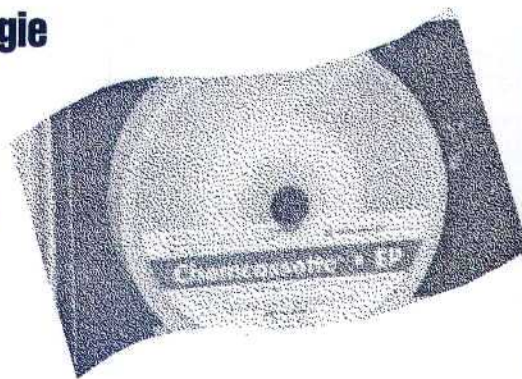


**Développement d'une méthodologie
d'évaluation d'appareils
à lecture directe
pour la détermination
de prépolymères d'isocyanates
sous forme aérosol**



**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

Jacques Lesage
Julie Paradis
Stephan Obarewicz
Claude Ostiguy
Huu Van Tra

Juin 2001

R-274

RAPPORT



La recherche, pour mieux comprendre

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

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

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

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

ATTENTION

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

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec

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

**Développement d'une méthodologie
d'évaluation d'appareils
à lecture directe
pour la détermination
de prépolymères d'isocyanates
sous forme aérosol**

Jacques Lesage, Julie Paradis, Stephan Obarewicz et Claude Ostiguy
Programme hygiène et toxicologie, IRSST

Huu Van Tra
Université du Québec à Montréal

**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

RAPPORT

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



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

SOMMAIRE

Cette étude porte sur le développement de protocoles pour l’évaluation des appareils à lecture directe (ALD) visant la détermination des expositions professionnelles aux monomères et aux oligomères d’isocyanates contenus dans les bases commerciales couramment utilisées en entreprises. En partant de différentes bases commerciales de prépolymères de diisocyanate de diphenylméthane (PMDI), les produits sont générés en laboratoire dans une chambre permettant de les nébuliser en aérosol liquide sous une atmosphère contrôlée. Un échantillonnage en parallèle des ALD avec deux méthodes de laboratoire validées est effectué afin d’évaluer la performance et la limitation de ces appareils.

Les protocoles développés ont permis de constater que l’étalonnage commercial de quatre des cinq appareils évalués est inadéquat pour le dosage des PMDI dans les conditions utilisées. Ce problème entraîne une évaluation inexacte des isocyanates dans l’air avec des lectures qui se situent à l’intérieur d’une plage variant de la moitié à dix fois la véritable valeur selon l’ALD utilisé.

À partir des protocoles développés dans cette étude, de nouvelles courbes d’étalonnage pour le dosage de cinq différentes bases de PMDI ont été produites pour des concentrations de 0 à 40 ppb (0 à 460 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Celles-ci ne sont applicables que pour les conditions générées, mais confirment que la plupart des appareils peuvent être utilisés, avec un étalonnage adéquat, pour le dosage des PMDI. La réponse d’un même ALD aux différentes bases de PMDI est légèrement différente pour une même distribution granulométrique d’aérosol (MMAD 3,0 μm). Cette différence ne peut être attribuée aux proportions de monomère et d’oligomères des bases de PMDI. Les différents lots de papiers utilisés pour l’IsoLogger n’affectent pas sa lecture, ce qui n’est pas le cas pour la plupart des appareils de la compagnie GMD Systems. Il a été démontré qu’une humidité supérieure à 60% a un effet limitatif sur l’utilisation de la plupart des appareils étudiés.

Les limitations des ALD, notamment reliées à leur étalonnage souvent inadéquat par les manufacturiers, au taux d’humidité et aux formes d’isocyanates présentes dans l’environnement, font en sorte qu’ils doivent être utilisés avec prudence puisque plusieurs facteurs peuvent en affecter la lecture. Une connaissance préalable des environnements du milieu de travail et un étalonnage adéquat de l’appareil sont requis pour une utilisation optimale en entreprise. Il faut également tenir compte que les ALD répondent à l’ensemble des formes monomère et oligomères alors que la norme québécoise ne régleme que les monomères. Cependant, malgré les lacunes rencontrées à l’utilisation de ces instruments, il en reste que ceux-ci peuvent s’avérer très utiles pour suivre qualitativement l’évolution des concentrations comme par exemple lors de modifications au procédé industriel, de déversements ou de fuites soudaines.

MOTS CLÉS : aérosols, appareils à lecture directe, génération, isocyanates, étalonnage, évaluation, MDI, PMDI, prépolymères

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE	I
TABLE DES MATIÈRES	II
INTRODUCTION	1
OBJECTIFS DE RECHERCHE	2
MÉTHODES	3
1.1. FONCTIONNEMENT DES APPAREILS À LECTURE DIRECTE.	3
1.1.1 <i>Fonctionnement de la chambre de génération d'atmosphère.</i>	3
1.1.2 <i>Validation des méthodes de laboratoire IRSST et ICI</i>	4
1.2. ÉVALUATION DES APPAREILS À LECTURE DIRECTE (ALD)	4
1.2.1 <i>Élaboration de courbes d'étalonnage pour la détermination des bases commerciales de (PMDI) sous forme aérosol.</i>	4
1.2.2 <i>Étude de la capacité de chaque ALD à évaluer diverses bases commerciales de PMDI</i>	5
1.2.3 <i>Influence du lot de papier-test sur la réponse des ALD envers la base commerciale de PMDI RUBINATE 1840.</i>	5
1.2.4 <i>Effet de l'humidité sur la lecture des ALD</i>	6
RÉSULTATS ET DISCUSSION	7
1.3. ÉLABORATION DE COURBES D'ÉTALONNAGE POUR LA DÉTERMINATION DES BASES COMMERCIALES DE (PMDI) SOUS FORME AÉROSOL	7
1.3.1 <i>Courbes d'étalonnage pour PMDI MONDUR 541</i>	7
1.3.2 <i>Courbes d'étalonnage pour MONDUR MR-200</i>	8
1.3.3 <i>Récapitulatif des essais</i>	10
1.4. ÉTUDE DE LA CAPACITÉ DE CHAQUE ALD À ÉVALUER DIVERSES BASES COMMERCIALES DE PMDI	11
1.4.1 <i>IsoLogger</i>	12
1.4.2 <i>Remote Intelligent Sensor (RIS) 712</i>	13
1.4.3 <i>AutoStep (AS)</i>	14
1.4.4 <i>AutoStep Plus (ASPG and ASPB)</i>	15
1.4.5 <i>SureSpot (SS)</i>	16
1.5. INFLUENCE DU LOT DE PAPIER-TEST SUR LA RÉPONSE DES ALD ENVERS LA BASE COMMERCIALE DE PMDI RUBINATE 1840	21
1.5.1 <i>Effet de l'humidité sur la lecture des ALD</i>	22
CONCLUSION	25
RÉFÉRENCES	26
ANNEXE 1: APPAREILS À LECTURE DIRECTE	28
ANNEXE 2: SYSTÈME DE GÉNÉRATION	35
ANNEXE 3: VALIDATION DES MÉTHODES DE LABORATOIRE	38

INTRODUCTION

Les appareils à lecture directe (ALD) permettent l'évaluation en temps réel de substances toxiques présentes dans l'air des milieux de travail. Par exemple, ils permettent l'évaluation rapide du monoxyde de carbone qui est aéroporté lors de l'utilisation ou de la production de ce produit dans les procédés industriels. L'utilité la plus importante des ALD réside dans le fait qu'ils permettent de faire une évaluation en temps réel des substances dans l'air, de mesurer les concentrations ambiantes, de détecter une augmentation subite de la concentration, d'identifier les sources d'émission et de réagir rapidement en situation d'urgence.¹⁻⁴ Les ALD permettent aussi de minimiser les coûts reliés à une analyse. Pour toutes ces raisons, les ALD présentent des avantages dans plusieurs situations comparativement aux analyses de laboratoire qui sont plus coûteuses et demandent un délai de quelques jours pour la production d'un résultat. La fiabilité des ALD pour la détermination des concentrations d'isocyanates dans l'air est par contre peu documentée.

Cependant, il est rapporté dans la littérature que la détermination quantitative des isocyanates à l'aide d'ALD est compliquée¹⁻⁴. Cette complexité est reliée aux multiples formes chimiques (HDI, TDI, IPDI, MDI, pouvant se retrouver sous forme monomère ou oligomères) et physiques (vapeur, aérosol) des isocyanates qui sont recensées lors de l'utilisation de bases commerciales en milieu industriel. D'autres facteurs peuvent aussi contribuer à l'inexactitude des ALD, soit l'humidité, le type de papier-test utilisé par ces appareils et les propriétés macroscopiques des bases (viscosité, diamètre aérodynamique des aérosols)^{3-5,6-9}. De plus, les ALD sont étalonnés chez le fabricant en utilisant les monomères d'isocyanates recondensés de très faible granulométrie, alors que dans de nombreuses situations d'utilisation industrielle, il est plus probable de retrouver dans l'air des mélanges de monomères et d'oligomères dans un équilibre de phases vapeur et aérosol de granulométrie souvent plus grande que celle utilisée pour l'étalonnage.

À cause de la volatilité de la plupart des diisocyanates et des normes d'exposition ciblant les monomères, seulement les nouvelles bases industrielles d'isocyanates contiennent de moins en moins de monomères au profit de leurs prépolymères. Selon le procédé industriel, ces oligomères peuvent se retrouver dans l'air sous forme de vapeurs et d'aérosols à des granulométries où ils sont respirables par les travailleurs. Il est donc important de documenter la fiabilité de l'utilisation des ALD pour le dosage des isocyanates totaux dans l'air.

OBJECTIFS DE RECHERCHE

L'importance d'une évaluation en continu des concentrations d'isocyanates dans l'environnement de travail fait en sorte que les ALD sont souvent utilisés sans connaissance de leurs limitations. Il est donc important de développer les outils nécessaires à l'évaluation de ces appareils afin que les utilisateurs puissent bien connaître les portées et les limites des ALD.

L'objectif principal du projet est de développer une méthodologie d'évaluation en laboratoire des ALD pour la détermination de prépolymères d'isocyanates sous forme aérosols. Les méthodologies seront développées en utilisant des bases commerciales de prépolymères de diisocyanate de diphenylméthane (PMDI) et ces méthodes d'évaluation pourront éventuellement être appliquées à d'autres prépolymères d'isocyanates et à d'autres ALD.

Les objectifs secondaires de cette recherche sont les suivants :

- Évaluer la réponse des ALD pour différentes concentrations de PMDI.
- Produire les courbes d'étalonnage de chaque ALD pour la détermination de la concentration de PMDI sous forme aérosol.
- Évaluer la capacité de chaque ALD à doser différentes bases de PMDI, dont certaines contiennent des proportions différentes de MDI monomère et oligomère.
- Étudier l'effet de différents lots de papier-test imprégné sur la lecture des ALD.
- Documenter l'effet de l'humidité sur la réponse des ALD.

Cette étude permettra donc de fournir un aperçu des portées et des limitations des ALD à partir d'essais en atmosphère contrôlée en laboratoire, en plus de fournir un protocole d'évaluation. Le comportement général des différents ALD étant connu, il sera plus facile pour les utilisateurs de juger de la fiabilité de la réponse obtenue.

METHODES

1.1. Fonctionnement des appareils à lecture directe.

Le principe de fonctionnement des ALD est le même pour tous les modèles utilisés. Un volume d'air est aspiré par une pompe à travers un ruban de papier-test imprégné d'un réactif. Ce dernier réagit à la présence d'un produit spécifique (dans ce cas la fonction isocyanate NCO) en développant une coloration dont l'intensité est proportionnelle à la concentration.

La lecture de la coloration est effectuée soit par un système optique qui envoie un faisceau lumineux d'une longueur d'onde déterminée sur la tache formée et mesure l'intensité de la lumière réfléchie^{10,11} ou soit par l'utilisateur si ce dernier utilise l'ALD *SureSpot*. Pour les ALD utilisant le système optique, la différence entre l'intensité réfléchie avant et après la formation de la coloration est reliée, par un étalonnage interne, à une concentration. Cette dernière est affichée par l'appareil. L'étalonnage interne, soit la relation entre l'intensité de la coloration et la concentration déterminée par une méthode de laboratoire indirecte, est produite par le fabricant. Les spécifications particulières à chacun des ALD utilisés sont précisées en annexe 1. Les appareils utilisés dans cette étude sont : l'IsoLogger, le Remote l'Intelligent Sensor (RIS) 712, l'AutoStep (AS), l'AutoStep Plus Green(ASPG) , l'AutoStep Plus Blue (ASPB) et *SureSpot* (SS).

1.1.1 Fonctionnement de la chambre de génération d'atmosphère.

Le système développé par l'IRSSST permet de générer des vapeurs ou des aérosols sous forme liquide en équilibre avec la phase vapeur¹². Deux systèmes de génération sont donc combinés dans ce montage. Pour la génération de bases de PMDI, c'est le générateur d'aérosol liquide qui est utilisé. La chambre a été adaptée de façon à ce que les ALD et les systèmes d'échantillonnage des méthodes de laboratoire y soient connectés simultanément. L'humidité relative est contrôlée précisément, sur une plage de 20% à 90% Hr, pour étudier l'influence de ce paramètre sur les réponses des divers ALD. Dans les conditions d'opération du système, les aérosols liquides de PMDI générés ont une distribution granulométrique d'aérosol (MMAD 3,0 µm). Le diagramme de fonctionnement de ce système est présenté à l'annexe 2.

1.1.2 Validation des méthodes de laboratoire IRSST et ICI

L'équivalence statistique des méthodes de laboratoire *IRSST* et *ICI* sert à déterminer la validité des concentrations évaluées. Selon le National Bureau of Standards¹³(NBS), la validation d'une méthode d'analyse peut être évaluée en utilisant deux méthodes dont l'exactitude n'est pas documentée. La méthodologie et les résultats sont présentés à l'annexe 3.

1.2. Évaluation des appareils à lecture directe (ALD)

Chaque ALD à évaluer est connecté à la chambre de génération simultanément et en parallèle avec les deux méthodes de laboratoire. L'échantillonnage n'est activé que lorsque la concentration dans la chambre de génération est constante. Chaque ALD a été évalué sur une période de 45 minutes permettant ainsi un prélèvement en triplicata avec les méthodes de laboratoire, sauf dans le cas de *SureSpot* qui nécessite un temps d'échantillonnage de deux minutes pour lequel chaque concentration n'a été évaluée qu'une seule fois avec les méthodes de laboratoire. Ainsi, les débits et les temps d'échantillonnage, la manipulation des papiers-test et des filtres en plus des limites d'opérations de chaque ALD ont respecté les spécifications de chaque manufacturier.

1.2.1 Élaboration de courbes d'étalonnage pour la détermination des bases commerciales de (PMDI) sous forme aérosol

Les bases commerciales suivantes ont été nébulisées dans la chambre-test pour étalonner les divers ALD qui furent l'objet de cette étude : *MONDUR 541(45:55)*, *MONDUR MR-200(25:75)*, *PAPI 27(45:55)*, *RUBINATE 1840(45:55)* et *MONDUR MRS-2(75:25)*. Les nombres entre parenthèses sont respectivement les proportions de monomère MDI par rapport aux oligomères tel que fournies par les producteurs de ces composés. L'ALD *IsoLogger* a été utilisé pour contrôler en temps réel la stabilité de la concentration en isocyanate dans la chambre de génération. Les aérosols ont été générés à humidité relative et température constantes (50-55%; 20-23°C). Tous les appareils ont été vérifiés avant le début de l'échantillonnage quant à leur débit de prélèvement et à la sensibilité de leur système de détection. Une même gamme de

concentration a été testée avec tous les ALD (sauf le *SureSpot*) en simultanément avec les méthodes de laboratoire. Les concentrations d'isocyanates générées couvrent la gamme de 0 à 40 ppb pour chaque base de PMDI. Cette partie du protocole permet de produire les données nécessaires pour la production des courbes d'étalonnage de chacun des ALD pour chaque base de PMDI.

La courbe d'étalonnage de l'ALD *SureSpot* a été produite autrement. Dans un premier temps, l'intensité de chaque couleur de la charte de couleur de référence a été évaluée avec un spectrophotomètre, duquel chaque intensité obtenue est reliée aux concentrations proposées par le manufacturier du *SureSpot*. Ensuite, la relation *couleur-concentration* qui en a résulté a été tracée pour déterminer l'allure de la courbe d'étalonnage fournie par le manufacturier.

1.2.2 Étude de la capacité de chaque ALD à évaluer diverses bases commerciales de PMDI

Les lectures de chaque ALD ont été produites pour cinq bases commerciales de PMDI. Cette expérience est effectuée pour déterminer la corrélation qu'un ALD peut donner lorsque celui-ci évalue des concentrations identiques de différentes bases de PMDI. La gamme de concentrations d'isocyanates nébulisés sous forme aérosols couvre de 0 à 40 ppb de PMDI, pour chacune des bases commerciales de PMDI. Le diamètre aérodynamique moyen des aérosols (MMAD) a été évalué à l'aide d'un impacteur à cascade et présente des résultats constants pour toutes les bases lors de la génération des aérosols, soit d'environ 3 µm. La température de la chambre de génération a été fixée à 20-23°C et l'humidité relative à 50-55%.

1.2.3 Influence du lot de papier-test sur la réponse des ALD envers la base commerciale de PMDI RUBINATE 1840

Différents lots de papier-test ont été utilisés pour déterminer la reproductibilité inter-lots lorsque les ALD quantifient le PMDI commercial RUBINATE 1840. Le PMDI a été nébulisé sous forme aérosol dans la chambre de génération. Les ALD et les deux méthodes de laboratoire sont échantillonnés en parallèle.

Avant chaque test, les débits d'échantillonnage des ALD sont calibrés et l'humidité relative dans la chambre de génération est maintenue à 50-55% et la température à 20-23°C.

1.2.4 Effet de l'humidité sur la lecture des ALD

La base commerciale RUBINATE 1840 a été nébulisée sous forme aérosol dans la chambre de génération où l'ALD *IsoLogger* a été utilisé pour y déterminer la stabilité de la concentration de PMDI aéroporté. La température de la chambre de génération est maintenue à 20-23°C. Les débits d'échantillonnage des ALD ont été calibrés avant chaque test et chacun fût évalué en simultané (triplicata) aux méthodes de laboratoire. Le taux d'humidité relative (HR) dans la chambre est varié de 25% à 90%, pour une concentration constante de PMDI de 0 ppb dans un premier temps et d'environ 18 ppb par la suite. Un échantillonnage en triplicata avec les méthodes de référence est fait pour chaque taux d'humidité (25%, 35%, 50%, 70% et 90%).

RESULTATS ET DISCUSSION

1.3. Élaboration de courbes d'étalonnage pour la détermination des bases commerciales de (PMDI) sous forme aérosol

Cette section de l'étude a permis de déterminer les tendances des ALD lorsque ceux-ci estiment la concentration d'isocyanates générés sous forme aérosol dans l'air avec les diverses bases commerciales de PMDI. Les concentrations déterminées par chaque ALD sont comparées aux concentrations réelles données par les méthodes de laboratoire dans le but de déterminer l'exactitude des ALD. Ainsi il est possible de produire une courbe d'étalonnage en substituant les concentrations obtenues de l'appareil à lecture directe par les véritables concentrations obtenues à partir des méthodes de laboratoire.

1.3.1 Courbes d'étalonnage pour PMDI MONDUR 541

Les figures suivantes montrent la corrélation entre les résultats obtenus de chaque ALD et ceux donnés par les méthodes de laboratoire. Pour chaque figure une courbe «attendu» est tracée. Cette courbe présente une corrélation de 1 entre les valeurs des ALD (concentration ALD) et les méthodes de laboratoire (concentration HPLC) soit la courbe qui présente la valeur attendue. Dans la figure 1, c'est le RIS qui estime les concentrations avec exactitude puisqu'il présente une corrélation de ($R^2=0.9946$) avec les méthodes de laboratoire. Par contre, lorsque l'*IsoLogger* est considéré, celui-ci sous-estime la concentration de PMDI puisque sa courbe d'évaluation se retrouve sous celle des valeurs attendues. Quant aux autres ALD, ils surestiment tous largement les concentrations puisque chacun donne des résultats bien au-dessus de la courbe de référence attendue. Quoique qu'il en soit, les concentrations erronément estimées par les ALD peuvent être substituées par les véritables concentrations déterminées par les méthodes de laboratoire. Suite à une telle opération, une nouvelle relation *couleur-concentration* sera ainsi obtenue pour chaque ALD et cela constituerait en fait le nouvel étalonnage de chacun pour la base commerciale PMDI MONDUR 541.

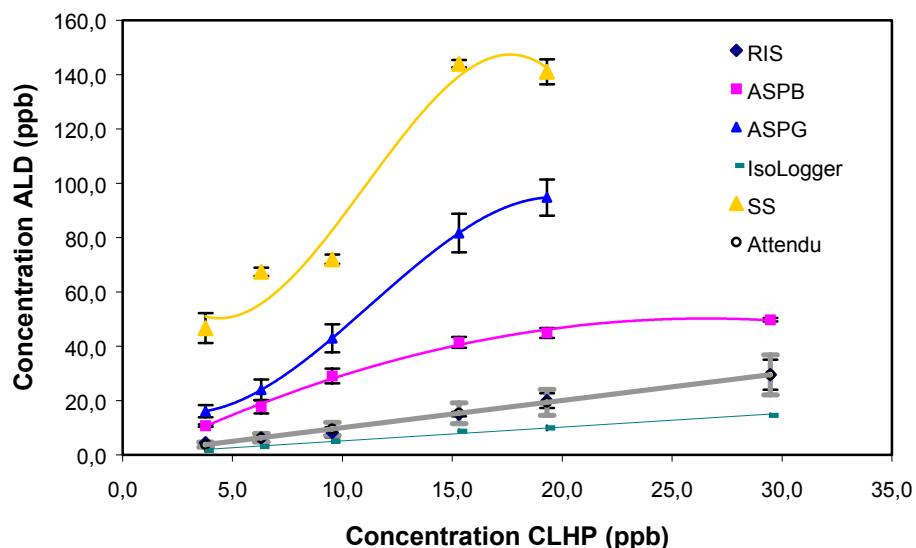


Figure 1. Courbes d'étalonnage des ALD avec PMDI MONDUR 541.

1.3.2 Courbes d'étalonnage pour MONDUR MR-200

Les résultats obtenus (figure 2) pour l'évaluation de cette base commerciale ont sensiblement donné les mêmes tendances qu'à l'évaluation de la base PMDI MONDUR 541. Les tendances idéales se sont répétées pour le *RIS* tandis que l'*ASPG* a encore fortement surévalué la concentration de PMDI et cela jusqu'à 5 fois. Aussi, il pourrait être noté que les lectures de l'*ASPG* tendent vers un plateau lorsque les basses et hautes concentrations sont évaluées. Un tel phénomène pourrait alors engendrer un manque de précision et d'exactitude dans l'estimation des concentrations d'isocyanates aéroportées. Malgré tout, la véritable relation *couleur-concentration* peut encore être établie en substituant les concentrations obtenues de chaque ALD par celles fournies par les méthodes de laboratoire. Chaque ALD serait ainsi étalonné pour la base commerciale PMDI MR-200.

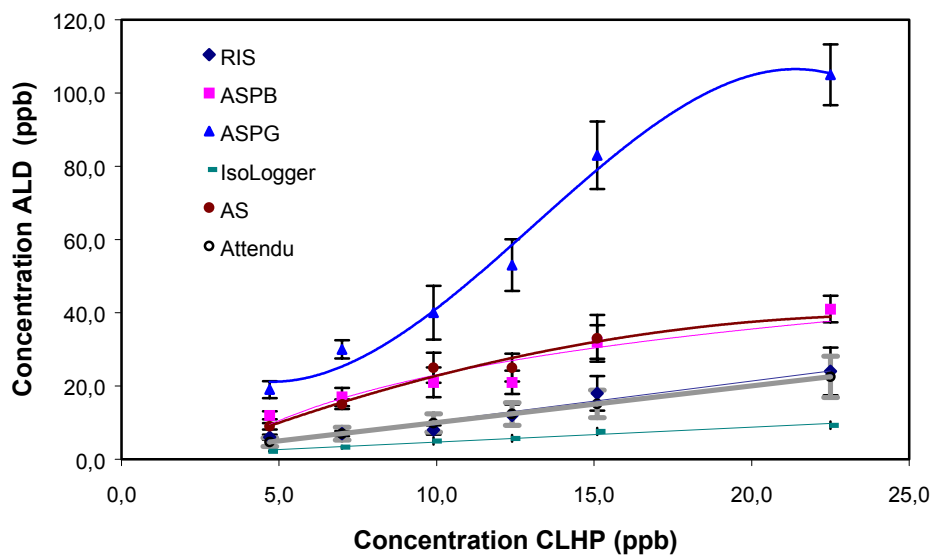


Figure 2. Courbes d'étalonnage des ALD avec PMDI MR-200.

Les autres bases commerciales ont été évaluées de façon identique avec tous les ALD et les résultats obtenus impliquent les mêmes raisonnements que pour les bases PMDI MONDUR 541 et PMDI MRS-200 dans le contexte de l'étalonnage de chaque ALD. Les résultats sont présentés ci-dessous sans argumenter davantage.

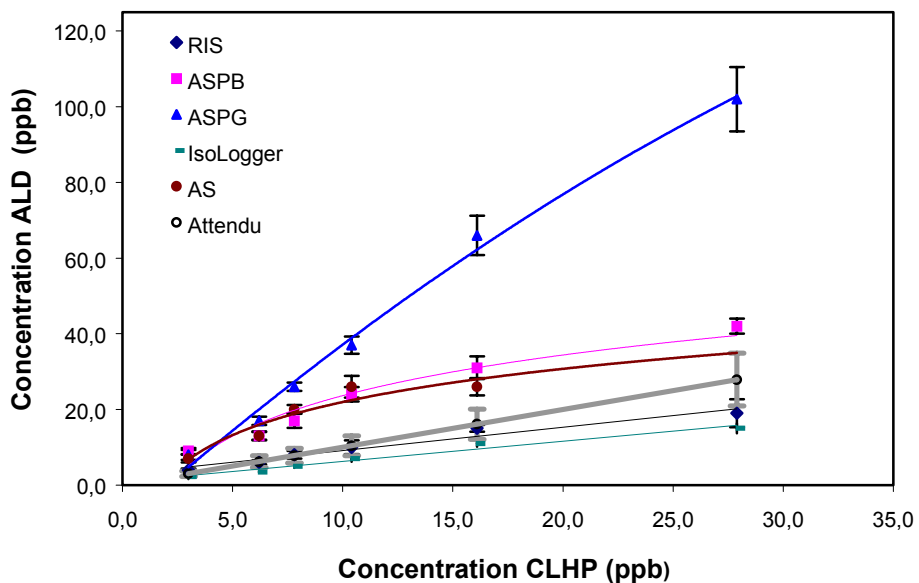


Figure 3. Courbes d'étalonnage des ALD avec PAPI 27.

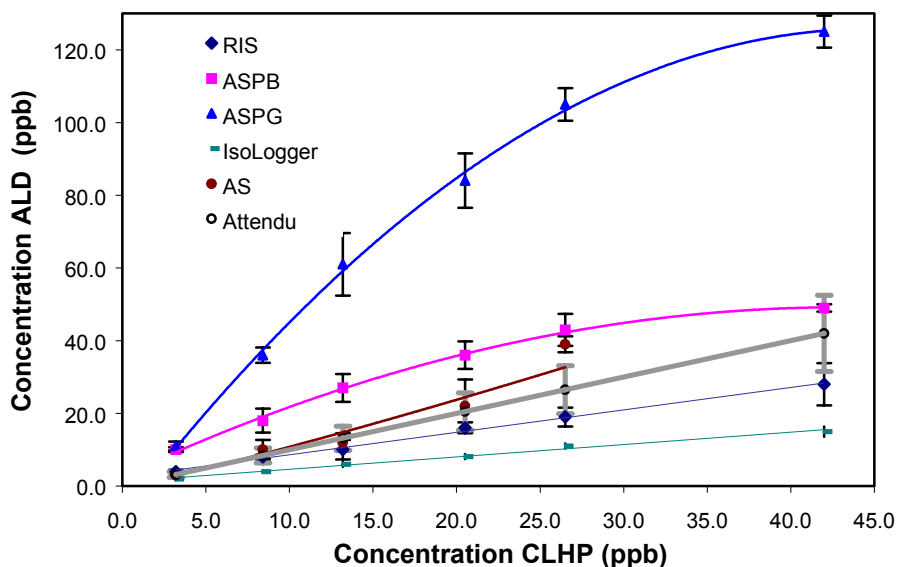


Figure 4. Courbes d’étalonnage des ALD avec RUBINATE 1840.

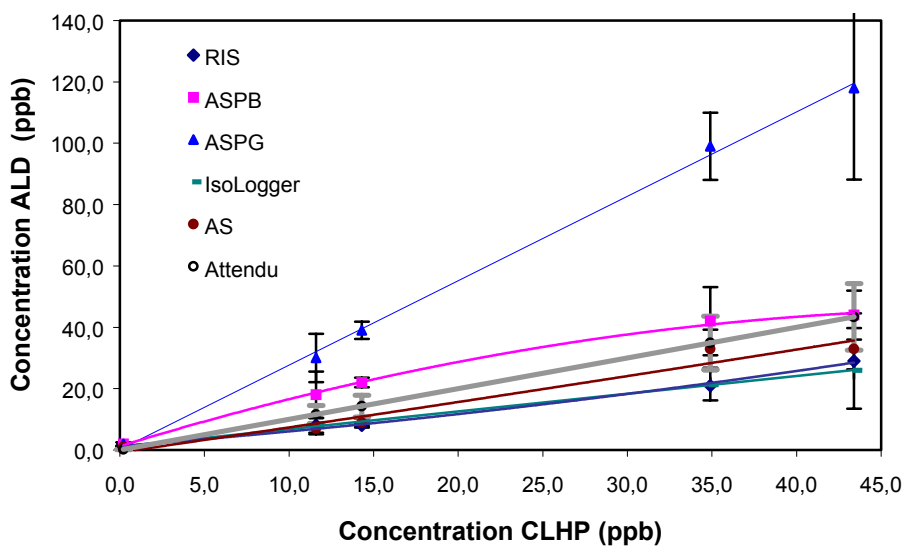


Figure 5. Courbes d’étalonnage des ALD avec MONDUR MRS-2.

1.3.3 Récapitulatif des essais

Les résultats présentés dans les figures 1 à 5 démontrent que les concentrations de *PMDI*, sous forme aérosol, ne sont pas évaluées avec exactitude par la majorité des ALD. En effet l’IsoLogger produit une sous-évaluation tandis que les appareils de GMD surestiment les concentrations d’isocyanates. Seul le RIS

permet d'obtenir une bonne corrélation avec la courbe attendue pour des concentrations de PMDI inférieures à 15 ppb. Le système optique du RIS est cependant optimisé pour la collection des aérosols.¹ Les raisons qui expliqueraient ce phénomène sont difficiles à cerner. Il est cependant connu que les manufacturiers étalonnent leurs appareils avec le monomère de MDI seulement, lequel est généré sous forme vapeur en chauffant le solide. Par la suite, ces vapeurs se refroidissent pour former des aérosols de condensation dont le diamètre aérodynamique moyen serait d'environ 1 μm .¹¹ Des aérosols d'un tel diamètre réagissent totalement avec les papiers-test, ce qui n'est peut-être pas le cas des aérosols générés durant cette étude, pour lesquels le diamètre aérodynamique moyen a été évalué à environ 3 μm . Un aérosol de 3 μm de diamètre est plus difficile à réagir sur le papier-test qu'un aérosol de 1 μm . Il en résulte que les isocyanates contenus dans les plus gros aérosols produisent une sous-estimation des concentrations de PMDI (figure 2-5). Toutefois, il est aussi possible que les cas de sous-estimation puissent être reliés à plusieurs autres facteurs que les paramètres influençant la pénétration de l'aérosol dans le papier-test. Par exemple, les sous-estimations peuvent être produites, du moins en partie, par les différences qui existent dans la conception respective des systèmes d'échantillonnage, que ce soit au niveau des débits d'échantillonnage, des fractions prélevées en fonction des ouvertures d'entrée, de la vitesse d'impact des aérosols sur le papier-test, de la chimie du papier-test ou de la longueur d'onde utilisée par le dispositif de détection des ALD. La littérature rapporte d'ailleurs que ces derniers paramètres sont reconnus, lorsqu'ils ne sont pas optimisés, pour causer une non-uniformité de la coloration sur les papiers-test.^{3,4,8,9} Quant aux surévaluations, celles-ci sont toutefois difficiles à expliquer. Il est cependant possible que certains manufacturiers aient considéré des méthodes de référence qui sont basées sur une gamme de paramètres différents de ceux utilisés pour la présente étude.

1.4. Étude de la capacité de chaque ALD à évaluer diverses bases commerciales de PMDI

Il a été observé à la section précédente que tous les ALD donnent une évaluation distincte lorsqu'ils déterminent simultanément la même concentration de PMDI dans l'air. Dans cette section-ci, les lectures de chacun des ALD sont évaluées pour une même gamme de concentration avec toutes les bases commerciales de PMDI. Cette partie du protocole est effectuée dans le but de déterminer si chaque ALD donne une évaluation acceptable ($\pm 25\%$) pour chacune des bases de PMDI testées.

1.4.1 IsoLogger

Dans l'ensemble, il est clair que l'*IsoLogger* ne donne pas une évaluation identique à chaque base de PMDI (Figure 6). Les limites supérieures et inférieures (ligne pointillée) représentent un écart de plus ou moins 25% de la moyenne des courbes pour les différentes bases. Pour toutes les courbes se trouvant à l'intérieur de ces limites pour des concentrations de 0 à 15 ppb, il n'est pas possible de dire que la réponse de l'*IsoLogger* aux différentes bases est significativement différente. De plus, les différences observées entre les courbes des différentes bases ne peuvent être expliquées par les proportions d'oligomères et de monomère. En effet, la lecture du RUBINATE 1840 est équivalente à celle du MONDUR MR-200 alors que ce dernier contient beaucoup plus d'oligomères. Comme toutes les bases sont équivalentes en terme de fonction NCO (30-33%), un autre facteur plausible pour expliquer les différences de lecture de l'*IsoLogger* pour les différentes bases serait la viscosité. Il est fort probable que le papier imprégné de l'*IsoLogger* ne contienne pas de produit pour favoriser l'absorption des aérosols, ainsi, le produit le moins visqueux (MONDUR MRS-2) peut avoir une meilleure réponse et le plus visqueux (MONDUR MR-200) une moins bonne.

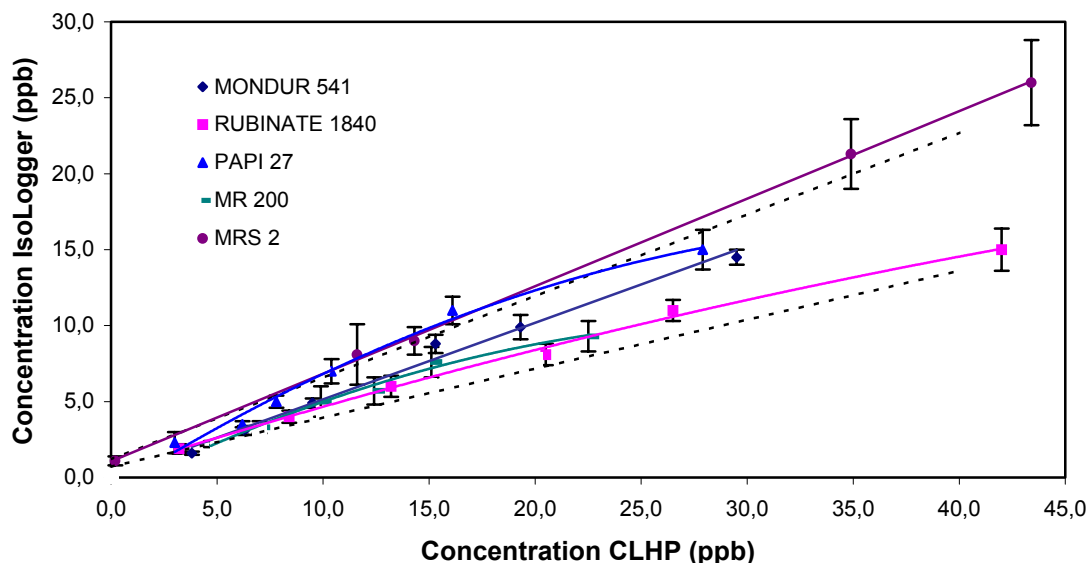


Figure 6. Courbes de réponses de l'*IsoLogger* pour diverses bases commerciales.

La lecture de l'*IsoLogger* dans les conditions étudiées n'est pas exacte et peut être affectée par plusieurs facteurs. Il est nécessaire de l'étalonner avec une méthode de laboratoire pour les produits à doser. Sa bonne linéarité à plusieurs bases de PMDI le rend avantageux puisqu'un simple facteur de correction peut être appliqué à la lecture. Cependant, sa faible sensibilité et ses fluctuations de facteur de réponse lui

posent une limitation assez importante. Sa configuration lui permet d’échantillonner sur un grand domaine de grosseur d’aérosols, mais sa faible vitesse d’impact des particules pourrait ne pas favoriser une réaction complète des isocyanates avec le réactif.

1.4.2 Remote Intelligent Sensor (RIS) 712

La figure 7 montre les courbes d’étalonnage obtenues pour les différentes bases de PMDI avec le RIS. Ce dernier, tout comme l’*IsoLogger*, montre une réponse non linéaire pour le MONDUR MR-200 et le PAPI 27. À moins de 15 ppb, les réponses du RIS aux différentes bases sont incluses entre les limites de $\pm 25\%$ (ligne pointillée) de la moyenne des courbes. Encore une fois, il n’est pas possible de conclure que les oligomères répondent moins bien que le monomère pour cet appareil. On note au contraire une réponse moins bonne pour la base contenant une plus grande proportion de monomère. Les résultats montrent donc l’importance d’un étalonnage adéquat pour les produits retrouvés dans l’air, puisque la matrice complexe des bases semble avoir une influence qui va au-delà des proportions de monomère et d’oligomères.

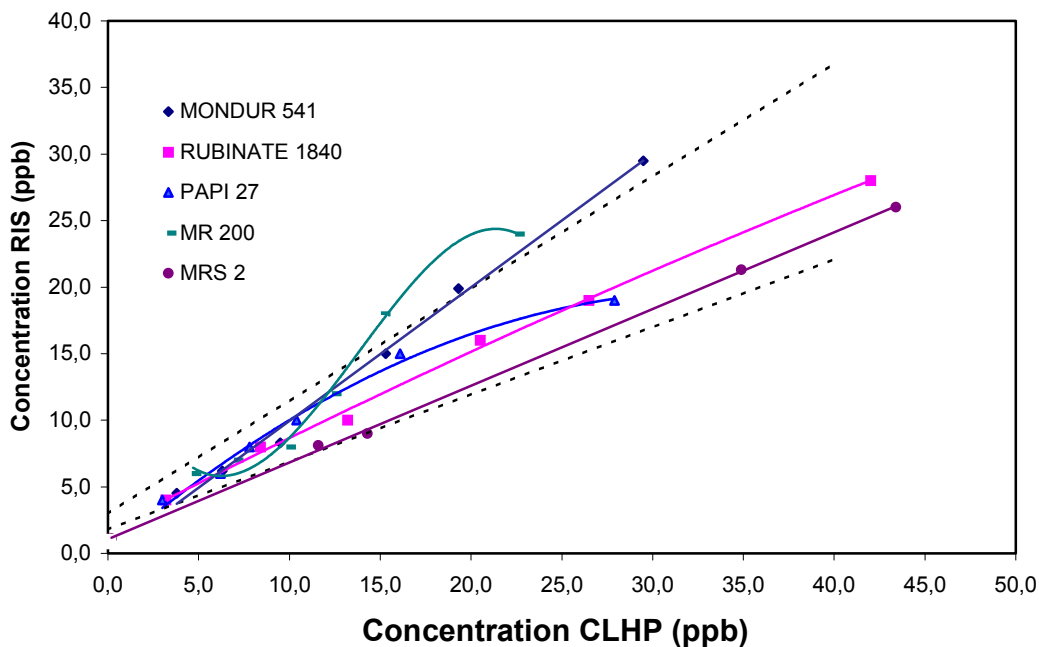


Figure 7. Courbes de réponses du RIS pour diverses bases commerciales

Le RIS est l'ALD qui offre la meilleure exactitude pour l'évaluation des bases de PMDI. Sa réponse est en effet équivalente à celle des méthodes de laboratoire pour le MONDUR 541 et le MR-200. Il présente parfois une mauvaise précision de lecture. Comme c'est le cas pour tous les ALD, sa réponse peut être affectée par plusieurs facteurs. Il est donc nécessaire de l'étalonner avec une bonne méthode de référence avant son utilisation.

1.4.3 AutoStep (AS)

L'AutoStep n'est plus fabriqué par GMD Systems mais il a été testé parce qu'il est encore en service dans de nombreuses entreprises. Les résultats de la figure 8 montrent que pour certaines bases, comme le MR-200, l'appareil atteint la saturation alors qu'il y a 25 ppb dans la chambre de génération. Le test n'a pas été fait pour le MONDUR 541 par manque d'approvisionnement en ruban de papier imprégné. Bien que cet appareil présente des variations assez grandes pour l'évaluation des différentes bases si l'on considère que les courbes ne sont pas toutes situées entre les limites de $\pm 25\%$ de la lecture moyenne. Tout comme pour les autres appareils de GMD Systems, c'est le MRS-2 qui répond le moins bien alors que le MR-200 donne une bonne réponse. La différence de lecture entre les bases est significative, même à plus basse concentration. C'est un appareil difficilement utilisable, même avec un étalonnage avec une méthode de laboratoire, dû à ses fluctuations de débit et ses interférences électroniques.

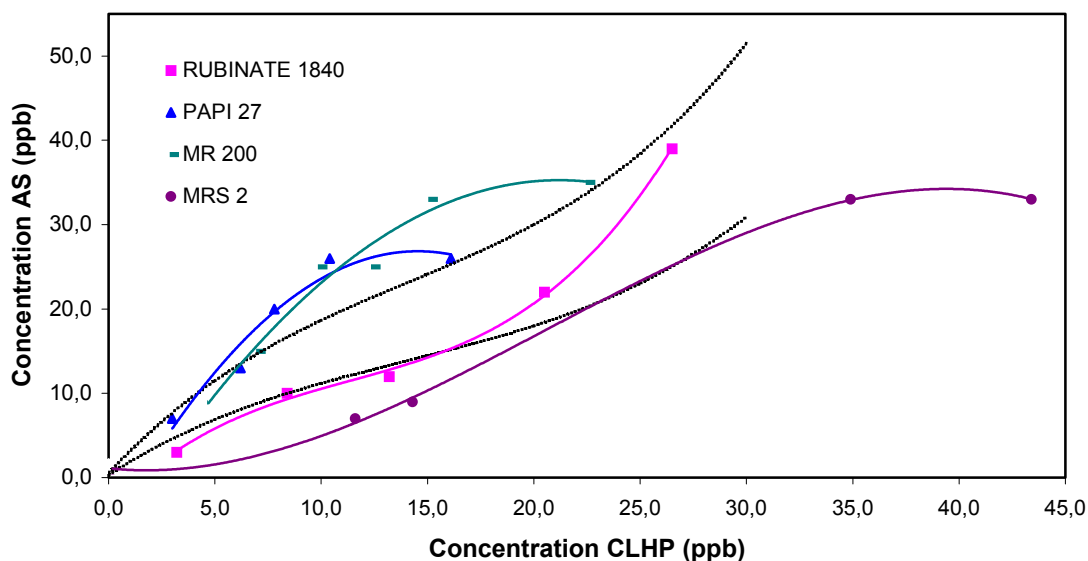


Figure 8. Courbes de réponses de l'AutoStep AS pour diverses bases commerciales.

1.4.4 AutoStep Plus (ASPG and ASPB)

La tendance générale résultant de l’échantillonnage avec l'ASPB (Figure 9) montre une surestimation plus prononcée que pour les autres ALD et dans la même gamme de concentration. Il semble aussi que l'ASPB surestime généralement les concentrations de toutes les bases commerciales de PMDI. Dans le même contexte, ce phénomène est d'autant plus important pour l'ASPG (figure 10), lequel a d'ailleurs montré l'une des plus fortes surestimations de la concentration d'isocyanates parmi l'ensemble des ALD testés. Cependant, pour les deux appareils dont il est question ici, l'exactitude dans la détermination de la concentration pourrait être dans les normes jugées acceptables ($\pm 25\%$ d'écart à la moyenne) lorsque ces ALD sont utilisés pour évaluer les concentrations d'isocyanates en deçà des 15 ppb environ. Cela ne serait toutefois possible que lorsque les concentrations données par les ALD seraient substituées avec celles octroyées par les méthodes de laboratoire pour obtenir un étalonnage adéquat.

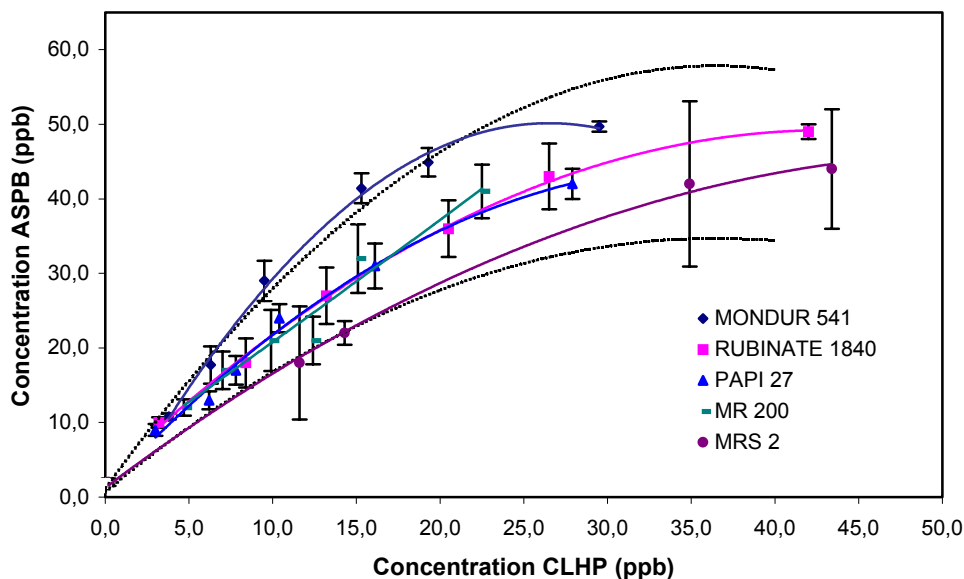


Figure 9. Courbes de réponses de l'ASPB pour diverses bases commerciales.

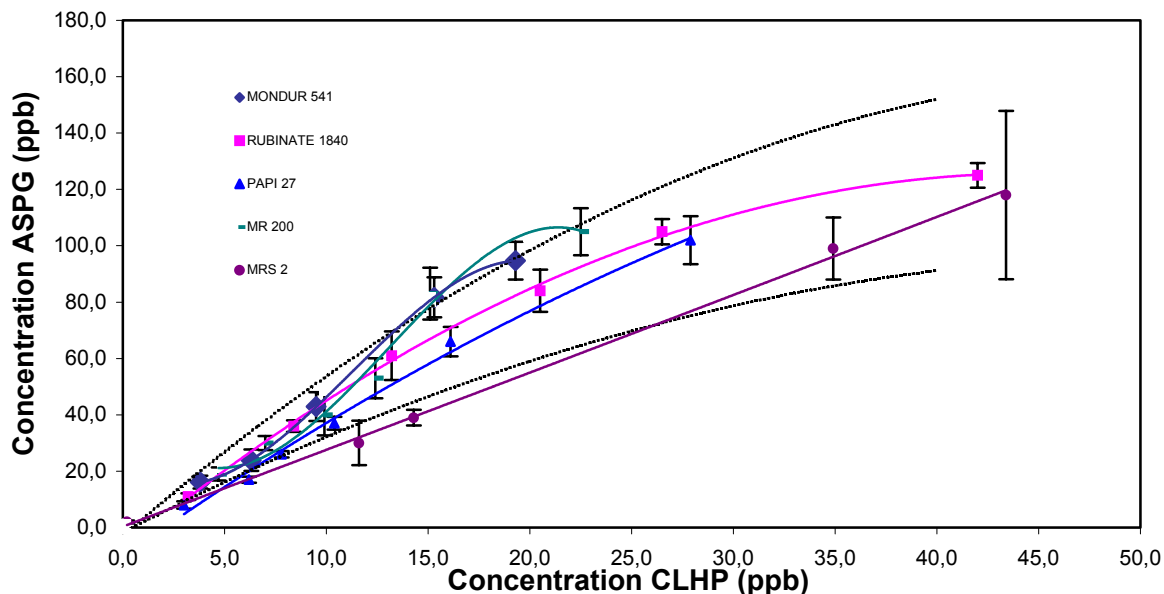


Figure 10. Courbes de réponses de l'ASPG pour diverses bases commerciales.

Les résultats produits par ces ALD se situent à l’intérieur d’un écart de $\pm 25\%$ de la moyenne, écart normalement considéré comme acceptable pour ce genre d’appareil. Dans l’ensemble, ces écarts engendrés entre les estimations pour les différents PMDI pourraient s’expliquer, du moins en partie, par les diverses propriétés physico-chimiques (viscosité) des produits commerciaux lors de la détermination des isocyanates par les ALD. Parmi d’autres facteurs suspectés, il y aurait, entre autres, la chimie du papier-test qui diffère d’un appareil à un autre et le principe de détection utilisé en plus de la grosseur des aérosols générés à partir des bases commerciales.

1.4.5 SureSpot (SS)

Un accent particulier a été placé sur le dispositif *SureSpot* qui fut d’ailleurs l’ALD ayant donné la plus grande disparité dans l’évaluation de la base commerciale PMDI MONDUR 541 (Figure 1). Les données présentées à la figure 1 montrent que cet ALD est celui ayant surestimé le plus la concentration des isocyanates. Cette surestimation s’est même révélée en certaines occasions être jusqu’à dix fois trop

élevée. Par exemple, une concentration réelle (HPLC) de 15 ppb est évaluée à environ 150 ppb par le *SureSpot*. Pour éviter la saturation lors de l'échantillonnage, le premier ajustement a été de réduire le temps de l'échantillonnage de 5 minutes, proposé par le fabricant, à 2 minutes. De plus, dans le but d'approfondir l'étude sur le cas particulier du *SureSpot*, la courbe d'étalonnage fournie par le fabricant a été vérifiée. Les paragraphes suivants décrivent les observations à ce sujet.

Pour définir l'allure de la courbe d'étalonnage du *SureSpot* produit par le fabricant, les intensités des couleurs de la charte de référence utilisée avec le *SureSpot* sont évaluées avec un spectrophotomètre. Chacune de ces intensités est mise en relation avec la concentration suggérée par le fabricant du *SureSpot*. La courbe résultante (figure 11) représente donc l'étalonnage proposé par le fabricant de ce dispositif. L'examen de cette courbe montre que le dispositif *SureSpot* possède un plateau, entre les concentrations de 25 ppb à 55 ppb. Inévitablement, une telle situation implique qu'une intensité de couleur peut être attribuée à tort à n'importe quelle concentration dans cette zone. Ce phénomène est engendré par le fait que l'intensité de la coloration dans l'intervalle 10-12 UA (Unité d'Absorbance Arbitraire) varie très peu par rapport à la concentration. En des termes plus analytiques, cette zone de la courbe d'étalonnage du fabricant manque de sensibilité.

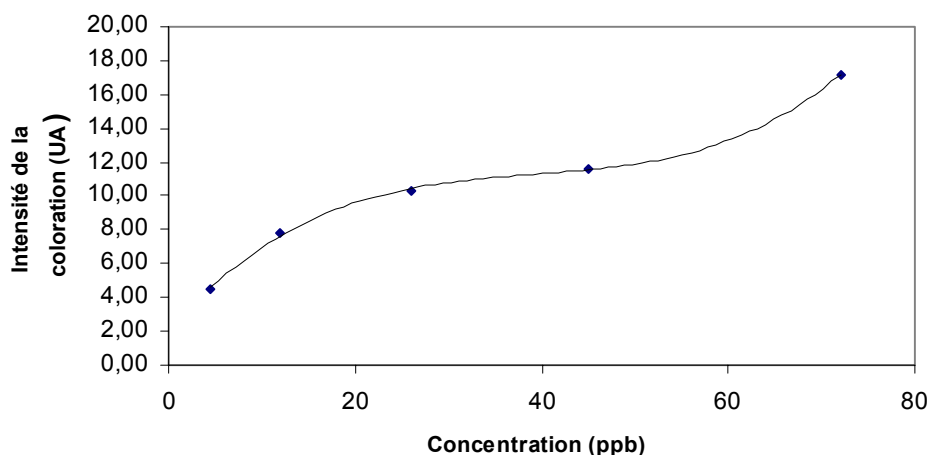


Figure 11. Courbe d'étalonnage de *SureSpot* selon son fabricant.

Dans le but d'illustrer les problèmes engendrés par un étalonnage inadéquat, un panel de cinq personnes a participé à l'évaluation visuelle des papiers-test dans le but d'en déterminer la concentration en PMDI. Les sujets ont ainsi tenté de déterminer les véritables concentrations révélées par des papiers-test en

comparant la couleur de ceux-ci avec la charte de couleurs de références fournie par le manufacturier. Un spectrophotomètre est aussi utilisé afin d'établir les véritables intensités de coloration sur le papier-test et la charte de référence. Par la suite, toutes les intensités déterminées avec le spectrophotomètre ont été reliées à la courbe d'étalonnage du manufacturier (Figure 11) pour établir une concentration de référence pour chaque intensité de coloration. Dans l'ensemble, les résultats de cette évaluation montrent que la variabilité interpersonnelle est acceptable quoique l'exactitude de la lecture de la part d'un sujet donné ne soit pas un fait (Tableau 1) si on compare les résultats avec ceux donnés par le spectrophotomètre.

Deux facteurs sont identifiés comme pouvant expliquer l'inexactitude et le manque de précision (Tableau 1) du dispositif *SureSpot*. Le premier facteur qui affecte l'inexactitude et le manque de précision est le manque de sensibilité de la courbe d'étalonnage entre 25 et 55 ppb (Figure 11). Quant à l'autre facteur engendrant le même problème, il est probable qu'il est relié au fait que les écarts entre chaque concentration de la charte de référence soient trop grands (Figure 11). Il est possible qu'il devienne d'autant plus difficile d'assigner une couleur à la véritable concentration lorsque la personne qui fait la lecture ait à évaluer une couleur qui se situe entre deux concentrations dont l'écart sur la charte de référence est large. Une courbe d'étalonnage linéaire, dont les écarts entre les concentrations seraient plus courts, permettrait d'améliorer l'exactitude et la précision des lectures effectuées par des usagers.

Tableau 1. Concentration évaluée par spectrophotométrie et par divers sujets.

Spectropho- tomètre	Subject 1	Subject ² 2	Subject 3	Subject 4	Subject 5
3	4,5	-	4,5	4,5	4,5
2	4,5	-	4,5	4,5	4,5
4,5	4,5	-	12	4,5	4,5-12
2,5	4,5	-	4,5	4,5	4,5
12	12	-	26	12	26
11	12	-	26	12	26
11	12	-	26	12	26
18	12-26	-	26	12	45
32,5	26	-	26	26	45
17	26	-	26	26	45
20,5	26	-	26	45	45
32,5	26-45	45	45	45	45
58	26-45	45	45	45	45
57	26-45	26	45-72	45	45
67	45-72	72	45-72	72	72
65	45	72	45-72	72	45
69	45-72	72	72	45-72	72
71	45-72	72	72	72	72
68	45-72	45	72	72	72

¹ Toutes les données sont en ppb

² Ce sujet n’était pas présent pour les évaluations à moins de 32,5 ppb

La courbe d’étalonnage offerte par le fabricant de *SureSpot* (figure 11) et les résultats reliés à l’évaluation des concentrations (Tableau 1) ont permis d’illustrer les problèmes engendrés par l’étalonnage inadéquat de ce dispositif.

Comme solution, une nouvelle courbe d’étalonnage pour le *SureSpot* a été produite. Cette courbe est linéaire et l’écart de concentration entre chaque intensité de couleur est petit. Les intensités des couleurs de la charte de référence du *SureSpot* sont évaluées par spectrophotométrie et reliées linéairement à des nombres standards. Par la suite ces nombres standards sont associés aux véritables concentrations en relation avec les intensités de chaque couleur retrouvée sur la charte de référence du *SureSpot*. Les

courbes de réponses du *SureSpot* en fonction de chaque base commerciale de PMDI sont montrées à la figure 12. Dans cette figure, les réponses du *SureSpot* fournies pour chaque base entrent toutes à l’intérieur d’un écart de $\pm 25\%$ par rapport à la moyenne des courbes (ligne pointillée). La courbe d’étalonnage a par conséquent été construite à partir de la moyenne de ces courbes (Figure 13). Il en ressort que le dispositif *SureSpot* peut maintenant être beaucoup plus exact et précis dans la détermination des concentrations d’isocyanates de PMDI aéroportés sous forme aérosol et ce, pour une plage étendue de concentrations.

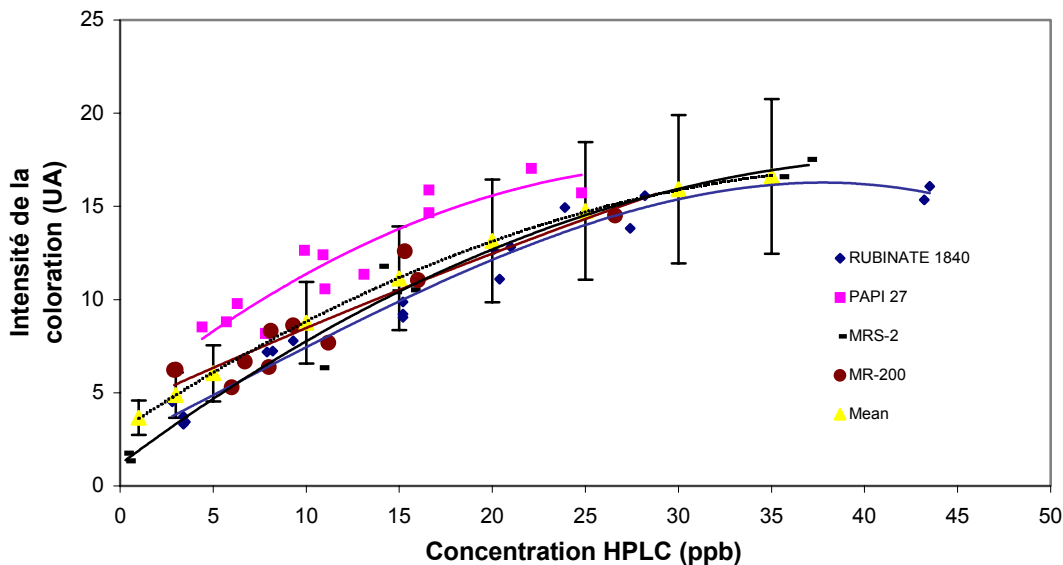


Figure 12. Courbes de réponses du *SureSpot* pour diverses bases commerciales.

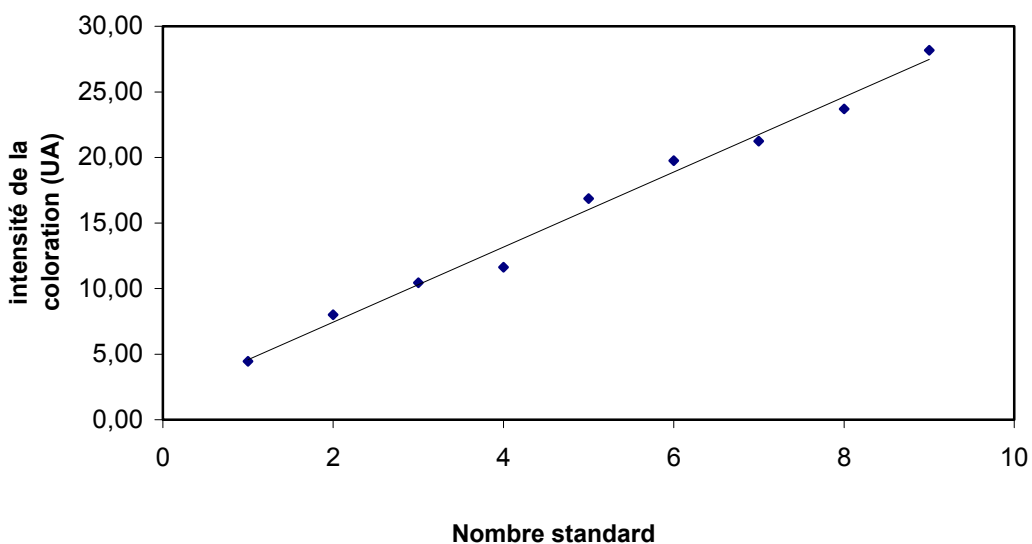


Figure 13. Courbe idéale d’étalonnage proposée pour *SureSpot*.

1.5. Influence du lot de papier-test sur la réponse des ALD envers la base commerciale de PMDI RUBINATE 1840

L'aérosol de RUBINATE 1840 est généré dans la chambre et la concentration est gardée constante à 18 ppb et lue par les ALD de GMD Systems, en plus d'être analysée par les deux méthodes de laboratoire décrites précédemment. Les aérosols sont générés à une humidité constante de 50-55% et une température de 20-23°C. Le débit de la pompe et l'intensité de la source lumineuse des ALD sont ajustés avant le début de l'échantillonnage. Trois différents lots de papier imprégné sont utilisés pendant la génération d'une même concentration de PMDI, afin de juger de la reproductibilité des lectures. Il est ainsi possible de mesurer la composante de la variabilité de la réponse de l'appareil qui est reliée au papier indicateur.

Pour contrer l'effet d'une légère variation de la concentration générée au cours du test, la figure 14 présente un graphique de la concentration des différents ALD relatifs à la méthode de référence IRSST pour trois différents lots de papier testés. Le graphique montre que les lots utilisés pour le RIS ne donnent pas de variations significatives entre eux. Au contraire, les lots utilisés pour l'AutoStep (AS) et les deux AutoStep Plus (ASPB et ASPG) montrent des différences plus ou moins importantes. Celles-ci peuvent provenir de variations d'épaisseur de papier d'un lot à l'autre, entraînant une modification du débit par une restriction plus ou moins grande et, par le fait même, une lecture différente. La compagnie GMD Systems accepte jusqu'à 15% de variation lorsque les lots sont testés. L'AS présente des différences importantes qui peuvent être dues au fait que cet ALD présente des variations importantes de débit qui semblent reliées à une instabilité de la pompe. Ce facteur pourrait expliquer les variations observées, en plus de son instabilité de lecture mentionnée précédemment et qui proviendrait de bruit électronique. Ces deux situations ne s'appliquent cependant pas à l'ASPB et l'ASPG. Des problèmes d'envoi des cassettes pour les lots ont fait en sorte que celles-ci sont demeurées un certain temps à la température ambiante, ce qui peut, dans une certaine mesure, en avoir affecté la chimie. Les résultats montrent clairement qu'il est possible que les appareils de GMD Systems présentent différentes lectures selon le lot utilisé. Il faut donc être prudent dans la manipulation des cassettes et respecter les conditions nécessaires à leur conservation.

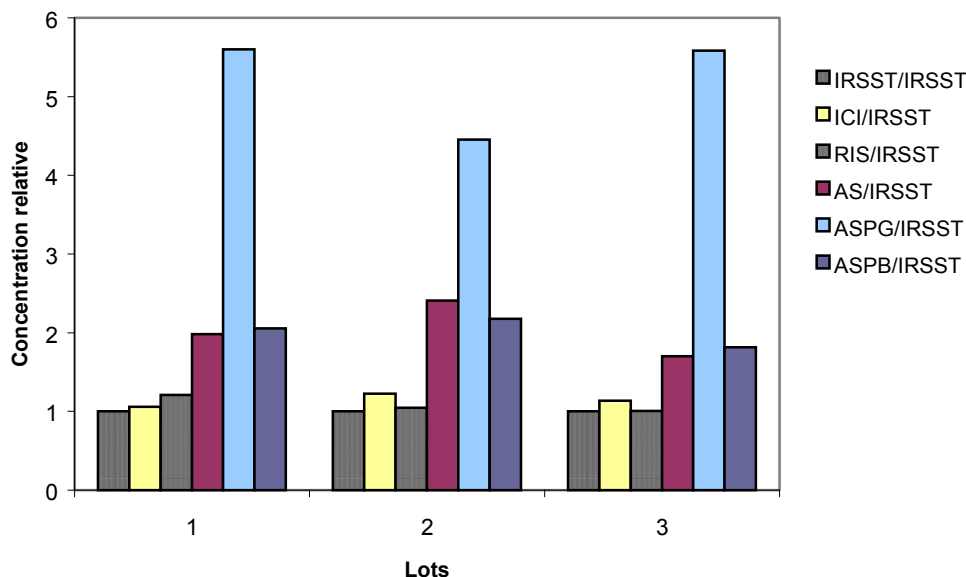


Figure 14. Concentrations relatives évaluées par les divers ALD selon le lot de papier-test utilisé.

1.5.1 Effet de l'humidité sur la lecture des ALD

L'effet de l'humidité sur la lecture des ALD est illustré à la figure 15 pour une concentration de 0 ppb en PMDI dans la chambre de génération. Cette expérience documente le potentiel d'interférences de l'humidité sur l'évaluation de la concentration de PMDI par un ALD. Ainsi, une interférence observée dans cette expérience à un taux d'humidité donné serait une concentration à soustraire de l'évaluation des isocyanates en présence de la même proportion d'humidité. À cet effet, la figure 15 montre que les ALD sont stables jusqu'à 60 % d'humidité relative. À partir de ce niveau, l'AS commence à indiquer la présence de contaminants isocyanates alors qu'il n'y en a pas. En effet, l'AS engendre une erreur de 1 ppb à un tel taux d'humidité relative alors que l'ASPG n'effectue la même erreur qu'à un taux de 90%. Quant à L'ASPB et au RIS, ceux-ci ne semblent pas influencés par la présence d'humidité dans l'air puisqu'ils restent au seuil de 0 ppb peu importe le taux d'humidité. Pour ce qui est de l'IsoLogger, les résultats résumés à la figure 15 démontrent que cet appareil est extrêmement influencé par l'humidité présente dans

l'environnement lors de l'échantillonnage. L'appareil indique faussement la présence d'isocyanates et cela jusqu'à 8 ppb en présence de 90 % d'humidité relative.

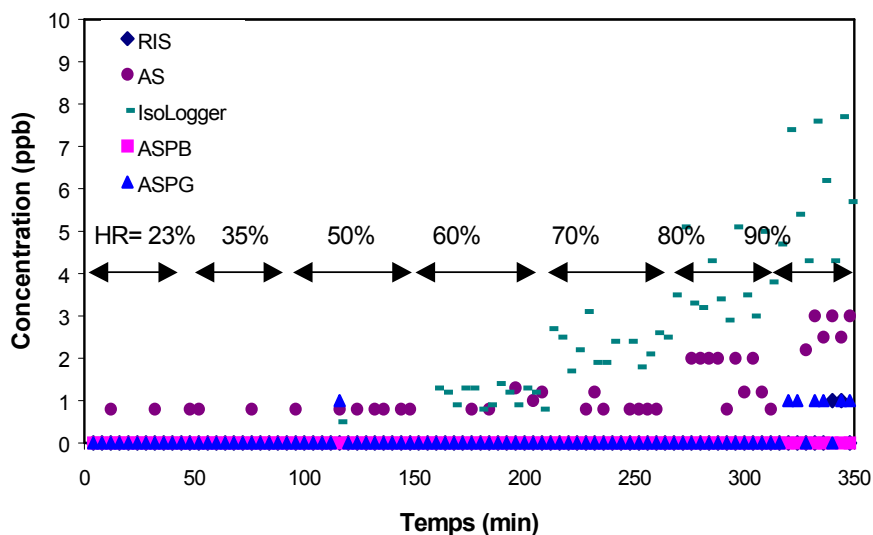


Figure 15. Signal généré par les ALD à 0 ppb de PMDI selon l'humidité relative

L'influence de l'humidité relative sur les ALD lorsque ceux-ci sont en présence d'isocyanates a aussi été évaluée. Ainsi, pour une concentration de 18 ppb, les résultats de la figure 16 montrent que l'estimation de la concentration venant de l'ASPB ne varie à peu près pas sur toute la gamme d'humidité relative testée. Par contre, l'ASPG donne une lecture variable d'un taux d'humidité à un autre. Cette différence entre les deux appareils est due au fait que le lecteur optique de chacun n'opère pas à la même longueur d'onde. Les résultats présentés à la figure 16 confirment aussi que la lecture de l'IsoLogger varie effectivement avec le taux d'humidité ainsi que les lectures du RIS et du AS. Bien qu'il a été démontré que ces ALD surestimaient généralement les concentrations d'isocyanates (Figures 1-5,8-10), les estimations données par ces ALD surévaluent les concentrations à partir d'un taux d'humidité de 60%. Sauf dans le cas de l'IsoLogger, avec lequel la concentration lue passe de 4 à 18 ppb en passant de 30% à 90% d'humidité relative.

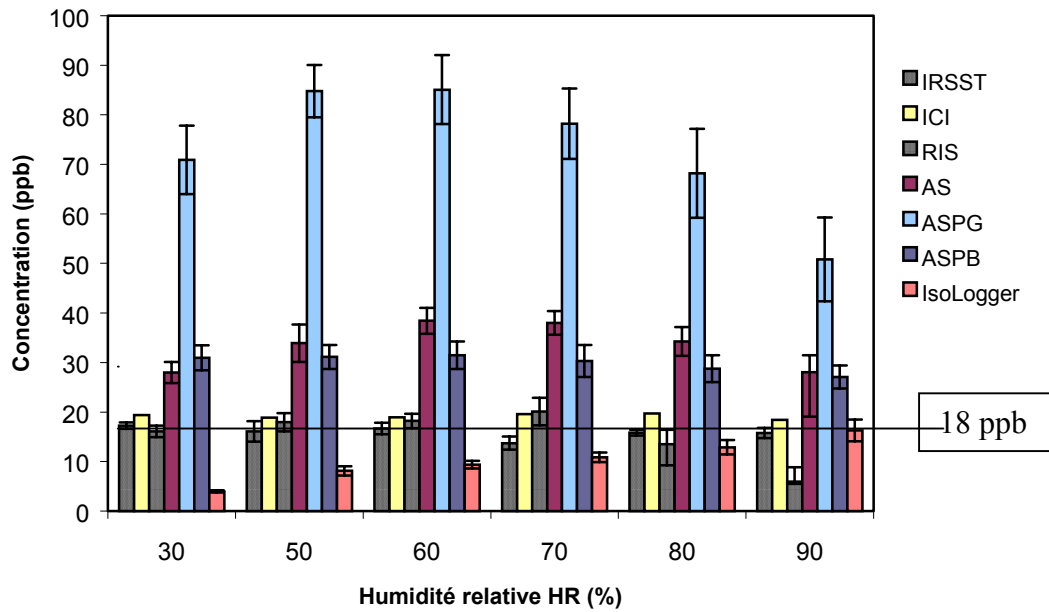


Figure 16. Signal généré par les ALD à 18 ppb de PMDI selon l'humidité relative

CONCLUSION

Cette recherche a permis de proposer une méthodologie permettant une évaluation adéquate des appareils à lecture directe pour la détermination d'isocyanates dans l'air dans des domaines de concentrations susceptibles d'être rencontrés dans les différents milieux de travail.

Le protocole d'élaboration de courbes d'étalonnage développé dans le cadre de ce travail est applicable à tous les ALD étudiés. Les ALD de la compagnie GMD Systems ont pour leur part l'avantage de présenter une plus grande réponse à une petite modification de la concentration. Cependant, ils surestiment considérablement la concentration en PMDI et la plupart des courbes d'étalonnage obtenues ne sont pas linéaires. Le *SureSpot* présente des problèmes d'étalonnage ne permettant pas l'évaluation du MDI dans l'air avec la charte de référence actuelle. Cependant, suite à cette étude, la compagnie GMD a produit une nouvelle charte de référence. Ces appareils peuvent maintenant être utilisés pour l'évaluation des bases de PMDI.

Les résultats des courbes d'étalonnage peuvent être utilisés pour comparer la réponse d'un ALD à différentes bases de PMDI. Ils montrent que tous les ALD répondent de façon différente selon la base utilisée, mais ces variations d'environ $\pm 25\%$ de la lecture moyenne ne peuvent être attribuées uniquement aux proportions de monomère et d'oligomères des mélanges. Les résultats démontrent l'importance d'un étalonnage adéquat pour les produits retrouvés dans l'air puisque la matrice complexe des bases semble avoir une influence qui va au-delà des proportions de monomère et d'oligomères. Le *SureSpot* pourra être utilisé, suite à un étalonnage adéquat par GMD Systems, pour évaluer de façon semi-quantitative le PMDI dans l'air.

Les différents lots de papier de la compagnie GMD Systems semblent sensibles aux conditions de conservation, puisque les lots étudiés pour l'ASPB, l'ASPG et l'AS ont montré des différences significatives pour la réponse à une concentration constante de PMDI. Les résultats obtenus permettent de réaliser l'importance de conserver les cassettes selon les prescriptions du manufacturier et de vérifier les nouveaux lots achetés.

Le protocole développé pour l'évaluation de l'effet de l'humidité sur la lecture des ALD a permis de montrer des lacunes importantes dans les spécifications des fournisseurs d'appareils. C'est un facteur important à vérifier pour une utilisation dans un environnement où le taux d'humidité est sujet à de bonnes variations au cours d'une même journée ou des périodes de l'année. L'AutoStep Plus modifié (ASPB) est le seul appareil n'ayant aucune modification importante de sa réponse en fonction de l'humidité. Les trois autres appareils de la compagnie GMD Systems montrent une légère augmentation de la lecture de 30% à environ 60% HR, et par la suite une diminution significative croissante avec le taux d'humidité.

RÉFÉRENCES

1. W.T. Hugues, JR ; Development of a new direct-reading method for MDI in the workplace ; 32nd Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, October 1-4, 1989, p.443.
2. R.P. Streicher, E.R. Kennedy et C.D. Lorberau ; Strategies for the simultaneous Collection of vapours and aerosols with emphasis on isocyanate sampling ; *Analyst*, 89, 119 (1994)
3. S.P. Levine, K.J.D. Hillig, V. Dharmarajan, M.W. Spence, M.D. Baker ; Critical Review of Methods of Sampling, Analysis and Monitoring for TDI and MDI ; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* ; 581, 56 (1996)
4. G. Mazur, X. Baur, A. Pfaller and H. Römmelt ; Determination of toluene diisocyanate in air by HPLC and band-tape monitors ; *Int. Arch. Occup. Environ. Health* , 269, 58 (1986) et autres références incluses.
5. R. Wanek and V. Dharmarajan ; Humidity and Isocyanate Reading ; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* ; 665, 57 (1996)
6. C. J. Purnell and Ronald F. Walker ; Methods for the Determination of Atmospheric Organic Isocyanates – A Review ; *Analyst*, 893, 110 (1985)
7. K.S. Brenner ; Isocyanate Work Place Analysis – State of the Art ; *Polyurethanes World Congress 1987*, p. 156
8. V. Dharmarajan and R. Rando ; Critical Evaluation of Continuous Monitors for Toluene Diisocyanate ; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* ; 869, 41 (1980)
9. V. Dharmarajan ; Evaluation of Personal Continuous Paper-Tape Monitors for Toluenediisocyanate ; *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* ; 68 ; 57 (1996)
10. GMD Products (Bacharach, Inc.), Catalog 6014 (REV 5/98)
11. C. Gardner, Scott-Bacharach; communication personnelle.
12. G. Perrault, Y. Cloutier, J. Lesage, J.-L. Malo et A. Cartier. 1994. « Parachèvement d'une chambre de provocation pour le diagnostique de l'asthme professionnel causé par les aérosols d'isocyanate » Rapport de recherche de l'IRSST, Projet no. 94-050,19 pages.

13. J.K. Taylor ; Quality Assurance of Chemical Measurements. Center for Analytical Chemistry, National Bureau of Standards, XVI-1-XVI-3
14. J.C. Miller and J.N. Miller ; Statistical for Analytical Chemistry, 2nd ed., New York, Ellis Horwood Limited (1988) ; pp. 53-64, 216-217
15. Method I1024G, Rev. 1.9; Method for the Collection, Storage and determination of Airborne 4,4'-Methylenediphenyldiisocyanate (MDI) and Oligomers as Vapors and Particulates ; ICI Polyurethane Group Industrial Hygiene Laboratory, November 1996.

ANNEXE 1

APPAREILS À LECTURE DIRECTE

Étalonnage des appareils à lecture directe

Les fabricants étalonnent leurs appareils avec le monomère de MDI seulement, lequel est généré sous forme vapeur en chauffant le solide. Par la suite, ces vapeurs se refroidissent pour former des aérosols de condensation dont le diamètre aérodynamique moyen serait d'environ 1 µm. La méthode d'échantillonnage et d'analyse utilisée pour le dosage du MDI est la méthode de NIOSH 5521. Cette méthode utilise un barboteur pour l'échantillonnage et le MDI, le dérivé urée, est analysé par CLHP.

IsoLogger

L'*IsoLogger* est un appareil à lecture directe de la compagnie MDA Scientific. Il est adapté, avec son module d'exposition séparé de celui de la pompe, à l'échantillonnage personnel d'individus en milieu de travail.



Photographie de l'*IsoLogger* de MDA Scientific (Avec la permission de MDA Scientific).

L'*IsoLogger* échantillonne à 200 cc/min. pour une période fixe de quatre minutes. Il prend une lecture de l'intensité de la coloration plusieurs fois par minute. La lecture finale obtenue après la période d'échantillonnage est utilisée par l'ALD pour afficher une concentration. L'appareil est muni d'une mémoire permettant l'enregistrement de la concentration obtenue en fonction de l'heure. Les données accumulées peuvent être téléchargées à l'aide du logiciel fourni avec l'appareil. Ce logiciel permet, en plus de conserver les données téléchargées et de configurer l'appareil, l'ajustement du débit de la pompe de l'appareil, la vérification du système optique, l'ajustement de l'heure, la sélection du niveau d'alarme et le choix de la courbe d'étalonnage appropriée au produit à échantillonner (MDI, HDI, TDI). Une

nouvelle Chemcassette[®] (ruban de papier imprégné) pour l'échantillonnage du MDI doit être utilisée chaque jour. L'*IsoLogger* permet, selon les spécifications du manufacturier [MDA Scientific, 1994], l'évaluation du MDI dans l'air entre 0 et 80 ppb avec une exactitude de $\pm 15\%$ de la lecture et une précision de $\pm 5\%$. La compagnie suggère l'utilisation de la courbe MDI-HH plutôt que la courbe MDI si l'humidité relative (HR) de l'air est égale ou supérieure à 75%. La batterie rechargeable de l'*IsoLogger* lui confère une autonomie d'au moins huit heures.

Remote Intelligent Sensor (RIS) 712

Le RIS de la compagnie GMD Systems est un appareil pour l'échantillonnage de l'environnement de travail. Cet appareil effectue un échantillonnage à deux rangées sur le ruban de papier. Le premier échantillonnage s'effectue dans la partie supérieure du ruban. Le suivant se fait automatiquement en dessous du premier, et c'est seulement par la suite que le ruban de papier est avancé. La mesure d'un niveau de concentration faible, inférieur à un seuil prédéterminé d'environ 10 ppb, s'effectue par un échantillonnage fixe de quatre minutes à un débit de 700 cc/min. Si la concentration est plus élevée que ce seuil, le mode d'opération change automatiquement. Dans ce cas, l'appareil calcule la concentration en mesurant le temps requis pour atteindre le seuil. Ce système évite la saturation des sites de réaction et permet une réponse rapide, puisque l'intensité réfléchie est mesurée toutes les deux secondes. Un grand domaine de concentration peut être évalué (de 0 à 200 ppb selon le fabricant [GMD, 1996]) avec une exactitude de $\pm 15\%$ de la lecture.

Le RIS permet l'évaluation du MDI dans l'air contenant entre 40 et 90% d'HR (selon le manufacturier). Il doit être branché à une source d'alimentation pendant son utilisation. Sa batterie interne lui donne cependant une autonomie de deux à quatre heures en cas de coupure du courant. Il est relié à l'ordinateur contrôlant la chambre de génération pour un enregistrement continu des données en fonction du temps. La cassette de ruban imprégné doit être conservée au réfrigérateur entre les échantillonnages, et ce pour une période maximale de trois mois. Le débit de la pompe et l'intensité de la source d'émission lumineuse doivent être ajustés avant le début de l'échantillonnage.

[®] Chemcassette est une marque déposée de MDA Scientific



Photographie du Remote Intelligent Sensor (RIS) (Avec la permission de GMD Systems).

AutoStep (AS)

L'AutoStep est conçu pour l'échantillonnage de l'environnement de travail. Il peut fonctionner sous trois modes différents adaptés à différentes situations. Le mode «SEARCH» échantillonne pendant une minute dans un domaine de concentration de MDI pouvant varier de 0 à 40 ppb. Pour sa part, le mode «SURVEY» est utilisé pour des concentrations variant entre 0 et 20 ppb et l'échantillonnage est de deux minutes. Finalement, le mode «MONITOR» échantillonne pendant cinq minutes pour des concentrations comprises entre 0 et 10 ppb. Tous les modes échantillonnent à un débit de 800 cc/min. Dans le cas où la concentration est supérieure à la valeur maximale de l'échelle, l'appareil avance automatiquement le ruban de papier et recommence l'échantillonnage. Il faut alors changer le mode d'échantillonnage pour permettre l'évaluation de concentrations plus élevées [GMD, 1988].

L'exactitude de l'appareil est de $\pm 15\%$ de la lecture et il peut être utilisé dans un environnement contenant entre 30 et 95% d'HR. L'AutoStep n'étant pas relié à l'ordinateur, les données sont compilées de façon manuelle en prenant note des lectures indiquées sur les barres graphiques de l'affichage. La cassette de ruban de papier imprégné doit être conservée au réfrigérateur entre les échantillonnages, et ce pour une période maximale de deux semaines après l'ouverture de l'enveloppe scellée. Le débit de la pompe doit être ajusté avant le début de l'échantillonnage. La batterie interne confère à l'appareil une autonomie de deux heures au minimum.



Photographie de l'AutoStep (Avec la permission de GMD Systems)

AutoStep Plus (ASPG et ASPB)

L'AutoStep Plus a le même principe d'échantillonnage que le RIS, c'est-à-dire qu'il passe automatiquement du mode d'échantillonnage fixe à celui du temps requis pour atteindre la valeur seuil, selon que la concentration est plus faible ou supérieure à cette valeur. Par contre, il n'utilise qu'une seule rangée sur le ruban de papier. Son débit d'échantillonnage est de 200 cc/min. et son domaine de concentration se situe entre 0 et 200 ppb pour le MDI. L'exactitude de l'appareil est de $\pm 15\%$ de la lecture et il peut être utilisé dans un environnement contenant entre 5 et 95% d'HR. Il permet également le dosage du HDI et du TDI par un simple bouton de sélection. Les cassettes de papier imprégné doivent cependant correspondre aux isocyanates évalués et ne pas être conservées plus de deux semaines après leur ouverture. La batterie rechargeable confère à l'AutoStep Plus une autonomie d'utilisation d'environ 16 heures [GMD, 1996].



Photographie de l'AutoStep Plus (Avec la permission de GMD Systems).

Deux AutoStep Plus sont utilisés pour fin d'évaluation. L'un d'eux a été modifié par le fabricant et il utilise une longueur d'onde différente pour lire l'intensité de la coloration. Les deux AutoStep Plus sont reliés à l'ordinateur contrôlant la chambre de génération pour un enregistrement continu des données en fonction du temps. Le débit de la pompe et l'intensité de la source lumineuse doivent être réglés avant le début de l'échantillonnage.

SureSpot (SS)

Les *SureSpot* sont des cartes permettant l'échantillonnage sur papier imprégné à l'aide d'une pompe à un débit de 1,5 L/min. L'intensité de la coloration obtenue est comparée à une charte de couleur de référence afin de déterminer la concentration de l'échantillon. Cette méthode semi-quantitative, avec une exactitude de $\pm 25\%$ de la lecture, est utilisée pour obtenir une estimation de la concentration d'isocyanates dans l'air. Le temps d'échantillonnage recommandé est de cinq minutes, mais il peut être adapté selon la concentration de MDI présente dans l'air. En divisant le temps d'échantillonnage par deux, il faut doubler la concentration donnée par la charte de couleur. Les *SureSpot* peuvent être utilisés dans un environnement contenant entre 20 et 85% d'HR.



Photographie du *SureSpot* (Avec la permission de GMD Systems)

ANNEXE 2

SYSTÈME DE GÉNÉRATION

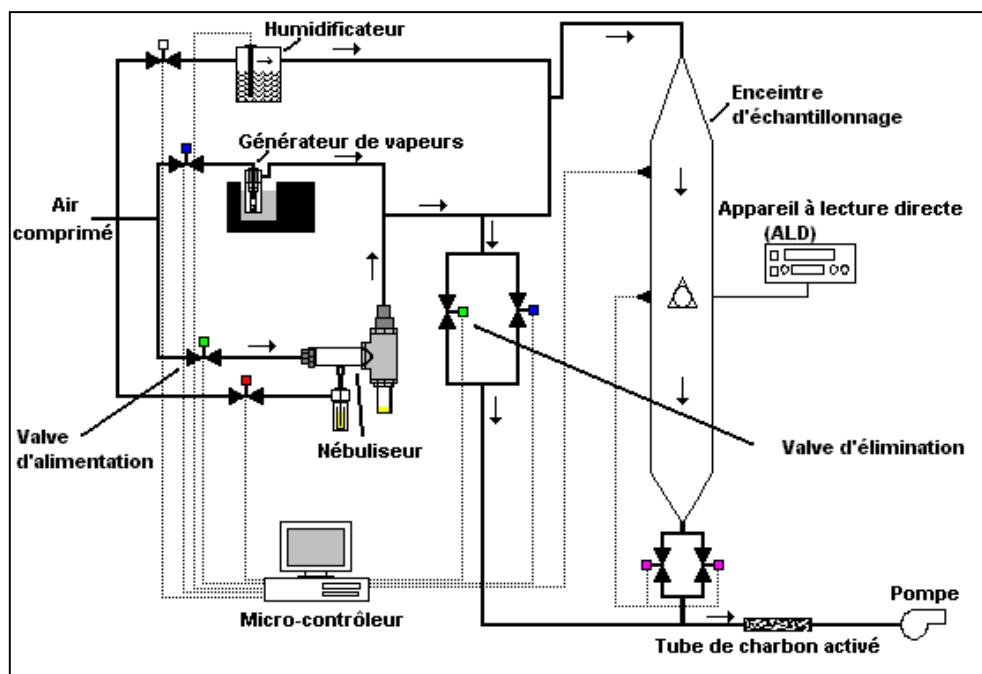


Diagramme représentatif du système de génération.

Ce système¹² est constitué d'une valve d'alimentation et d'une valve d'élimination dont on peut faire varier le débit de 0 à 30 L/min. Il est alimenté par un système d'air comprimé. Un débit d'air circule dans le générateur pour nébuliser le PMDI. Une partie de l'air sortant du générateur, qui contient les aérosols, peut être éliminée à l'aide d'une vanne placée en aval du générateur. Le résiduel du mélange est pour sa part ajouté au débit de dilution et entraîné dans l'enceinte qu'il traverse de haut en bas pour ensuite être évacué par le système de sortie. Le débit dans l'enceinte est habituellement réglé à 60 L/min, mais peut être modifié selon les besoins.

Pour augmenter ou diminuer la concentration dans l'enceinte, il est possible de varier le débit au générateur. La concentration peut également être variée en modifiant le débit d'élimination à la sortie du générateur. Le débit de l'enceinte pourrait également être modifié pour influencer la concentration, mais dans ces expériences il a été gardé constant autour de 60 L/min. La pression à l'intérieur de la chambre est gardée légèrement inférieure à la pression extérieure pour éviter toute possibilité de contamination des lieux en cas de fuite. L'air sortant du système passe par un

système de filtres contenant du charbon activé afin d'adsorber les isocyanates contenus dans l'air avant son évacuation.

L'humidification de l'air s'effectue en chauffant un volume d'eau et en entraînant la vapeur ainsi produite à l'aide du débit de dilution. Une sonde placée dans la chambre communique à l'ordinateur l'humidité et la température de l'air dans l'enceinte. Celui-ci peut ainsi ajuster automatiquement le degré de chauffage de l'élément du pot chauffant pour modifier l'humidité à la valeur demandée ou la conserver constante. Dans les expériences effectuées pour ce travail, l'humidité a été variée de 20 à 100 %.

ANNEXE 3

VALIDATION DES MÉTHODES DE LABORATOIRE

Validation des méthodes de laboratoire IRSST et ICI

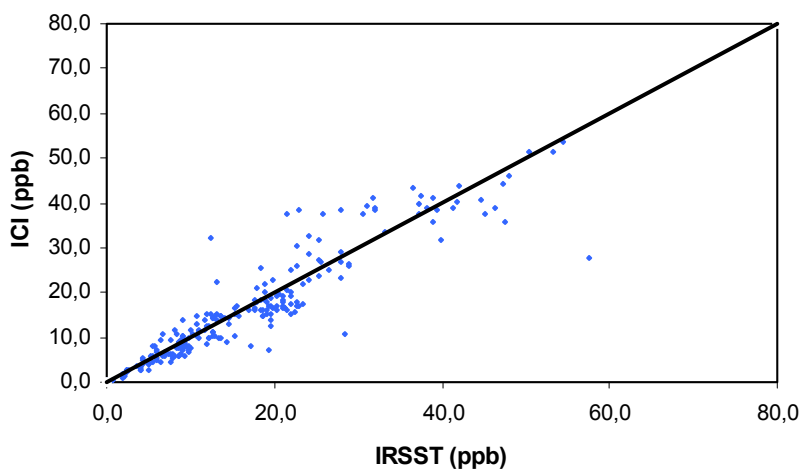
Selon le NBS, si les méthodes utilisées produisent des résultats statistiquement équivalents, les valeurs qu'elles déterminent devraient être la valeur vraie¹³. Dans un tel cas, ces méthodes peuvent servir de référence. L'équivalence des méthodes est déterminée par un test *t-paire*¹⁴ effectué sur les différences entre les résultats produits par les deux méthodes.

Les méthodes de laboratoire utilisées sont celles de l'*IRSST* (237-1 et 238-1) pour l'évaluation de vapeurs et d'aérosols d'isocyanates ainsi que celle de *ICI* (1024G) qui établit la concentration d'isocyanates sans distinction de la forme physique (vapeur et aérosol)¹⁵. L'évaluation statistique de l'équivalence des méthodes *IRSST* et *ICI* a été effectuée en échantillonnant en triplicata chaque concentration produite dans la chambre de génération. Le débit d'échantillonnage des pompes ajusté avec un débitmètre à bulles de savon avant et après chaque triplicata; un changement de débit de 5% entre chaque triplicata est jugé acceptable. L'analyse par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) des échantillons avec ces méthodes de laboratoire permet de déterminer le MDI monomère et l'oligomère *triiso*. Bien que d'autres espèces isocyanates que le monomère MDI et de l'oligomère *triiso* soient détectées, il n'existe cependant des standards que pour le monomère MDI et le *triiso*. Par conséquent, les autres espèces ne peuvent être quantifiées par les deux méthodes de laboratoire. L'utilisation des méthodes de laboratoire implique donc un biais systématique dans l'évaluation de l'ensemble des isocyanates de PMDI sous formes aérosols. La sous-estimation peut toutefois être considérée comme étant négligeable (< 15 %) étant donné que les entités chimiques monomère et *triiso* constituent la majeure partie des isocyanates retrouvés dans les bases commerciales de PMDI.

Résultats de validation des méthodes de laboratoire

Les concentrations estimées par les deux méthodes de laboratoire sont montrées à la figure 1. Dans l'ensemble, les résultats ont permis d'estimer que le ratio des concentrations calculées par la méthode *IRSST* sur celles de *ICI* est approximativement unitaire. Cela implique que les méthodes donnent des évaluations équivalentes des concentrations générées. D'ailleurs, le test statistique du *t-paire*¹⁴ montre que

les deux méthodes ont une excellente corrélation. La valeur calculée du t est de $|-1,6|$, soit sensiblement moindre que la limite supérieure permise pour ce genre de test. Selon les tables de référence, cette limite est de 1.96 pour une grande distribution de sujet (>50) et un degré de liberté infini ($n-1=211$) lorsqu'on considère un intervalle de confiance de 95%¹⁴. Ainsi, selon ces observations, il est possible d'affirmer que les méthodes de laboratoire sont équivalentes. Celles-ci peuvent donc servir de référence pour une évaluation des concentrations réelles. Cependant, il faut tenir compte du fait que l'utilisation de ces méthodes de laboratoire engendre une erreur systématique dans l'évaluation des concentrations d'isocyanates dans l'air. Alors que les ALD déterminent en principe les fonctions isocyanates de toutes espèces aéroportées, les méthodes *IRSST* et *ICI* ne permettent que la quantification du monomère MDI et de l'oligomère *triiso*. Quoique d'autres espèces d'oligomères soient détectées par ces méthodes de laboratoire, aucun standard n'est disponible pour la quantification de ces espèces oligomériques inconnues. Il est cependant estimé que la proportion de monomère MDI et d'oligomère *triiso* représente plus de 85 % de toutes les espèces isocyanates chromatographiées et détectées à l'utilisation des méthodes de laboratoire. Donc, le biais systématique qu'implique l'utilisation des méthodes de laboratoire est de moins de 15%.



Corrélation entre les méthodes de laboratoire *IRSST* et *ICI*