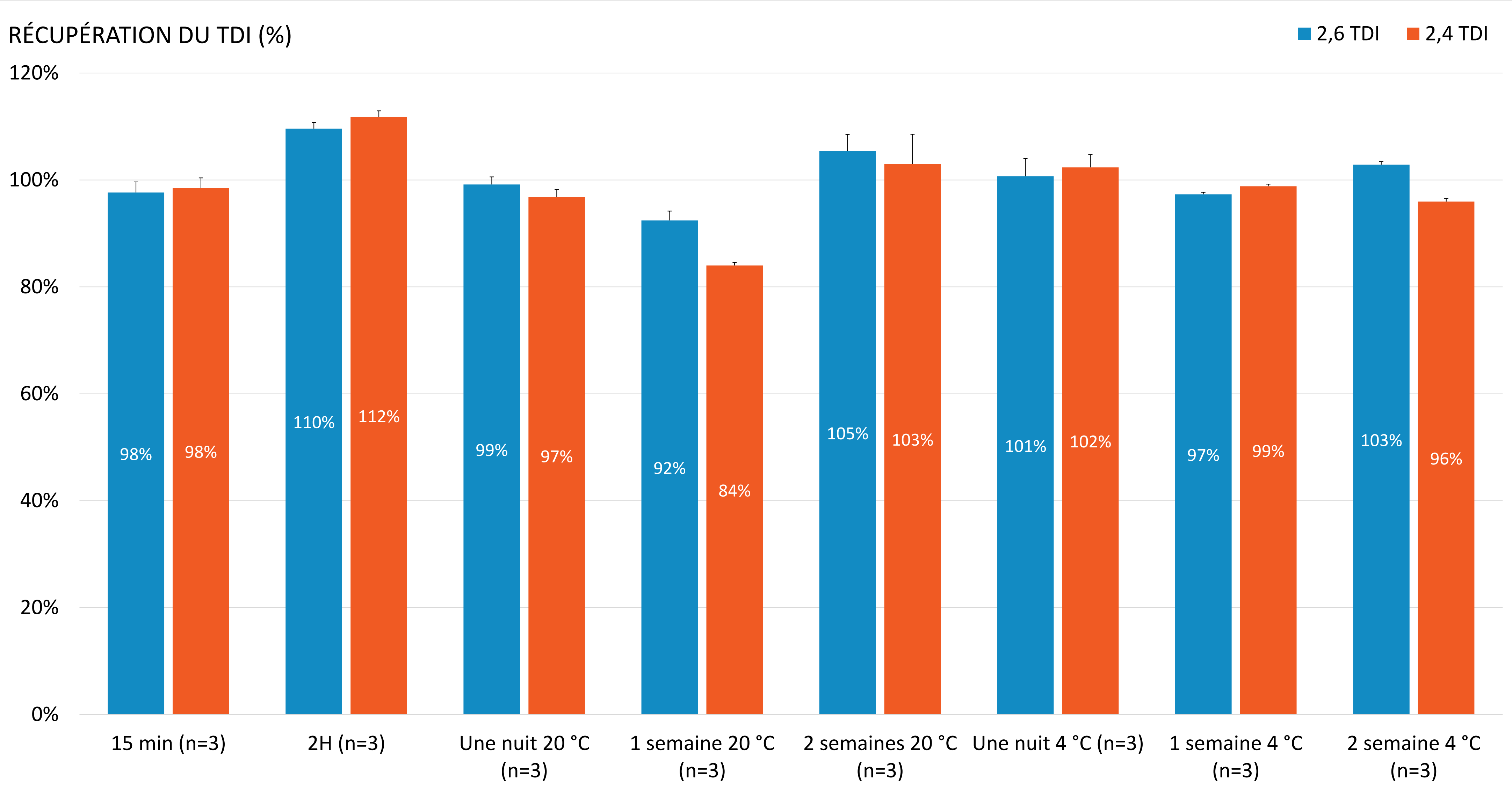
3) Études de la stabilité du TDI sur les parois internes de la cassette

Objectif : Déterminer si le TDI reste stable une fois déposé sur les parois de la cassette



Le pourtour de la cassette est extrait en le rinçant avec le solvant d'extraction

3) Résultats d'extraction des cassettes selon conditions d'entreposage et temps



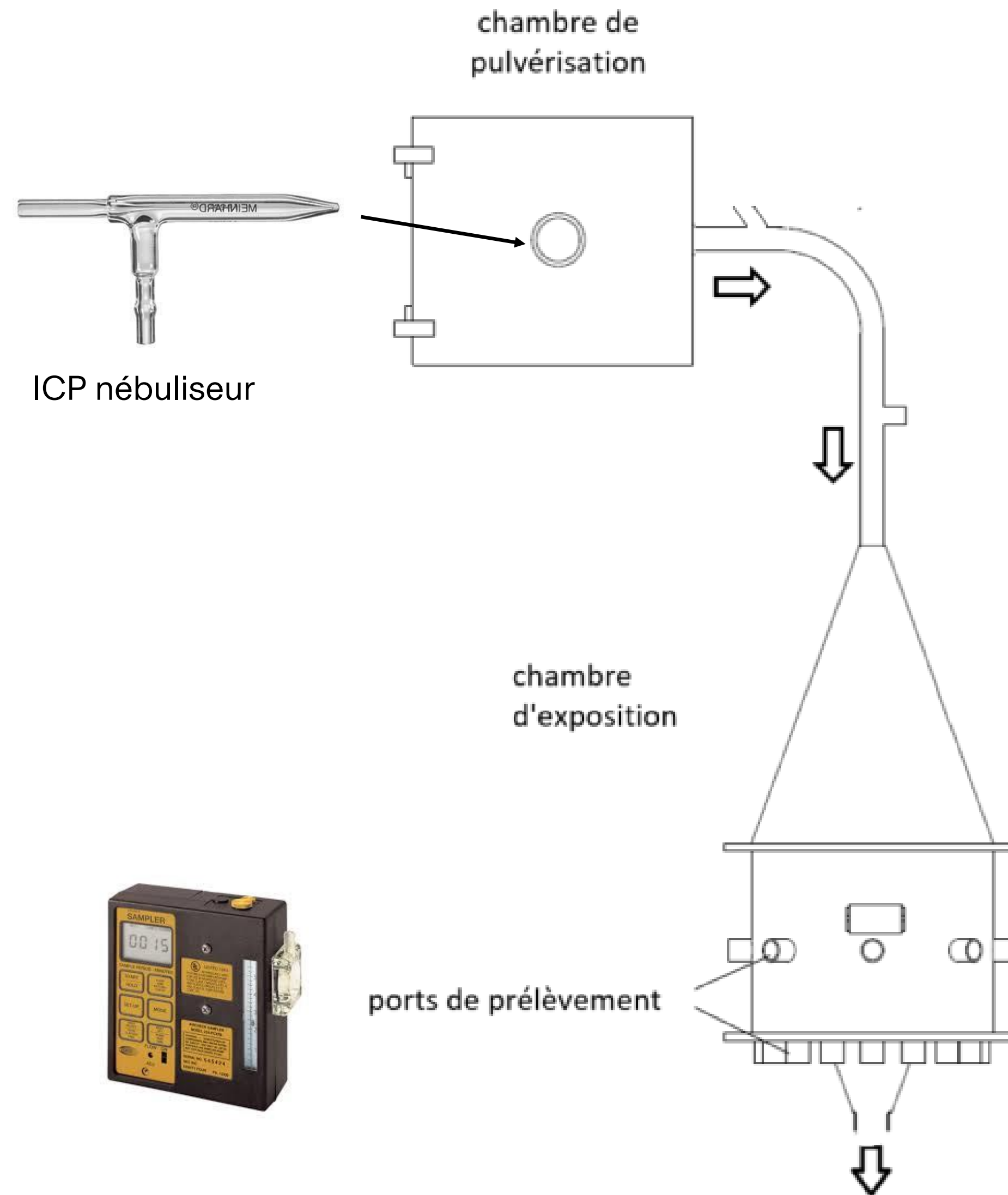
Observation :
TDI stable selon conditions et le temps

4) Utilisation du système de génération

Systeme déjà validé*

Mode de génération:

- Nébulisation d'une solution de TDI dans l'hexane



4) Évaluation du dépôt du TDI sur la paroi des cassettes

Objectif : Évaluer la quantité de TDI sur les parois internes de la cassette dans un contexte de prélèvement d'air.

Trois générations de 30 min à $\sim 12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de TDI

Extraction séparée du filtre et des parois, immédiatement après le prélèvement

Deux orientations du dispositif par rapport au flux d'air (n=4 chacun)

Légende :

Cassette à 90° ●
Cassette à 0° ●

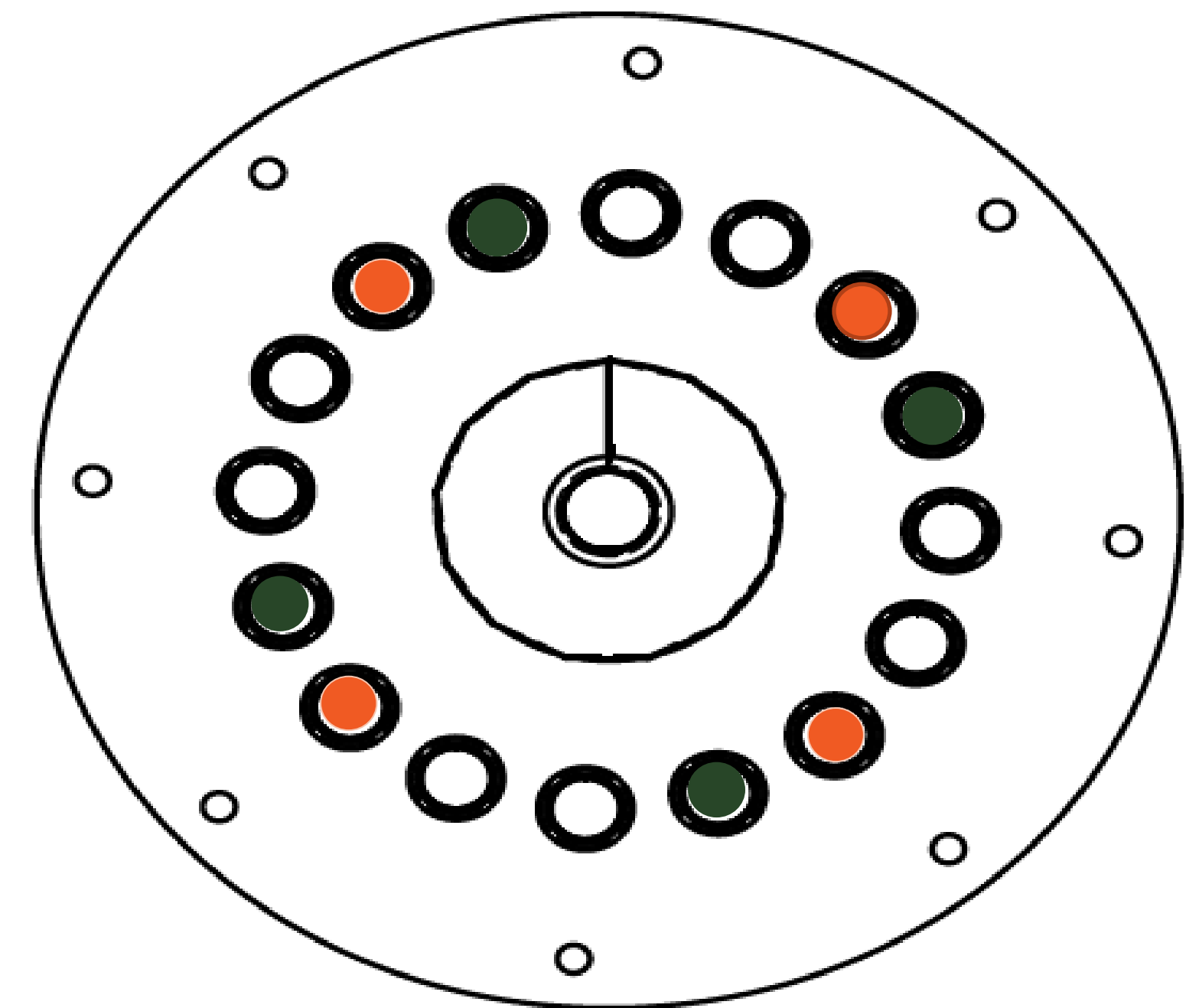


90°

Flux Air
↓



0°



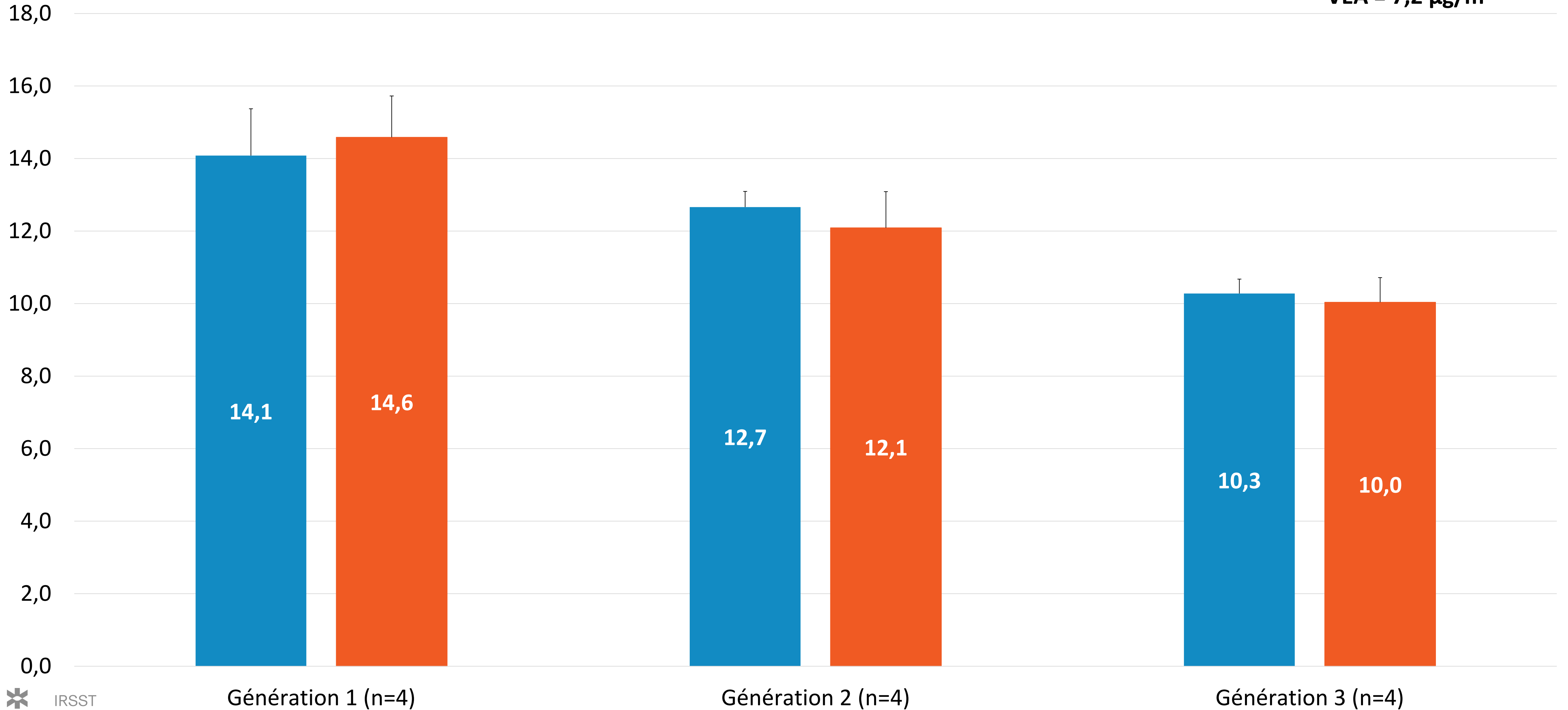
Vue de haut de la chambre conique

4) Résultats de la génération

Concentration TDI
($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

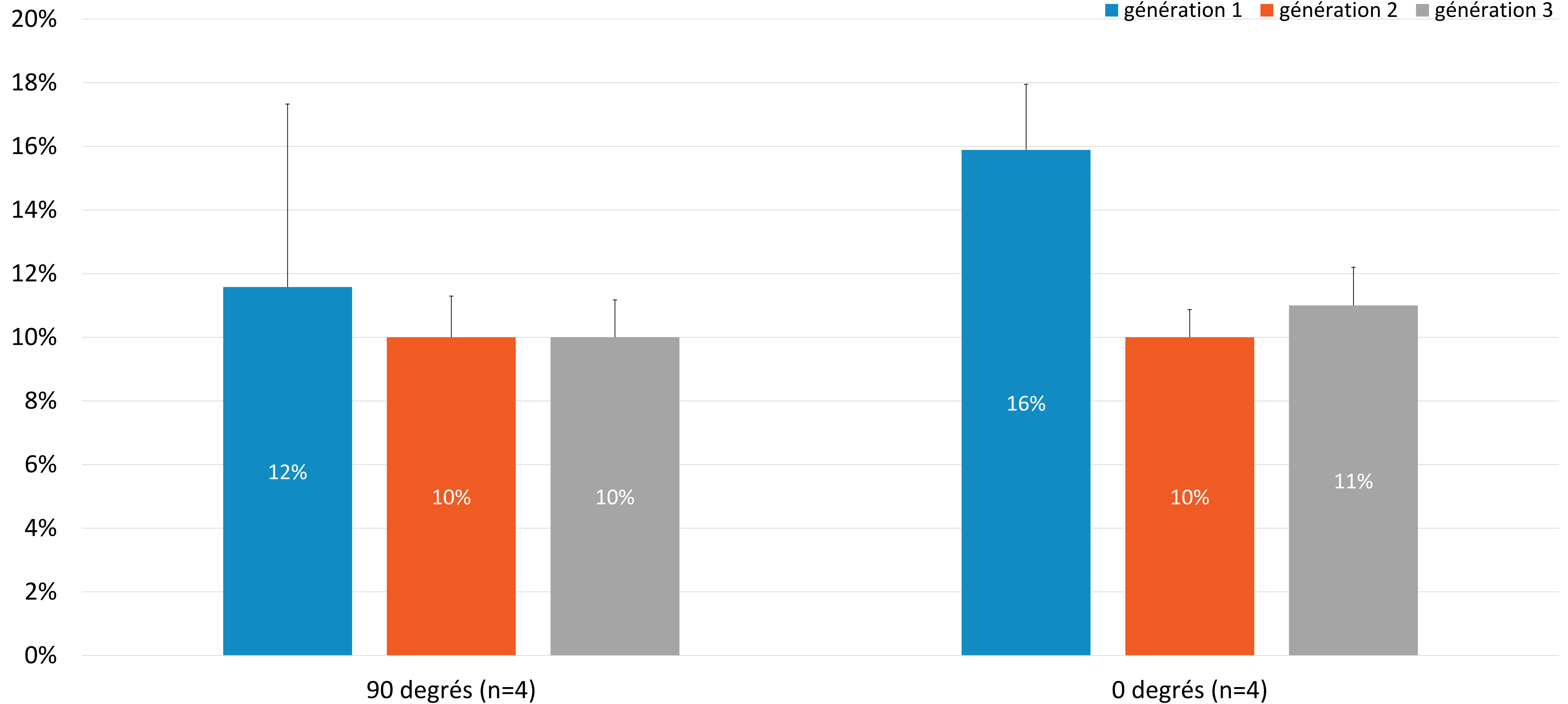
■ orientation 90° ■ orientation 0°

VEA = 7,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



4) Proportion de TDI sur les parois des cassettes selon l'orientation

Proportion de TDI



Récapitulatif de l'objectif 2

- Restriction d'air adéquate pour l'utilisation de la méthode à venir
- TDI stable pendant une semaine à température pièce et deux semaines au réfrigérateur sur un filtre imprégné
- TDI déposé sur les parois intérieures de la cassette est stable 2 semaines
- 12 % du TDI aéroporté testé se retrouve sur les parois internes de la cassette

4. Prochaines étapes

Objectif 3:

Comparer la nouvelle méthode aux méthodes OSHA (5002) et ASSET (ISO-17734) en utilisant le système de génération en laboratoire.

Objectif 4:

Comparer la nouvelle méthode aux méthodes OSHA (5002) et ASSET (ISO-17734) en situation réelle sur le terrain.



OSHA 5002



Nouvelle méthode



ISO-17734

5. Remerciements



Worksafe BC



**Simon Aubin
Pierre-Luc Cloutier
Sébastien Gagné**

**Sarah Attab
Catherine Choinière
Philippe Juteau
Hugues Ahientio**



**Jacques Lesage
Sylvain Canesi**

Questions

