

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, Sébastien Gagné, Loïc Wingert, Sylvain Canesi, Jacques Lesage et Simon Aubin

22 mai 2025



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.

Plan de la présentation

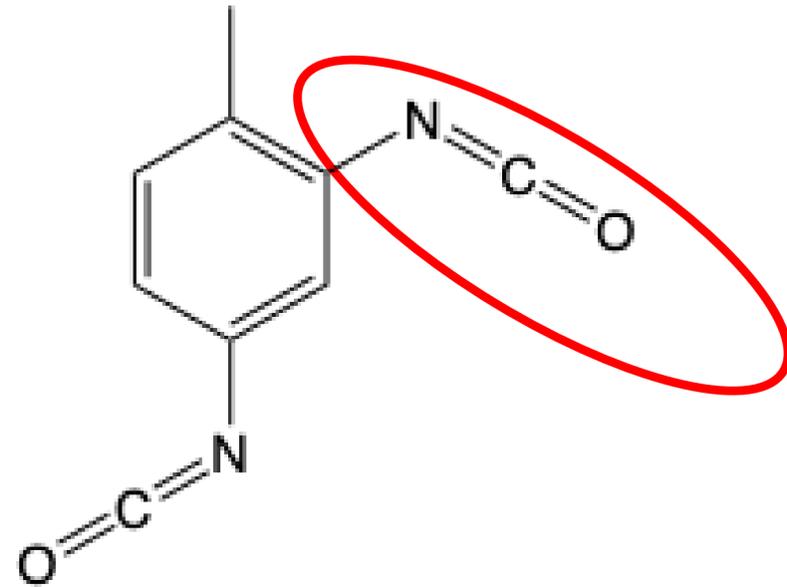


Introduction et mise en contexte	04
But et objectifs	15
Résultats et discussion	17
Conclusions	31
Perspectives	32
Remerciements	33

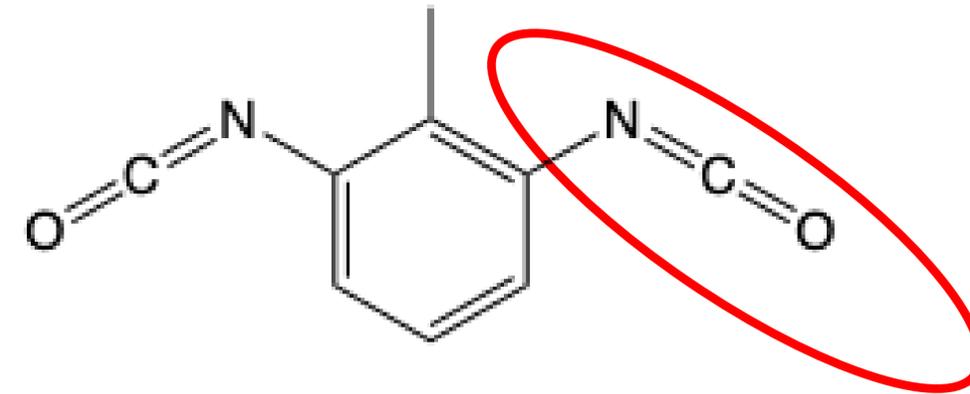
Introduction et mise en contexte

Mai 2025

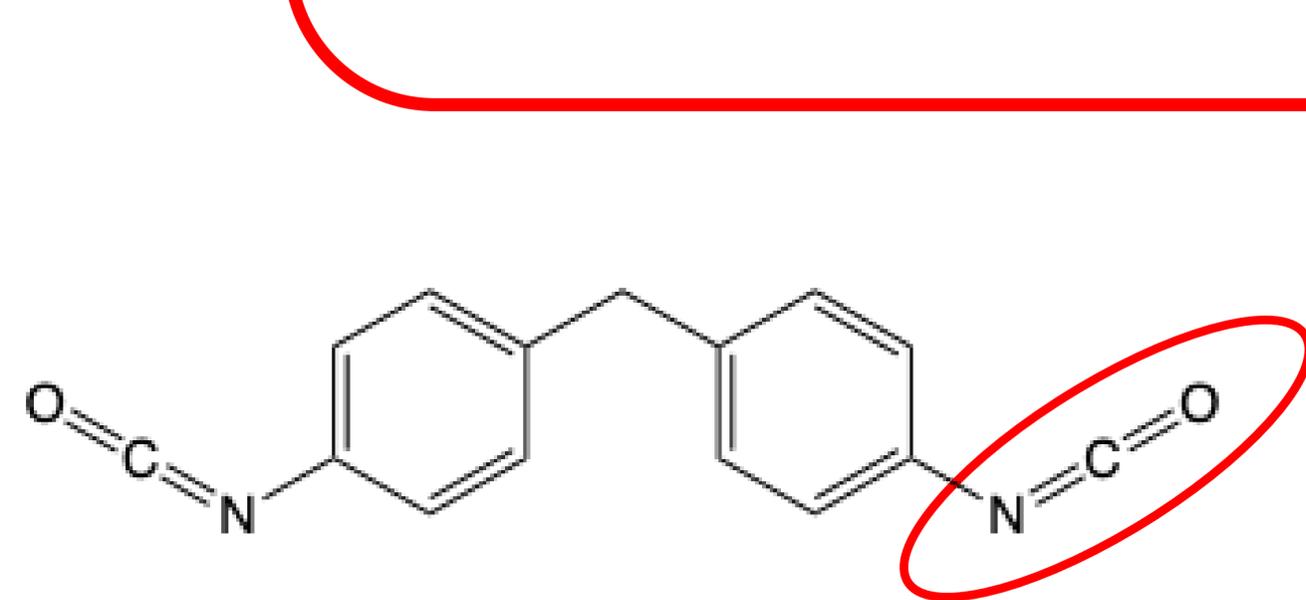
Définition des isocyanates



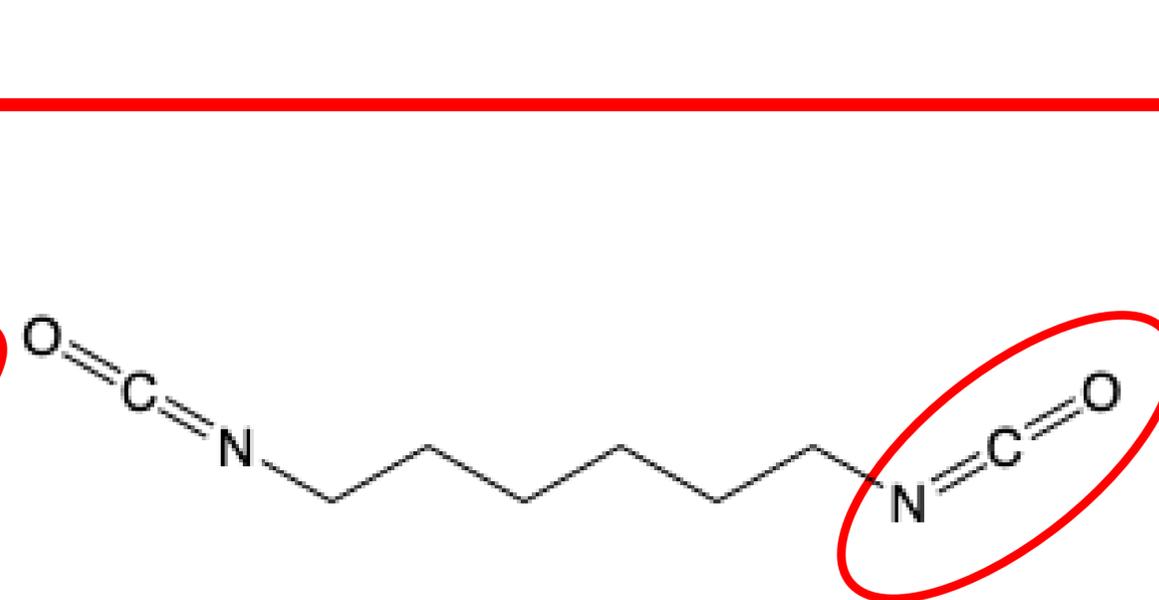
Diisocyanate de toluène (2,4-TDI)



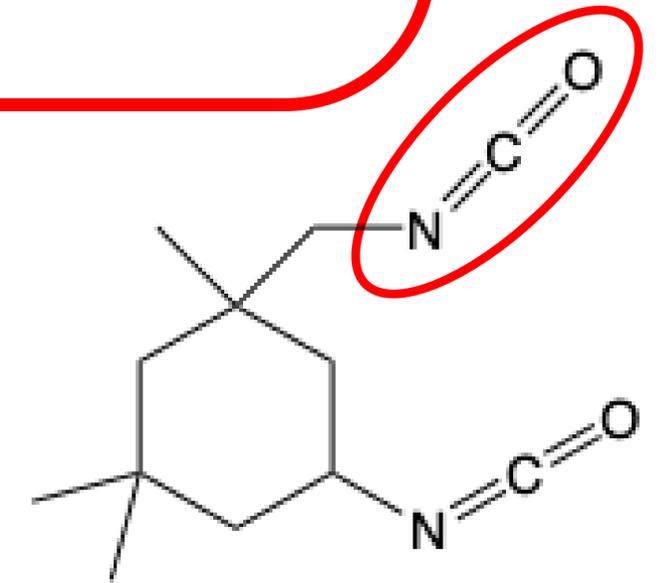
Diisocyanate de toluène (2,6-TDI)



Diisocyanate de diphenylméthane (4,4-MDI)



Diisocyanate d'hexaméthylène (HDI)



Diisocyanate d'isphorone (IPDI)

Introduction et mise en contexte

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)

Introduction et mise en contexte

Occurrence et effets à la santé des isocyanates

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 :

- Irritant et sensibilisant respiratoire;
- Asthme professionnel;
- Cancérogène démontré chez l'animal, mais inconnu chez l'humain (2,4-TDI);

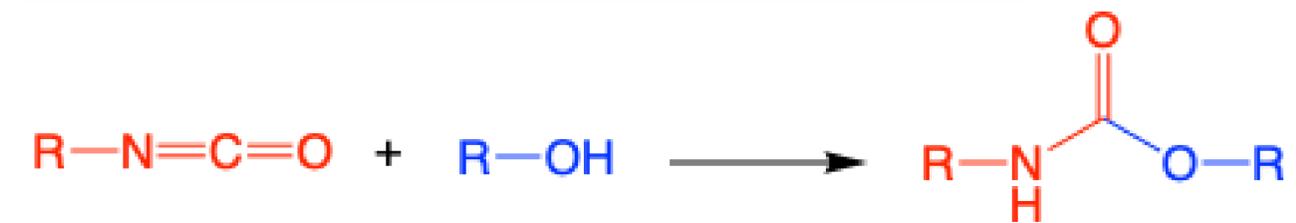


Introduction et mise en contexte

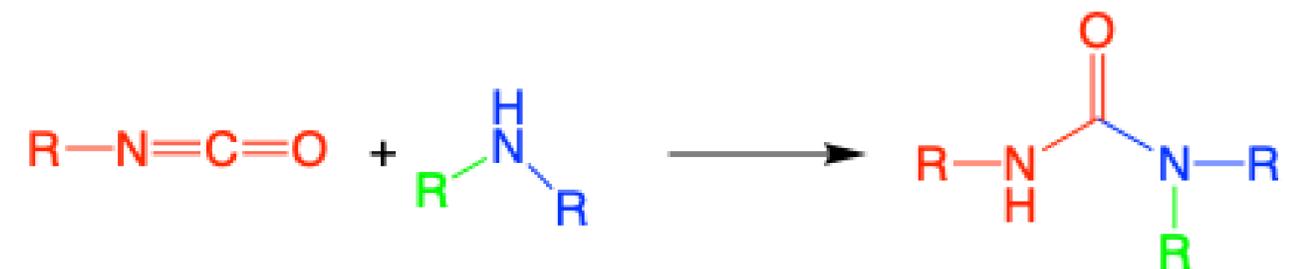
Réactivité importante des isocyanates

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

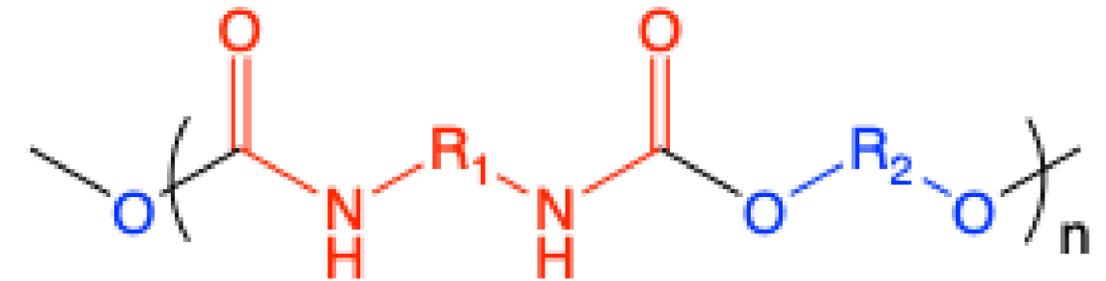
1) Isocyanate + alcool = Uréthane



2) Isocyanate + amine = Urée



3) Isocyanate + eau = amine + dioxyde de carbone



Polyuréthane

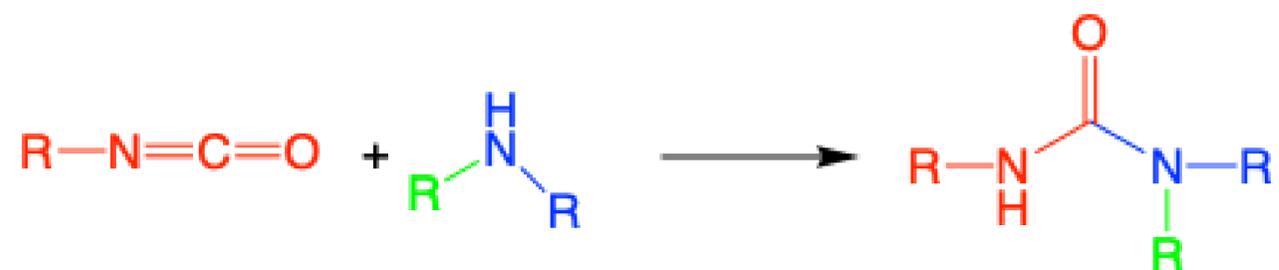
Introduction et mise en contexte

Les défis de la métrologie des isocyanates dans l'air

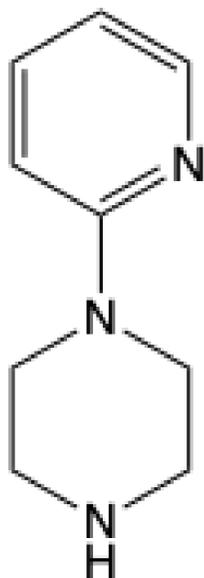
Isocyanates instables

Doivent être stabilisés

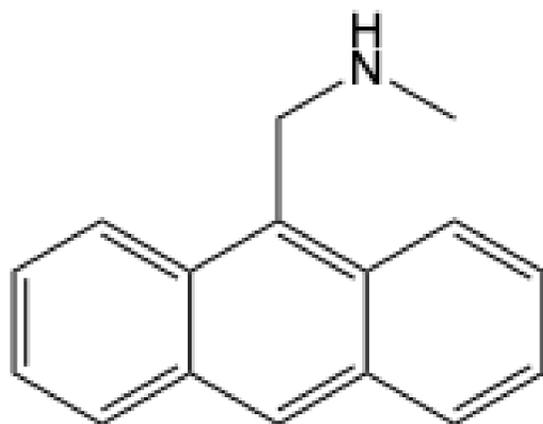
Utilisation d'amine secondaire pour dérivation



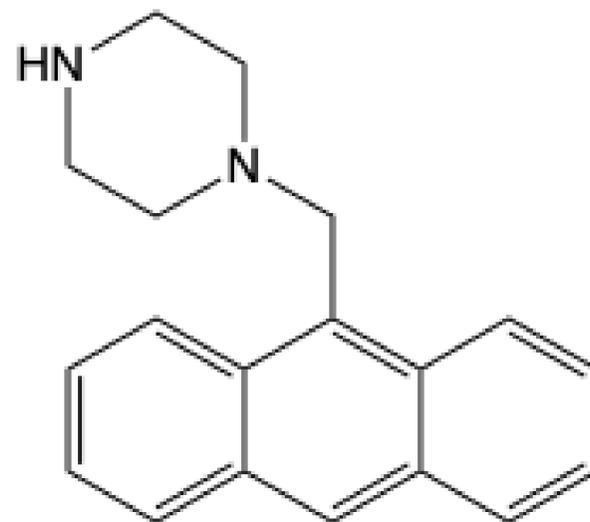
Voici quelques exemples d'amines utilisées:



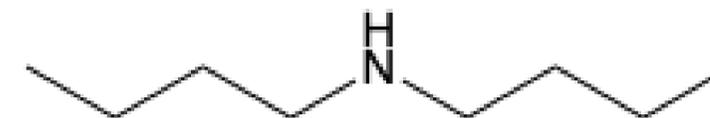
1-(2-pyridyl)pipérazine
(1-2PP)



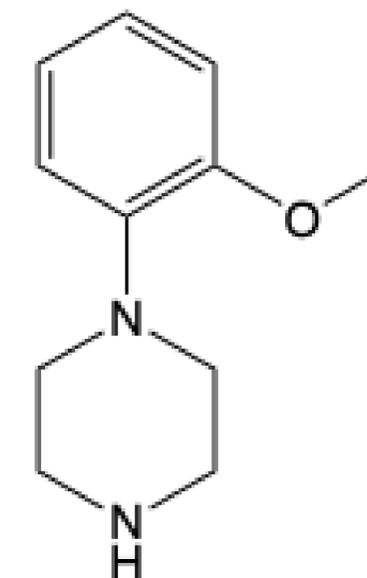
9-(N-méthylaminométhyl)
anthracène (MAMA)



1-(9-anthracèneméthyl)
pipérazine (MAP)



Dibutylamine (DBA)



1-(2-méthoxyphényl)
pipérazine (1,2-MP)

Introduction et mise en contexte

Les valeurs d'exposition admissibles (VEA) du TDI

Avant 2024

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

Notation : EM

Depuis 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

Décret 280-2024

Abaissement de VEA et ajout de la notation IFV

IFV = la fraction inhalable des particules et la fraction vapeur.
EM = une substance dont l'exposition doit être réduite au minimum

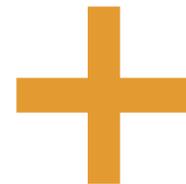
VEMP = Valeur d'exposition moyenne pondérée
VECD = Valeur d'exposition courte durée (15 min)

Introduction et mise en contexte

Définition de la notation IFV

IFV : Inhalable fraction and vapor (ACGIH)

La fraction inhalable des particules et la fraction vapeur

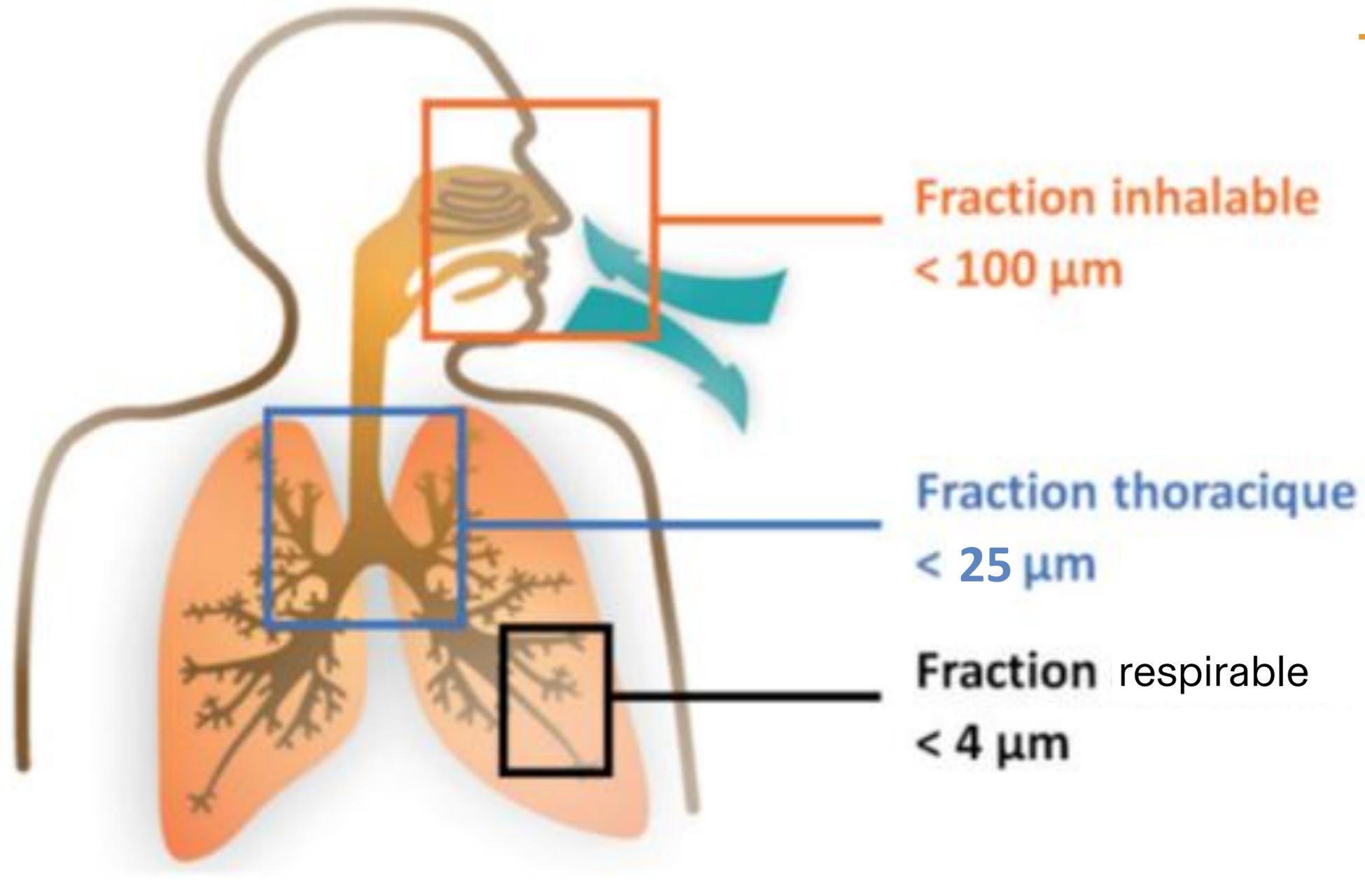


Aérosols de **fraction inhalable**

L'échantillonnage doit prendre en compte les deux états physiques

Introduction et mise en contexte

Représentation de la fraction inhalable



Fraction inhalable :
L'ensemble des particules pouvant pénétrer dans le système respiratoire

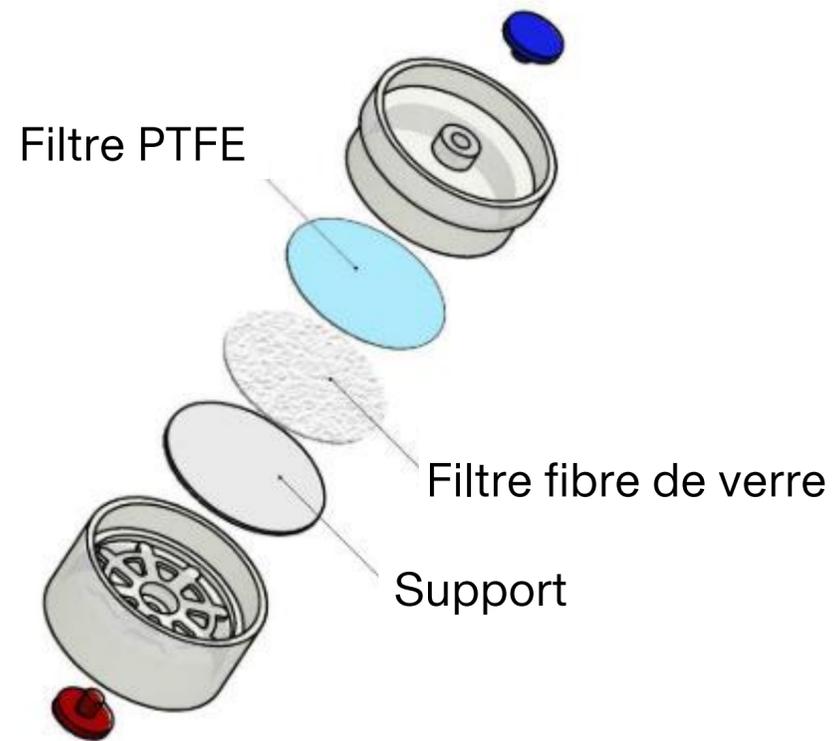
Introduction et mise en contexte

Constats et améliorations proposées

Problématique : Méthode non conforme aux nouvelles normes

Ancienne valeur exposition admissible

Particule totale (Pt) n'est pas adapté à prélever la fraction inhalable



Cassette échantillonnage
ISO-CHEK 37mm

Nouvelle Valeur exposition admissible

Apte à prélever la fraction inhalable



Échantillonneur IOM
réutilisable



Cassette IOM en acier
inoxydable

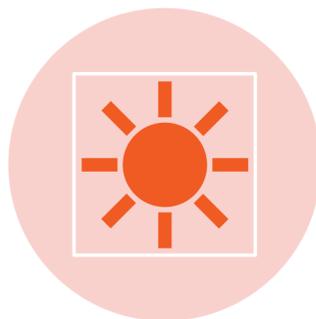


Filtres 25 mm en fibres de
verre imprégné de MOPIP

But et objectifs du projet

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

Objectifs :



1. Développement analytique par LC-UV-MS



2. Caractérisation du dispositif de prélèvement



3. Comparaison en génération d'atmosphère de TDI

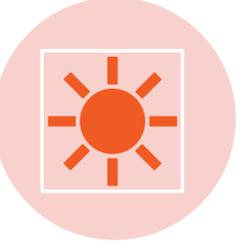


4. Application et comparaison en milieu de travail

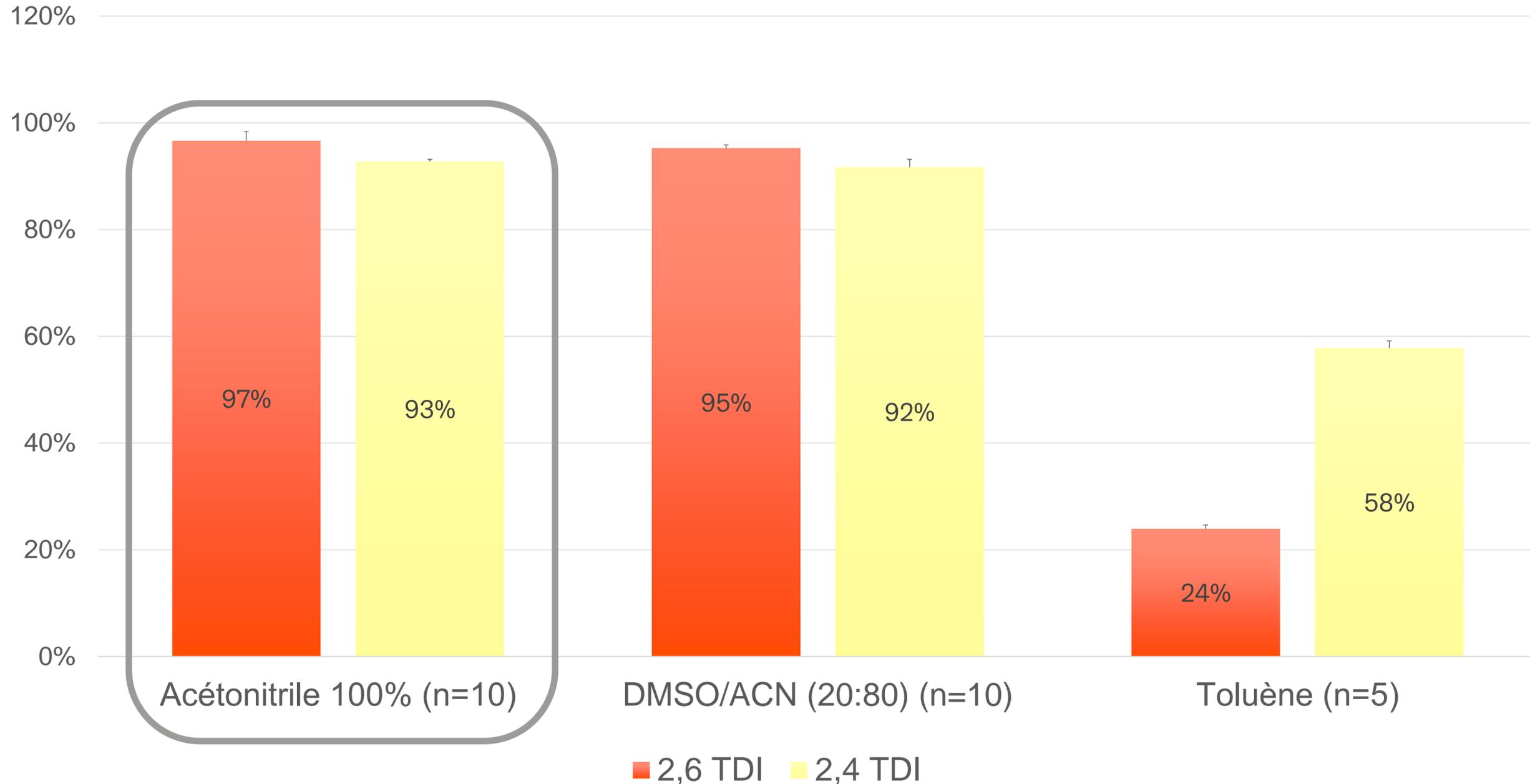
Résultats et discussions

Objectif 1 : Développement analytique

Optimisation du solvant d'extraction



Récupération du TDI
(%)

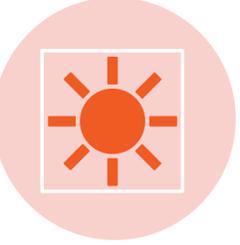


Observations:

- Dérivé peu soluble dans le toluène.
- Le DMSO est à éviter pour des questions de santé et sécurité.

Objectif 1 : Développement analytique

Résultats de validation analytique



Paramètres	IOM IFV	
	2,6-TDI	2,4-TDI
Limite de détection de la méthode (LDM)	3 ng	5,3 ng
Limite de quantification de la méthode (LQM)	10 ng	18 ng
Valeur minimum rapporté (VMR)	85 ng	85 ng
Domaine linéarité	85-3500 ng	85-3500 ng
Précision intra-jour	2,8 %	5,5 %
Précision inter-jour	4,1 %	4,7 %
Exactitude	-8,4 %	-6,2 %



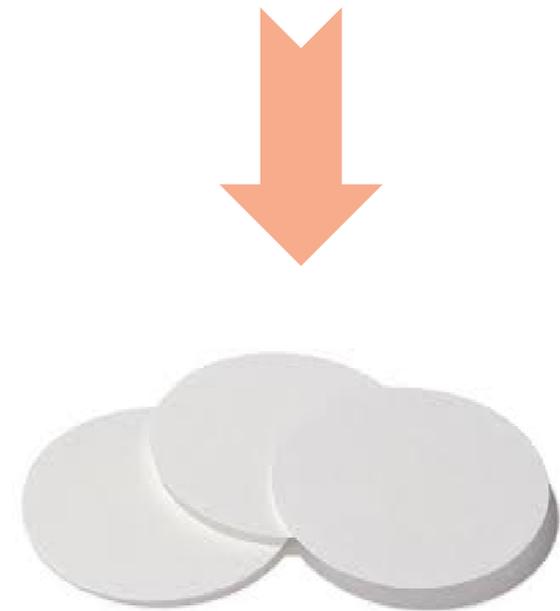
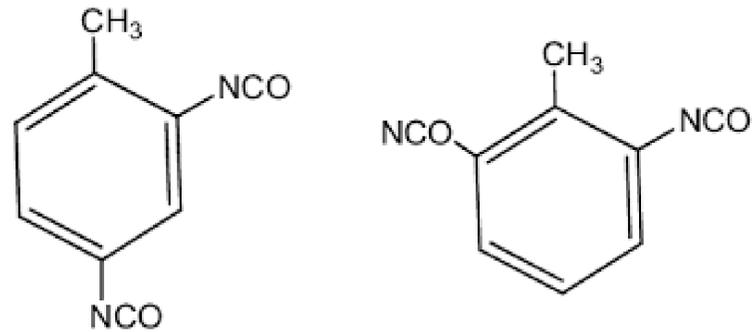
UPLC-UV-MS de Waters
QDA quadripôle simple

Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Évaluation de la stabilité du TDI sur un filtre imprégné



Objectif : Déterminer si le TDI reste stable une fois déposé sur le filtre.



Filtre imprégné de 1,2-MP

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)

Observations :

TDI stable 1 semaine à température pièce

2 semaines au réfrigérateur

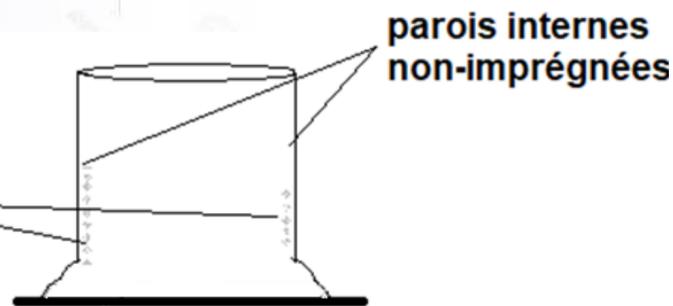
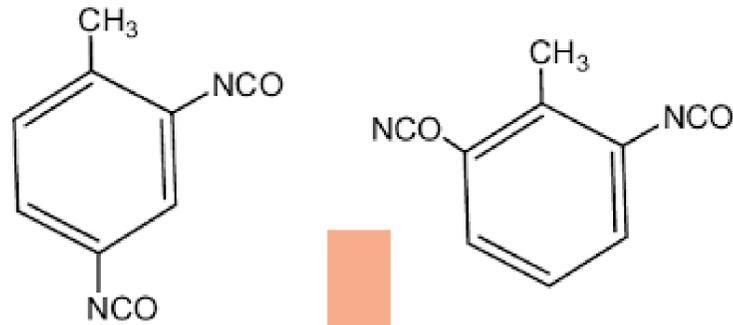


Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Évaluation de la stabilité du TDI sur les parois du IOM



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



15 Minutes (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)

Extraction du filtre-cassette

Observation :

TDI stable 2 semaines à température pièce et réfrigérateur

Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

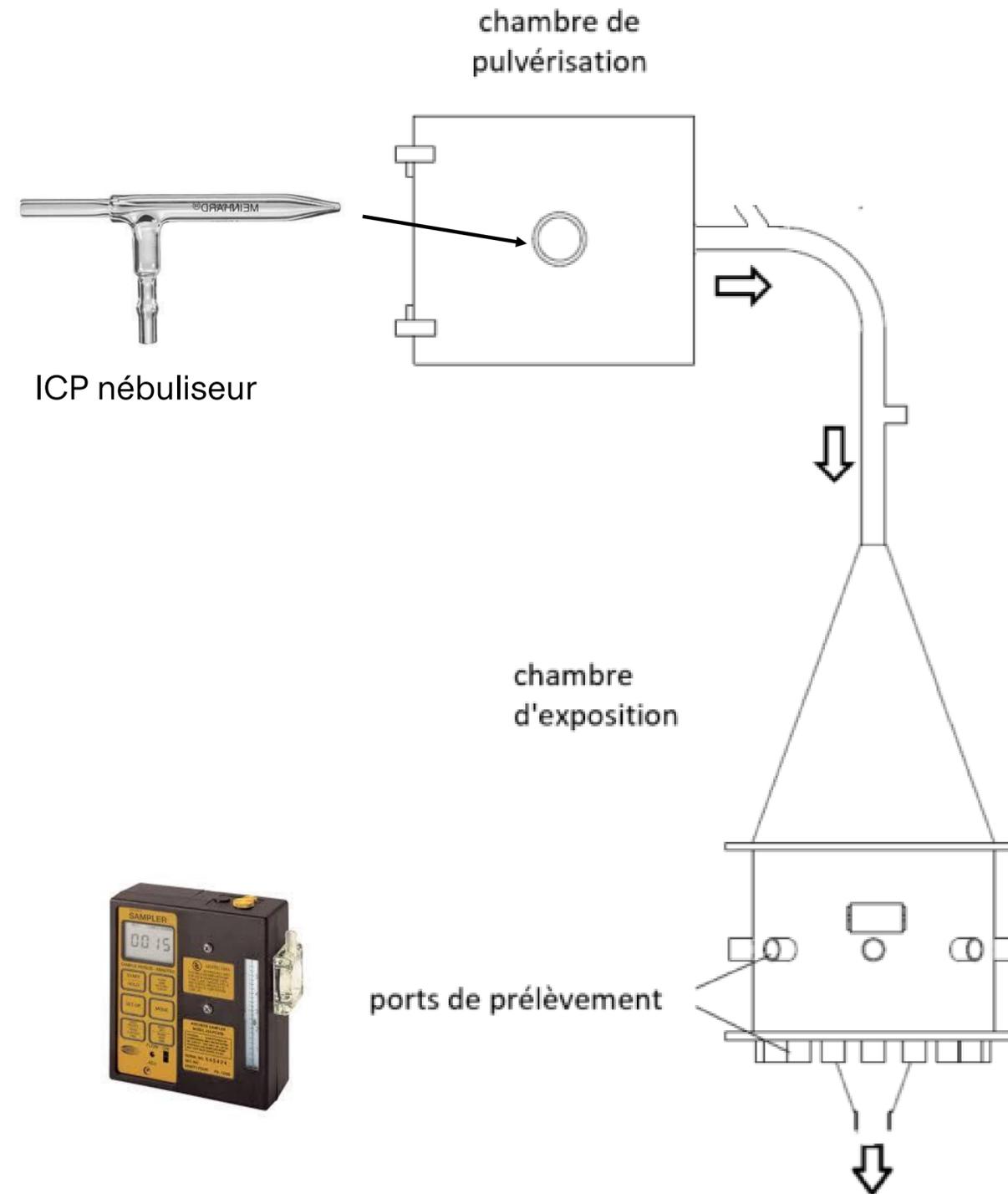
Utilisation d'un système de génération d'atmosphère



Mode de génération:

Nébulisation d'une solution de TDI dans l'hexane

Système validé pour le HDI (voir *H. Ahientio et al., Environ Sci Process Impacts, 2025*)

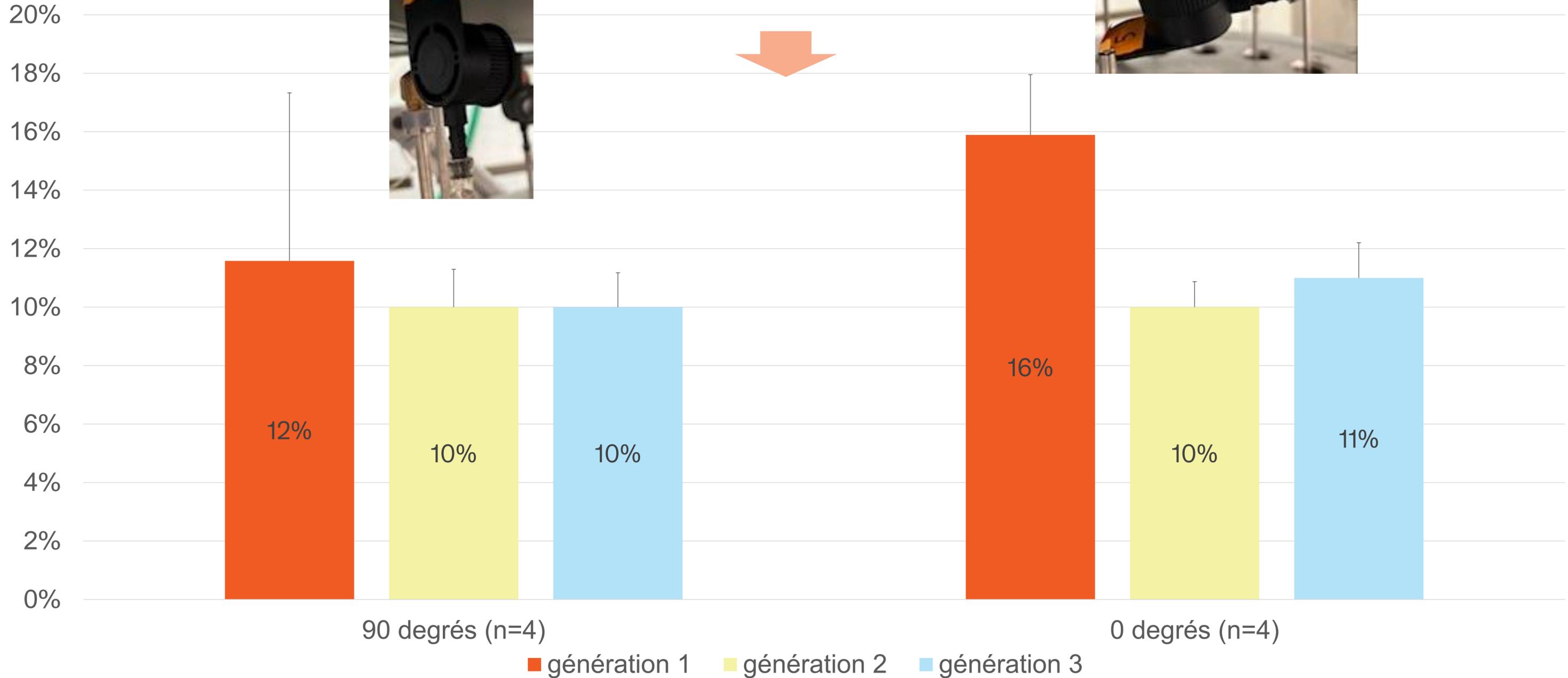


Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Évaluation du TDI déposé sur les parois du IOM



%TDI sur les parois



Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Évaluation de la durée d'échantillonnage recommandée

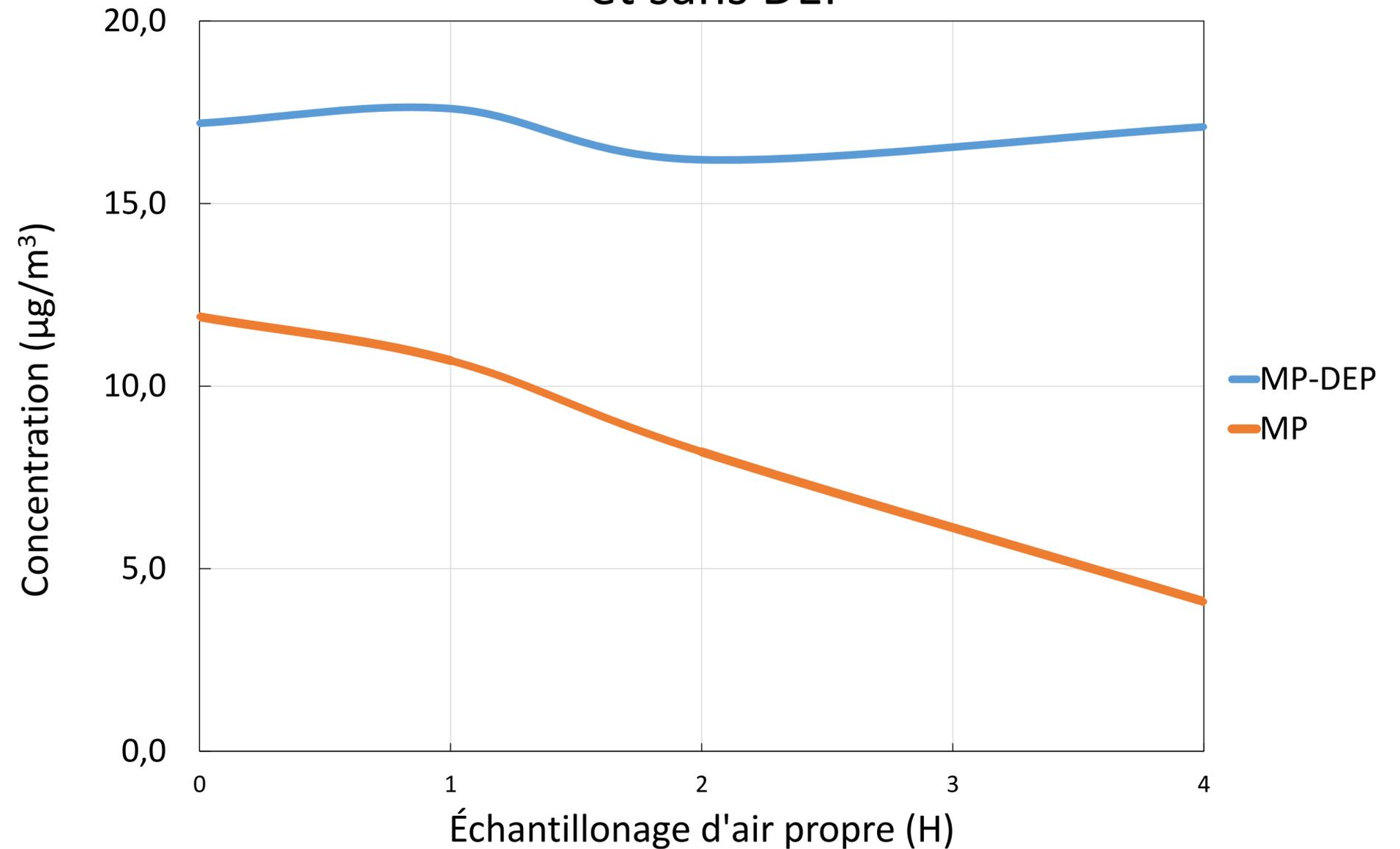


- Effet de perte lors de passage d'air propre sur filtre de 1,2-MP ou lors de période d'échantillonnage supérieure à 15 min
- Génération de 15 min
- Passage d'air propre, durée variable

Solution: Ajout d'un co-solvant, diéthyl phtalate

Aide à la solubilisation du TDI sur le filtre et à conserver le filtre humide

Comparaison passage d'air propre sur filtre avec et sans DEP



Objectif 3 : Comparaison en génération

Méthodes évaluées



Méthode	Échantillonnage	Débit	Réactif	Principe
IOM-IFV	Fibre de verre imprégné 25mm	2 L/min	1-(2-Methoxyphenyl)piperazine (MOPIP)	LC-MS
OSHA 5002	Fibre de verre imprégné 37mm	1 L/min	1-(2-Pyridyl)piperazine (1,2-pp)	LC-FI
ISO 17734 (ASSET)	Dénudeur + filtre imprégné	0,2 L/min	Dibutylamine (DBA)	LC-MS



IOM-IFV



OSHA 5002



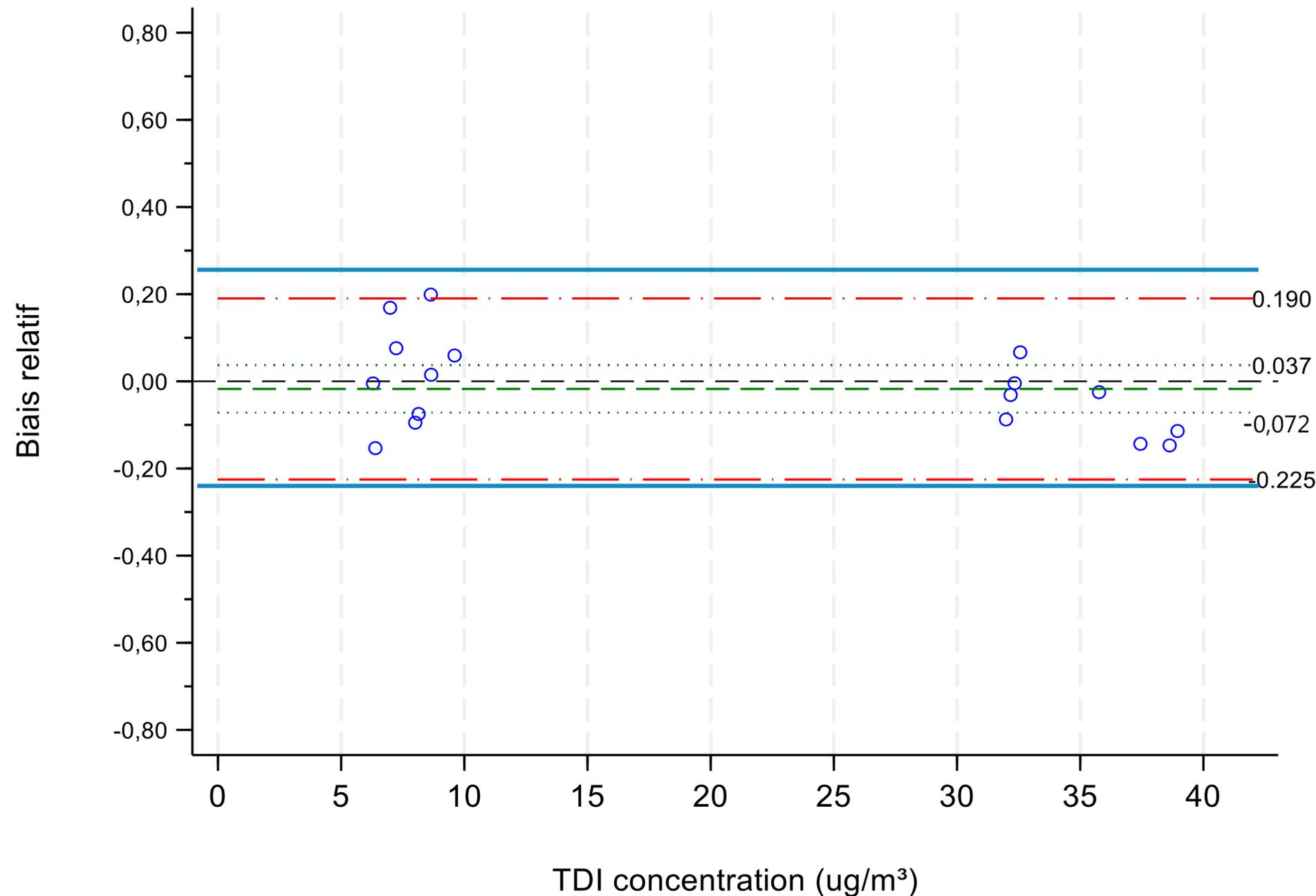
ISO-17734

Objectif 3 : Comparaison en génération

Résultats B&A de comparaison OSHA 5002 vs IOM-IFV



OSHA vs IOM (n = 17)



Légende :

- : Biais moyen
- ... : Intervalle de confiance du biais moyen
- . - : Limite de concordance ($\pm 2s$)
- : Critère de concordance ($\pm 25\%$)

Conclusion :

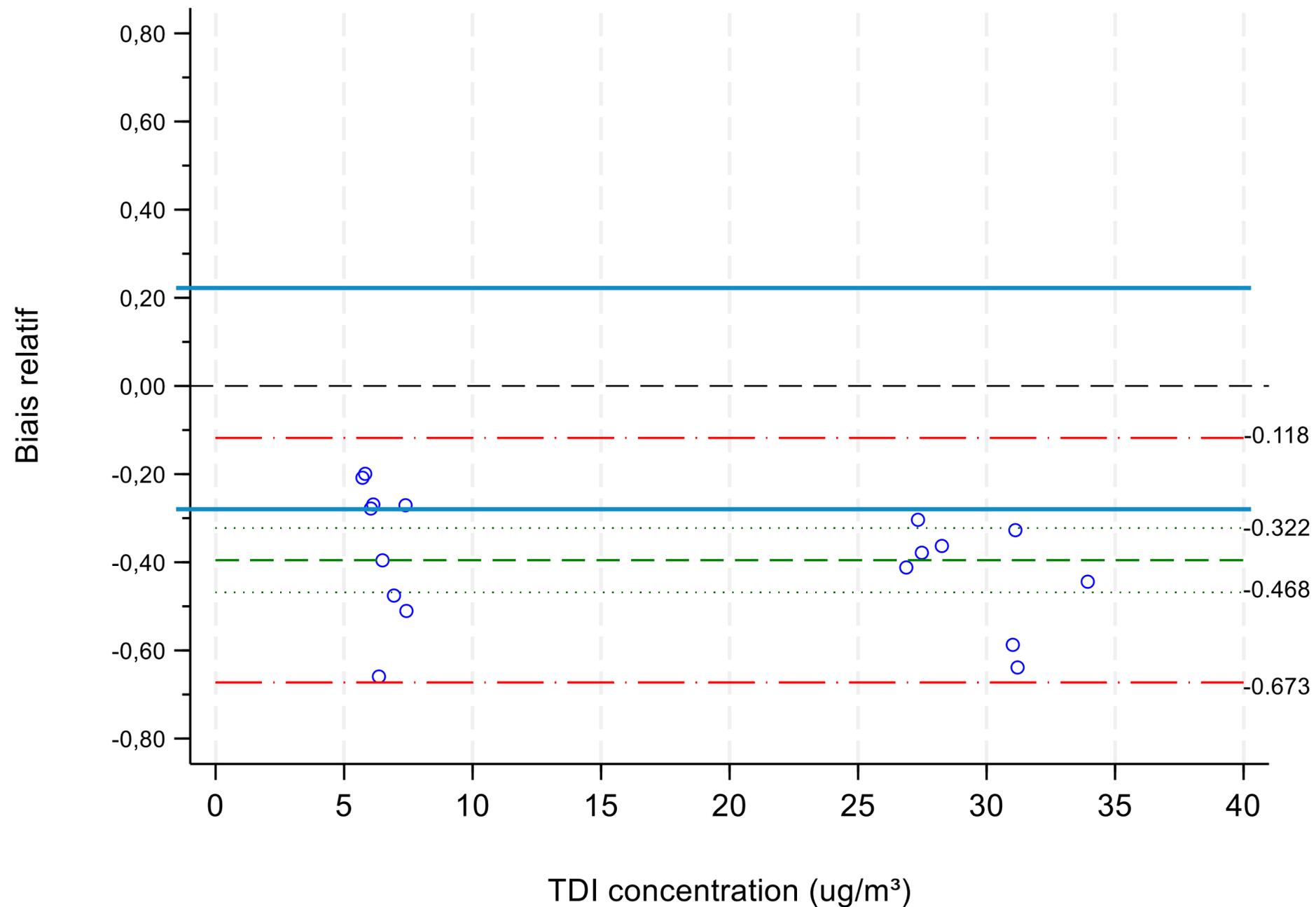
Différence non significative et conforme au critère de concordance.

Objectif 3 : Comparaison en génération

Résultats B&A de comparaison ASSET vs IOM-IFV



Asset vs IOM (n = 17)



Légende :

— : Biais moyen

⋯ : Intervalle de confiance du biais moyen

- · - : Limite de concordance ($\pm 2s$)

— : Critère de concordance ($\pm 25\%$)

Conclusion :

Différence significative et non-conforme au critère de concordance.

Objectif 4 : Comparaison sur le terrain

Milieu de travail visité



Usine de fabrication de pièces de polyuréthane

- Échantillonnage simultané des 3 méthodes (OSHA 5002, IOM-IFV et ASSET 17734) avec différentes durées d'échantillonnage;
- Échantillonnage sur deux jours différents;
- Échantillonnage en poste fixe seulement.

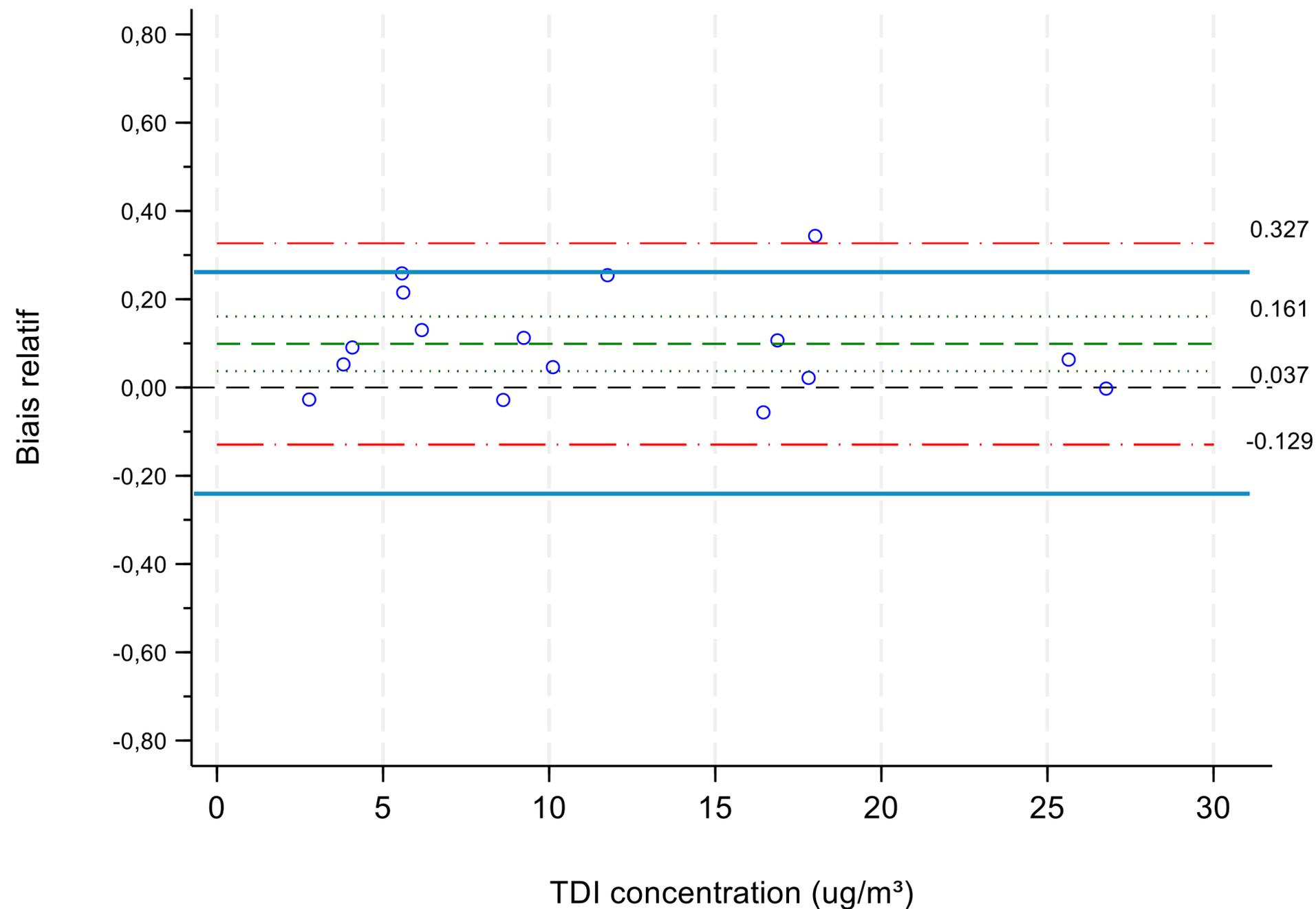


Objectif 4 : Comparaison sur le terrain

Résultats B&A de comparaison OSHA 5002 vs IOM-IFV



OSHA vs IOM (n = 16)



Légende :

— : Biais moyen

⋯ : Intervalle de confiance du biais moyen

- · - : Limite de concordance ($\pm 2s$)

— : Critère de concordance ($\pm 25\%$)

Conclusion :

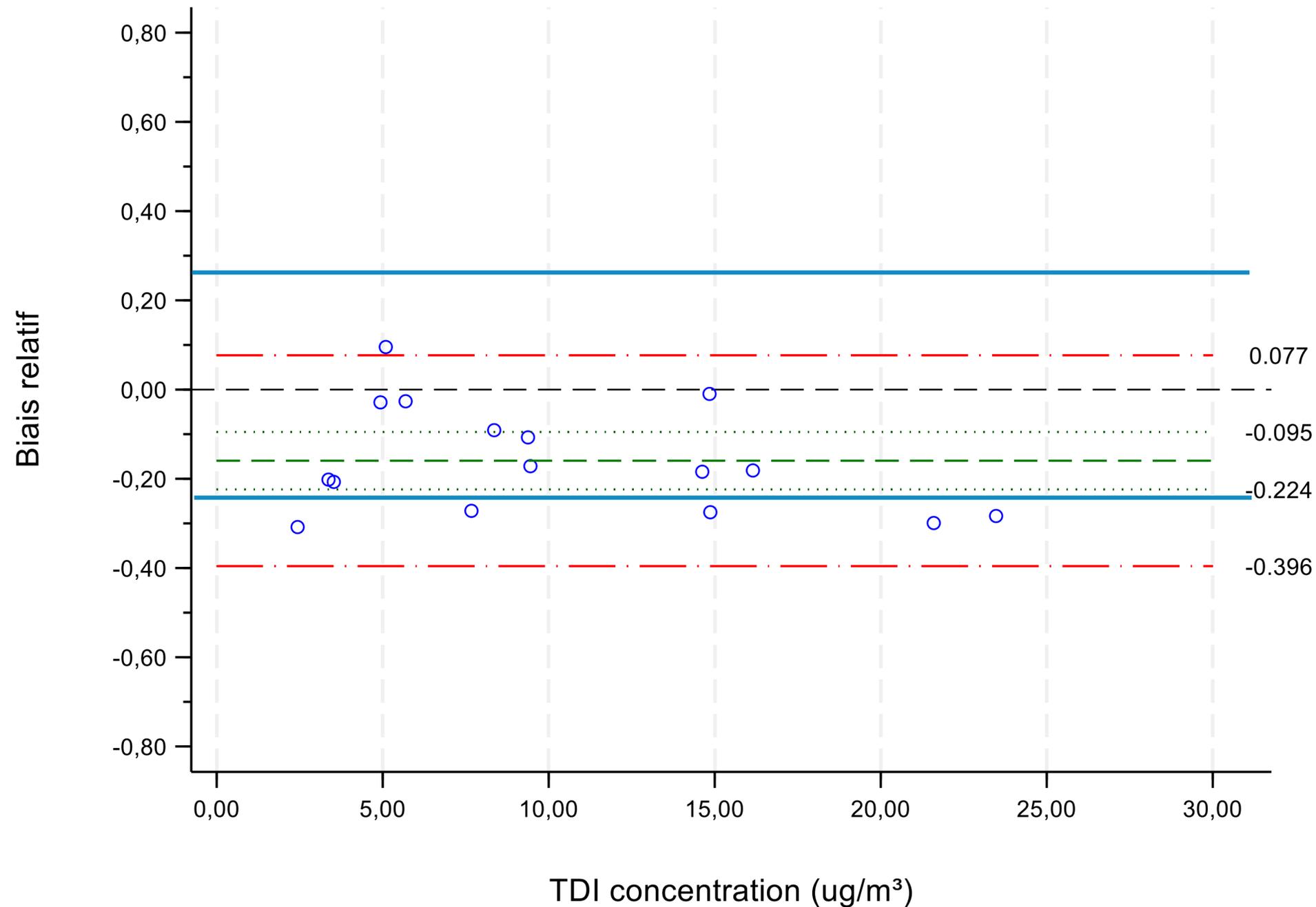
Différence significative et non-conforme au critère de concordance.

Objectif 4 : Comparaison sur le terrain

Résultats B&A de comparaison ASSET vs IOM-IFV



IOM vs Asset (n = 16)



Légende :

- : Biais moyen
- ⋯ : Intervalle de confiance du biais moyen
- · - : Limite de concordance ($\pm 2s$)
- : Critère de concordance ($\pm 25\%$)

Conclusion :

Différence significative et non-conforme au critère de concordance.

Objectif 3 et 4 : Étude compararative

Observations et discussions



- En génération d'atmosphère, les méthodes OSHA 5002 et IOM-IFV se comportent de manière équivalente;
- En génération d'atmosphère, la méthode ASSET ISO 17734 se comporte de manière singulière et sous-estime les concentrations dans l'air.
- Sur le terrain, les 3 méthodes se comportent différemment. Les concentrations les plus élevées sont observées avec la méthode OSHA 5002 et les plus faibles avec la méthode ASSET 17734.

Objectif 3 et 4 : Étude comparative

Observations et discussions



- ❑ Les différences observées sur le terrain peuvent être attribués à une variabilité plus grande du TDI et d'autres produits utilisés (particules, polymères, polyols, etc.) dans l'air du milieu de travail.
- ❑ Les différences observées peuvent être attribuables au principe analytique utilisé et la spécificité de celui-ci. Les méthodes IOM-IFV et ASSET ISO 17734 utilisent la détection MS qui est considérée plus spécifique, mais qui peut être affectée par la suppression ionique.

Conclusions du projet

- Le projet a permis le développement et la validation analytique pour une nouvelle méthode répondant à la VEA du TDI;
- Le projet a permis la création d'un nouveau matériel d'échantillonnage ainsi que sa caractérisation afin de documenter les limitations et le domaine d'applicabilité;
- Le projet a permis d'établir l'applicabilité en atmosphère contrôlée et sur le terrain de la méthode développée vis-à-vis deux méthodes dites de référence (OSHA 5002 et ASSET ISO 17734).
- Les performances de la méthode jusqu'à présent sont jugées satisfaisantes et seront documentées par davantage de sorties terrain.

Perspectives



- Documenter davantage l'applicabilité de la méthode lors de d'autres terrains pour divers procédés qui utilisent le TDI;
- Mettre en service la méthode développée et l'offrir à la clientèle;
- Publier les résultats obtenus par le biais d'articles scientifiques;
- Étudier davantage le biais obtenu avec la méthode ASSET ISO 17734;
- Évaluer l'applicabilité pour d'ajouter d'autres isocyanates (HDI, IPDI et MDI) pour la méthode développée.

Remerciements



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

**Charles Larocque
Jacques Lesage
Sylvain Canesi**

WorkSafeBC

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

Questions

