



***Développement d'un nouveau dispositif d'échantillonnage pour prélever de façon efficace et sécuritaire les aérosols de 4,4'-méthylène diphényle diisocyanate (MDI)***

*Sébastien Gagné, M. Sc., chimiste toxicologue*

*Membre titulaire Society of Toxicology*

*Membre titulaire de la Société de toxicologie du Canada*

*Coauteurs : Silvia Puscasu, Simon Aubin, Yves Cloutier, Philippe Sarazin et Huu Van Tra*

# Introduction – 4,4'-méthylène diphényle diisocyanate (pMDI)



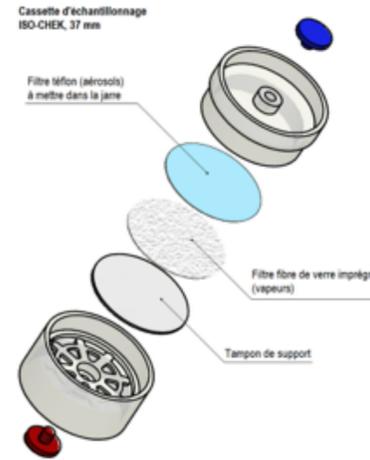
- Le pMDI est utilisé lors de la pulvérisation de mousse isolante polyuréthane dans un ratio 50 % monomère / 50 % oligomères
- Le monomère et les oligomères de pMDI sont de puissants sensibilisants et des irritants respiratoires et cutanés
- La conséquence majeure d'une surexposition en milieu de travail est l'asthme professionnel
- Une limite d'exposition professionnelle de 5 ppb pour le monomère de MDI est adoptée par la plupart des pays
- La toxicité de la totalité des groupements isocyanates doit être considérée puisque les oligomères induisent l'asthme autant que les monomères
- Les monomères et les oligomères doivent être dérivés pendant l'échantillonnage et analysés par la suite en laboratoire

# Introduction – Systèmes de prélèvement utilisés pour les isocyanates



## Barboteur

- ✓ Échantillonne efficacement le monomère et les oligomères de MDI
- ✓ Risque de feu et d'explosion
- ✓ Non convivial pour l'échantillonnage personnel (fuite)



## Filtres

- ✓ Bien accepté par la communauté SST pour l'échantillonnage de monomère et d'oligomère de NCO
- ✓ Facile d'utilisation et sans solvant (Désorption terrain requise)
- ✓ Sous-estime les niveaux de MDI vs barboteur pour les applications à durcissement rapide



## ASSET<sup>MD</sup> EZ4-NCO

- ✓ Facile d'utilisation et sans solvant
- ✓ Pas de méthode analytique pour les oligomères de MDI (à l'époque du projet)
- ✓ Efficacité de collection non établie pour les procédés de MDI à durcissement rapide

***Les systèmes de prélèvement disponibles sont limités pour l'échantillonnage d'aérosols de MDI***

# Introduction – Besoins pour l'échantillonnage du MDI

---

- Dispositif d'échantillonnage sécuritaire
  - Éviter l'utilisation de solvant volatil et inflammable
  - Compatible avec l'échantillonnage personnel
- Dispositif d'échantillonnage efficace
  - Procure des concentrations d'aérosols de MDI monomère et oligomères comparables au barboteur lors de la pulvérisation de mousse d'isolation à base de MDI

# Introduction – Dispositif de prélèvement disponible

## CIP10



## CIP10M



- Sécuritaire et conçu pour l'échantillonnage personnel
- Différentes configurations disponibles
  - CIP10 : poussières
  - CIP10M : microorganismes
- Débit d'échantillonnage de 10 L/min avec une efficacité de collection  $> 95 \%$  (d.a. =  $2.8 \mu\text{m}$ )\*
- Jamais utilisé pour les aérosols d'isocyanates

\* Gorner, P. et coll. (2006) *J. Environ. Monit.*, **8**(1): 43-48

# Objectifs

---

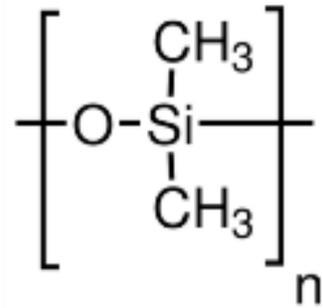
- Adapter la technologie CIP10 pour l'échantillonnage des aérosols de pMDI utilisé lors de la pulvérisation de mousse isolante
- Développer des méthodes de laboratoire et établir leurs performances analytiques
- Comparer le CIP10 avec les barboteurs et la technologie ASSET pour l'échantillonnage d'aérosols de pMDI utilisé lors de la pulvérisation de mousse isolante

# Adaptation du CIP10



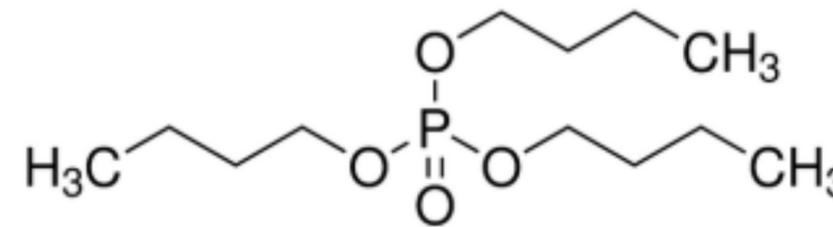
- Utilisation de la configuration CIP10M
  - Bonne efficacité de collection théorique pour les aérosols de pMDI (d.a.  $\sim 10 \mu\text{m}$ )
- Remplacement du média aqueux avec un co-solvant non volatil
  - Faible viscosité pour une centrifugation facile
- Ajout de l'agent de dérivation 1-(2-Méthoxyphényl) pipérazine (MOPIP) dans le co-solvant
  - Compatible avec la détection HPLC-PDA

# Adaptation du CIP10 – Sélection du co-solvant



## Diméthylpolysiloxane (DMPS)

- Polymère non volatil
- Requiert une extraction liquide/liquide (LLE) avant l'analyse HPLC-PDA
- Miscible avec le MOPIP



## Tributylphosphate (TBP)

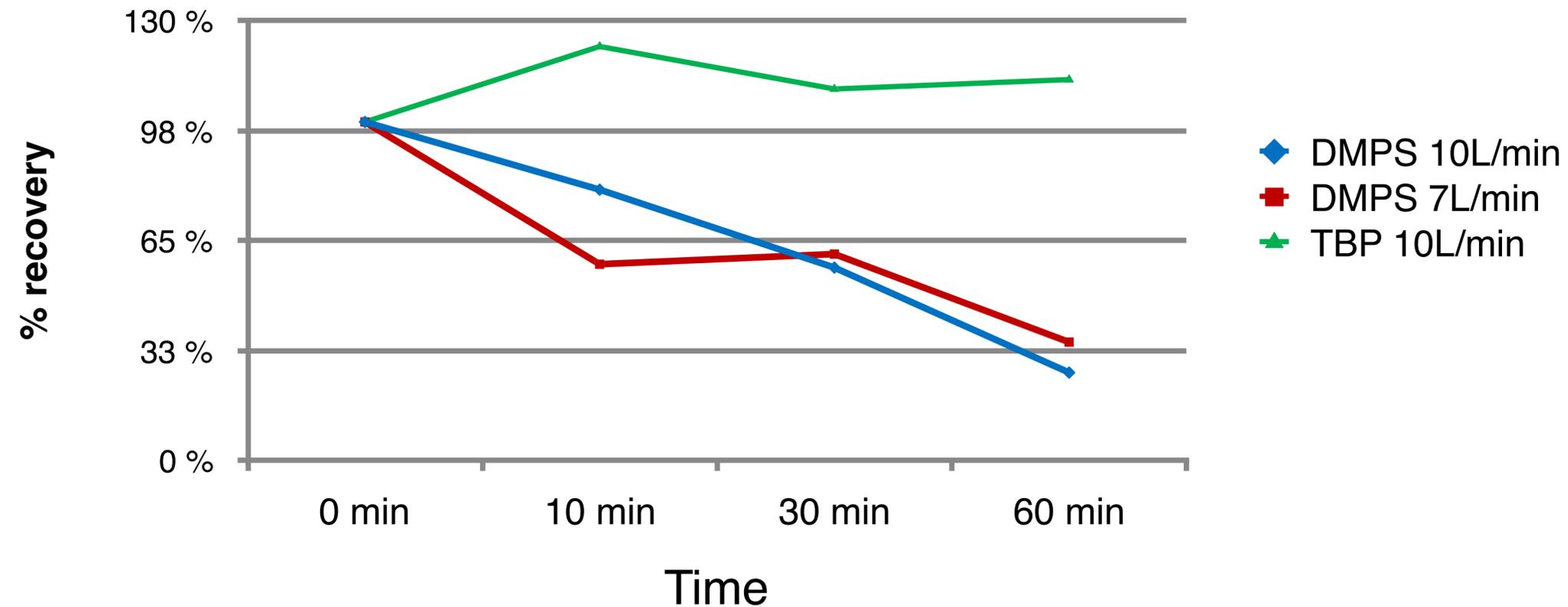
- Solvant non volatil et ininflammable avec un haut point d'ébullition (293°C)
- Dissout facilement le MOPIP
- Pas de LLE requise avant l'analyse HPLC-PDA

# Performances analytiques avec le DMPS

Paramètres analytique	Dérivé MDI-MOPIP monomère
Limite de détection	0.010 µg/ml
Limite de quantification	0.033 µg/ml
Reproductibilité	4 %
Répétabilité	4 %
Récupération (effet de matrice)	98 ± 4 %
Exactitude	100 ± 6 %

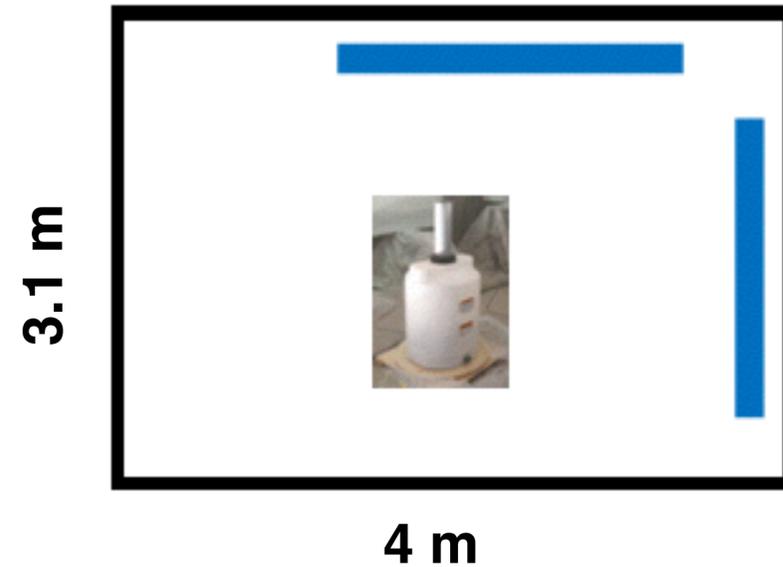
- Les performances analytiques établies en laboratoire satisfont les attentes
- Les performances analytiques sont similaires avec le TBP (données non présentées)
- La méthode est jugée acceptable pour conduire des évaluations terrain

# Évaluation de la perte d'échantillon avec le CIP10M



- La perte d'échantillon est évitée avec le TBP
- Le TBP est le co-solvant retenu pour les comparaisons terrain

# Évaluation terrain – Atmosphère confinée



- Demilec Airmetic Soya
- Demilec Isocyanate A100
- Échantillonnage : ~25 minutes
- Couche : ~1''
- Applications totales : 5/panneau
- Concentration : ~50-150% VEMP

- 2 panneaux sur lesquels le pMDI est pulvérisé
- Robustesse du montage : Des échantillons ont été initialement collectés à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre avec des barboteurs afin d'établir la reproductibilité du montage

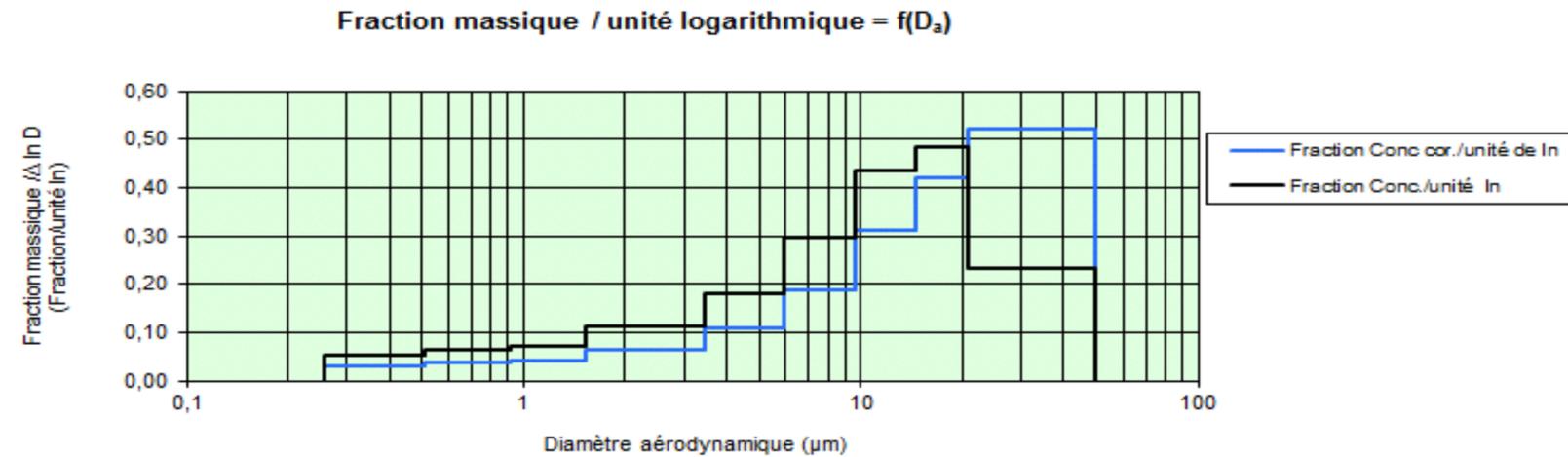
# Évaluation terrain – Jarre



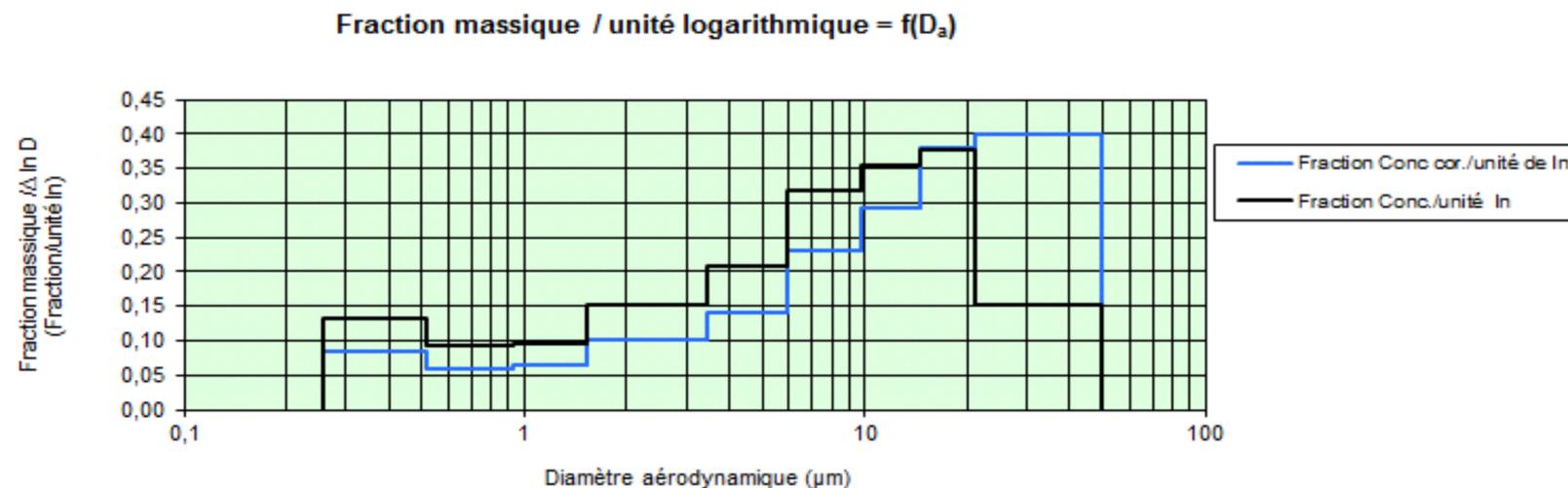
- Dimension de la jarre
  - Diamètre : 17½ pouces
  - Hauteur : 25½ pouces
  - Diamètre de l'orifice : 4 pouces
  - Hauteur de la cheminée : 15½ pouces
  - Échantillonneur attaché à 16 pouces du bas
  - Aspiration du ventilateur : 8 pouces/sec
- Compatible avec tous les échantillonneurs
- Jusqu'à 10 échantillonneurs peuvent être opérés en parallèle avec des débits variables
- Conçu pour permettre une atmosphère homogène



# Évaluation terrain – Distribution granulométrique



Extérieur de la jarre  
MMAD=20  $\mu\text{m}$   
GSD=4



Intérieur de la jarre  
MMAD=13  $\mu\text{m}$   
GSD=7

- La distribution granulométrique a été mesurée avec un impacteur à cascade Sierra à 8 étages
- La dimension des particules de MDI est similaire à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre
- La dimension granulométrique est comparable à celle de la littérature

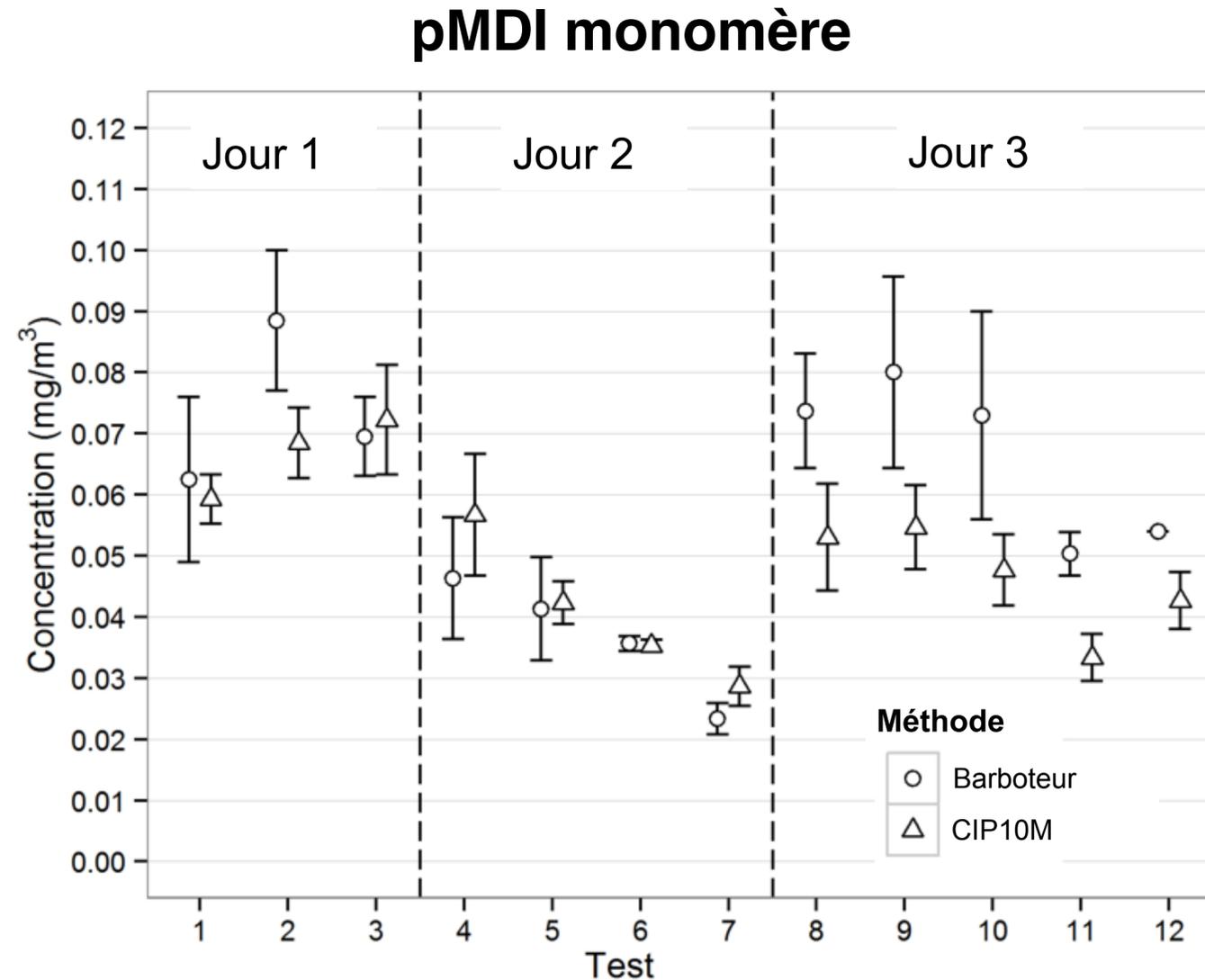
*Lesage, J. et coll. (2007) J. Occup. Environ. Hyg., 4(2): 145-155*

# Évaluation terrain – Homogénéité de la jarre

MDI échantillonné (mg/m <sup>3</sup> )		
Temps d'échantillonnage (min)	Barboteur à l'intérieur de la jarre, n = 8 (1L/min)	
	Monomère	Oligomères
45	0.17 ± 6 %	0.09 ± 10 %
54	0.17 ± 22 %	0.08 ± 26 %

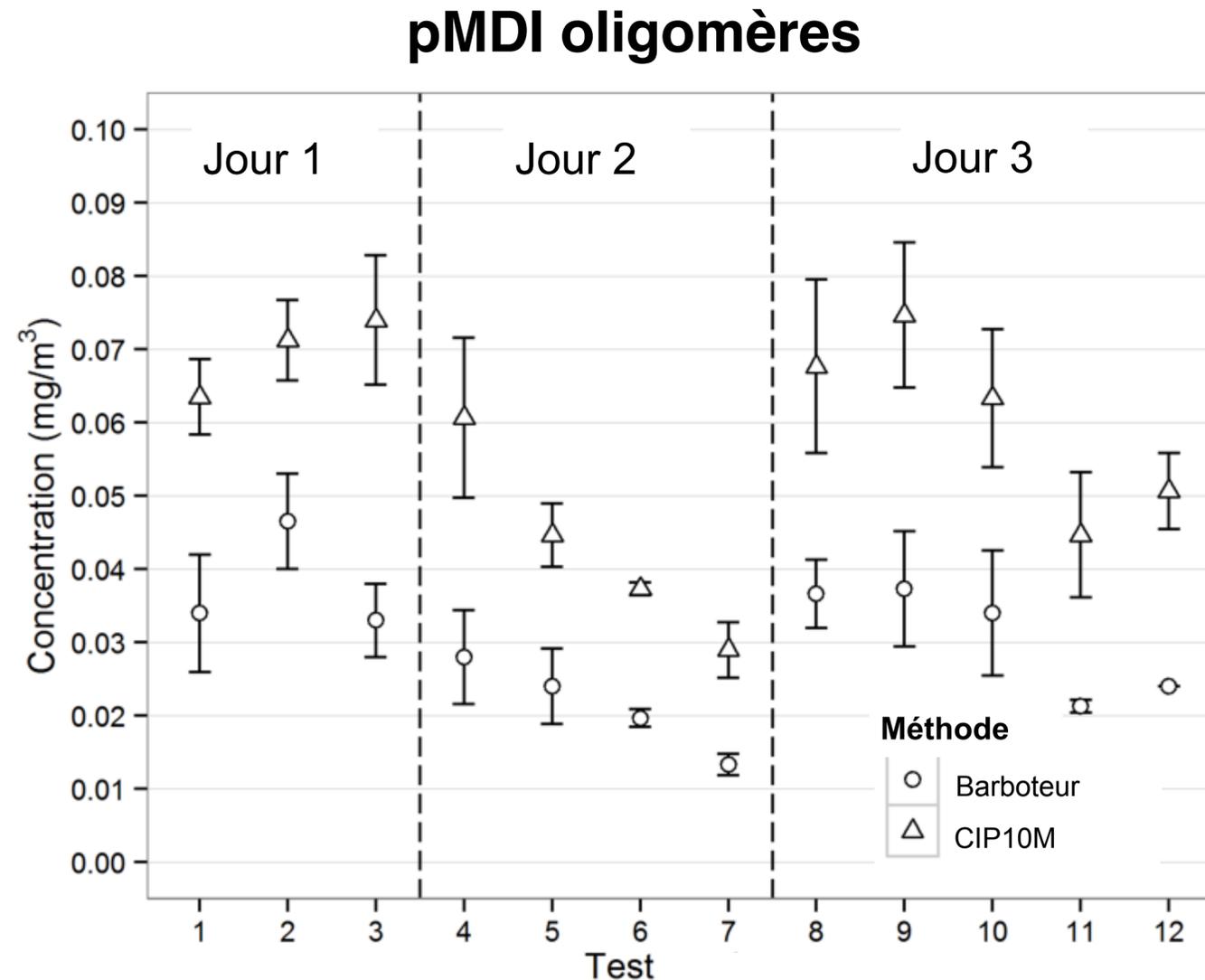
- Variabilité négligeable autant pour le monomère que les oligomères
- Le ratio du monomère sur oligomères est similaire à l'intérieur et à l'extérieur de la jarre (données non présentées)

# Comparaison terrain – CIP10M vs barboteur



- Les concentrations de MDI obtenues avec le CIP10M sont du même ordre de grandeur que les concentrations obtenues avec les barboteurs
  - Globalement 14 % inférieur [95 % intervalle de confiance approximé (IC) 2-26 %]
  - Un biais de 14 % est considéré très faible comparativement à la variabilité environnementale observée en milieu de travail avec les données d'exposition
- En restreignant les données au jour 1 et 2 uniquement, les résultats montrent que les deux méthodes procurent des résultats comparables [différence de 0 % (95 % IC -15 à 15 %)]

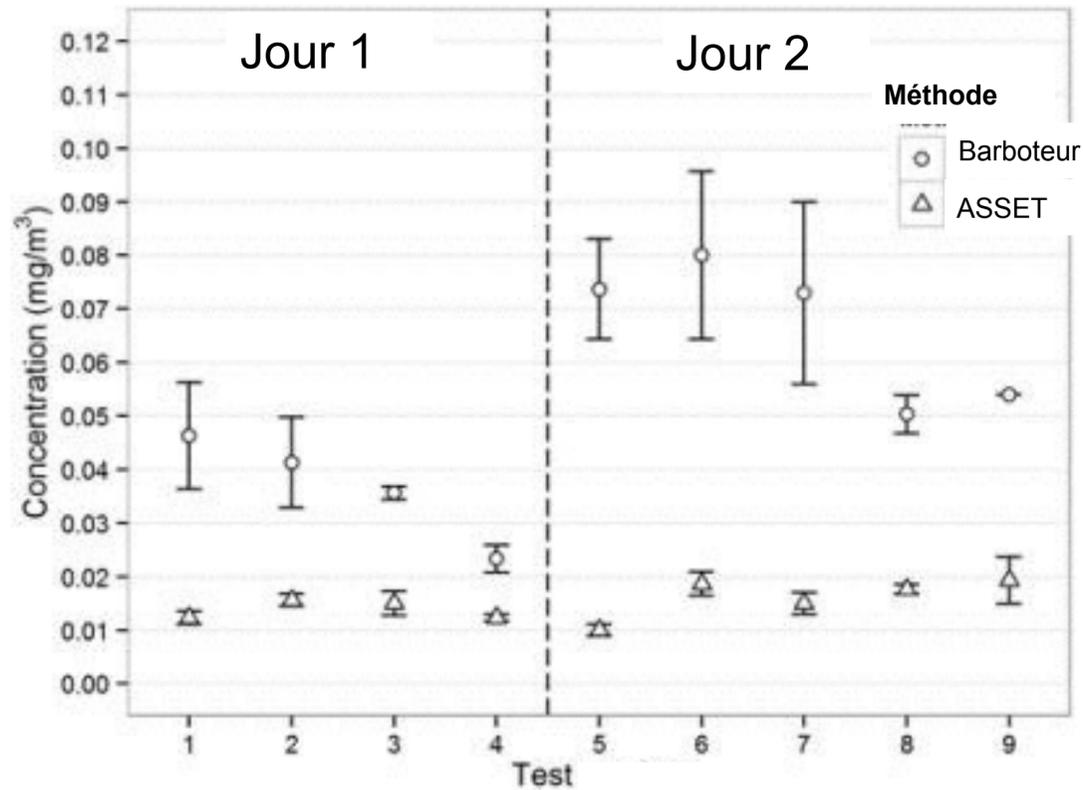
# Comparaison terrain – CIP10M vs barboteur



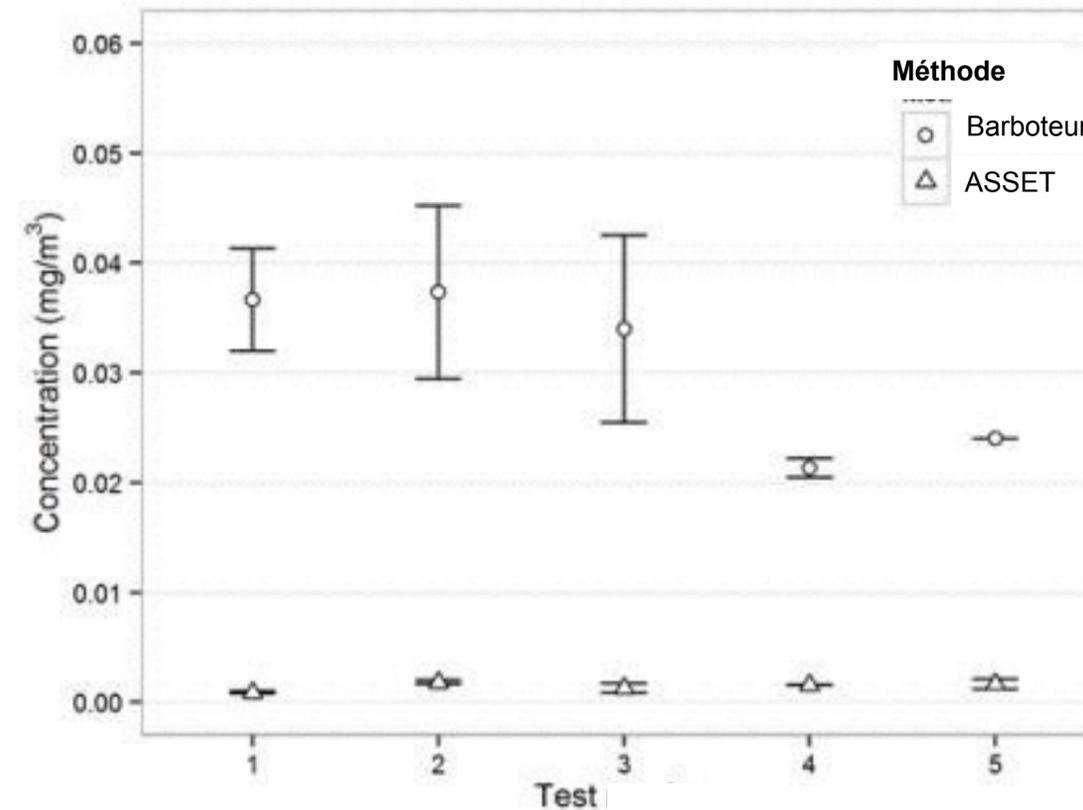
- Les CIP10M procurent des concentrations plus élevées que les barboteurs
  - Approximativement 2 x plus élevées [différence de 94 % (95 % IC 76-113 %)] que les barboteurs
  - Cette différence ne peut être interprétée, car même si les barboteurs sont utilisés comme méthode de référence, la récupération absolue pour les oligomères de MDI n'a jamais été établie pour cette méthode d'échantillonnage
- La quantité d'oligomères détectée est en accord avec la formulation de mousse utilisée
- Le CIP10M apparaît plus efficace que les barboteurs pour l'échantillonnage des oligomères de MDI

# Comparaison terrain – ASSET EZ4-NCO vs barboteur

## pMDI monomère



## pMDI oligomères



- L'ASSET EZ4-NCO :
  - Sous-estime significativement les concentrations de MDI monomère et oligomères
  - L'ASSET est présentement utilisé par des laboratoires pour la quantification de MDI dans des procédés à durcissement rapide malgré ces résultats

# Retombées

---

- **Méthodes de laboratoire**
  - HPLC-PDA pour échantillons de CIP10
  - LC-MS pour échantillons de ASSET
- **Présentations**
  - Congrès AQHSST 2014
  - Congrès AIHce 2014
- **Rapport IRSST R-924**

Analytical  
Methods



PAPER

## Adaptation of CIP10 for the sampling of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate aerosols

Cite this: *Anal Methods*, 2014, 6, 1101

Silvia Puscasu,<sup>ab</sup> Simon Aubin,<sup>a</sup> Huu Van Tra<sup>b</sup> and Sébastien Gagné<sup>\*a</sup>

***Publication n° 1 : Développement en laboratoire***

*Ann. Occup. Hyg.*, 2014, 1–11  
doi:10.1093/annhyg/meu100

**BOHS**  
The Chartered Society for  
Worker Health Protection



---

## CIP10 Optimization for 4,4-Methylene Diphenyl Diisocyanate Aerosol Sampling and Field Comparison With Impinger Method

Silvia Puscasu<sup>1,2</sup>, Simon Aubin<sup>1</sup>, Yves Cloutier<sup>1</sup>, Philippe Sarazin<sup>1</sup>,  
Huu V. Tra<sup>2</sup> and Sébastien Gagné<sup>1\*</sup>

***Publication n° 2 : Comparaison terrain CIP10M vs barboteur***

*Ann. Occup. Hyg.*, 2015, 1–10  
doi:10.1093/annhyg/mev025

**BOHS**  
The Chartered Society for  
Worker Health Protection



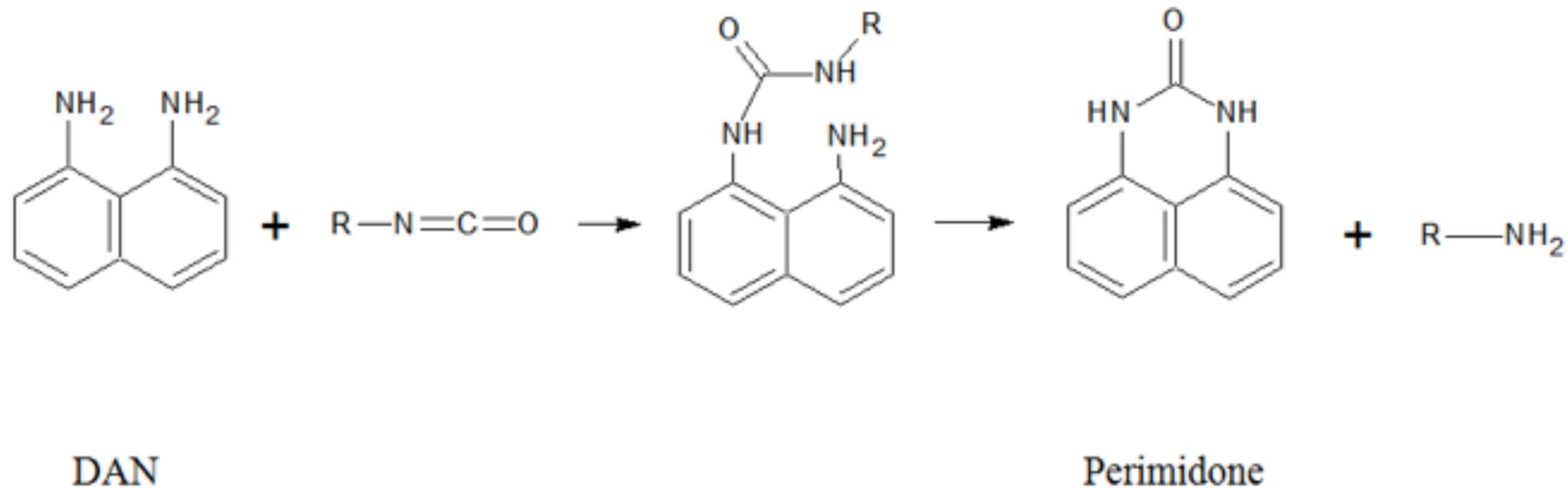
---

## Comparison between the ASSET EZ4 NCO and Impinger Sampling Devices for Aerosol Sampling of 4,4'-Methylene Diphenyl Diisocyanate in Spray Foam Application

Silvia Puscasu<sup>1,2</sup>, Simon Aubin<sup>1</sup>, Yves Cloutier<sup>1</sup>, Philippe Sarazin<sup>1</sup>,  
Huu Van Tra<sup>2</sup> and Sébastien Gagné<sup>1\*</sup>

***Publication n° 3 : Comparaison terrain ASSET vs barboteur***

# Retombées



## ***Collaboration avec l'International Isocyanate Institute (III)***

- *Utilisation d'un réactif novateur dans un CIP10 pour l'échantillonnage du MDI*
- *1 publication + 1 manuscrit soumis*
- *Présentation à l'AIHce 2017 (planifiée)*

# Conclusion

---

- L'efficacité des échantillonneurs doit être évaluée sur le terrain aussitôt que possible en développement de méthode et chaque échantillonneur doit être validé pour chaque application différente
- L'utilisation d'un CIP10 contenant du TBP comme cosolvant semble prometteuse pour l'échantillonnage d'aérosols de MDI pulvérisé sous forme de mousse isolante
- L'ASSET sous-estime significativement les concentrations de MDI vs les barboteurs pour l'application de mousse isolante
- Plusieurs publications sont maintenant disponibles à propos de ces travaux dans la littérature

# Remerciements

---

- Lucile Richard – laboratoire et échantillonnage terrain
- Claude Letourneau et Pierre Drouin – construction de la jarre
- Jacques Lesage – judicieux conseils
- Isolation Majeau et frère – échantillonnage terrain
- IRSST et UQAM – soutien instrumental et financier