



Validation d'un échantillonneur de type CIP10M avec réactif DAN pour l'évaluation d'aérosols de MDI en milieu de travail (activité 2015-0003)

Sébastien Gagné¹

Coauteurs : Silvia Puscasu¹, Simon Aubin¹, Philippe Sarazin¹, Lucile Richard¹ et Mark Spence²

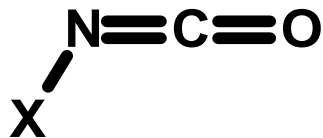
1. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST)

2. International Isocyanate Institute (III)

Plan de la présentation

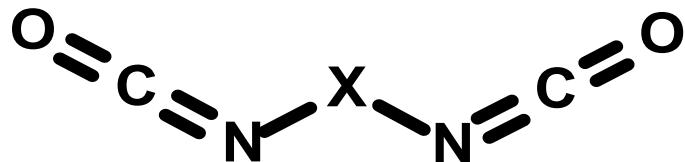
- Mise en contexte du projet
- Problématique et objectifs
- Résultats obtenus
- Retombées

Introduction – Nomenclature des isocyanates



Monoisocyanate

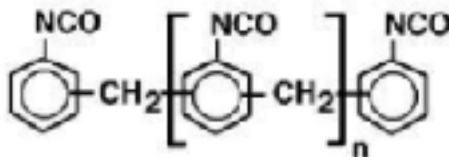
X = CH₃, CH₃CH₂, phényl ...



Diisocyanate
(monomère)

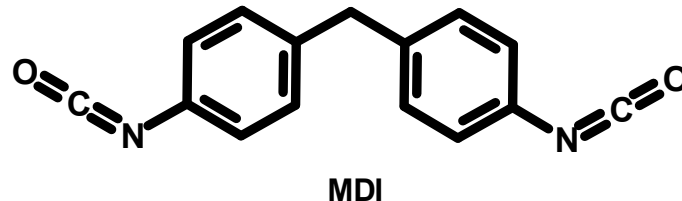
X = aliphatique, aromatique

Oligomère



Introduction – Utilisation du 4,4'-Méthylène Diphényl Diisocyanate (MDI)

- Le MDI est utilisé dans la production de matériaux de polyuréthane comme :
 - Mousse isolante pulvérisée
 - Ratio 50 % monomère / 50 % oligomère
 - Procédé à durcissement rapide
 - Aérosols $\approx 10\mu\text{m}$
 - Colle et adhésif (OSB)
 - pMDI / Polymère Phénol-formaldéhyde (85 % / 15 %)
 - Vapeurs et petites particules $< 1\mu\text{m}$

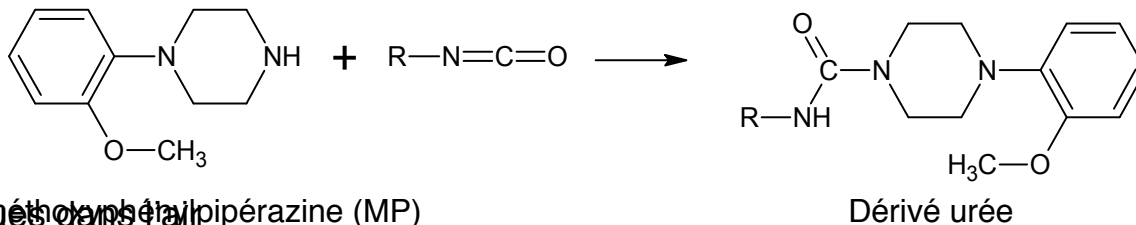


Introduction – Toxicité du MDI

- Les monomères et les oligomères de MDI sont de puissants sensibilisants et des irritants respiratoires et cutanés.
- La conséquence principale d'une surexposition en milieu de travail est l'asthme professionnel.
- La plupart des pays ont adopté une valeur limite d'exposition (VLE) de 5 ppb pour le monomère dans l'air.
- La toxicité de l'ensemble des fonctions isocyanates doit être considérée puisque les oligomères induisent l'asthme autant que les monomères.

Introduction – Échantillonnage du MDI

- Les monomères et les oligomères doivent être stabilisés durant l'échantillonnage suivi par une analyse en laboratoire.
- Dérivé typique formé :



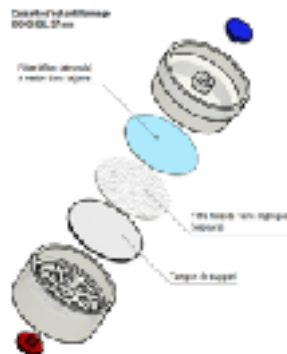
- Formes physiques dans l'air
 - Le MDI peut être présent dans le milieu de travail sous forme vapeur et sous forme aérosol en fonction du procédé impliqué.
 - Autant les vapeurs que les aérosols doivent être échantillonnés avec efficacité afin de rapporter une concentration exacte de MDI.

Introduction – Dispositifs d'échantillonnage pour les isocyanates



Barboteur

- ✓ Prélève avec efficacité les aérosols de MDI monomères et oligomères
- ✓ Risque de feu et d'explosion
- ✓ Pas pratique pour l'échantillonnage personnel (fuite)



Filtres

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



ASSET™ EZ4-NCO

- ✓ Facile d'utilisation et sans solvant
- ✓ Sous-estime les niveaux de MDI vs barboteur dans les applications à durcissement rapide

Les dispositifs d'échantillonnage disponibles sont limités pour l'échantillonnage efficace des aérosols de MDI

Introduction – Nouvelle technique d'échantillonnage pour les isocyanates



- Le CIP10 est une nouvelle technique d'échantillonnage pour les isocyanates
 - Permet l'échantillonnage personnel
- Débit d'échantillonnage de 10L/min avec une efficacité de captation > 95% (d.a. = $2.8 \mu\text{m}$ ou supérieur)
- Agent de dérivation MP peut être introduit facilement dans la coupelle (preuve de concept)

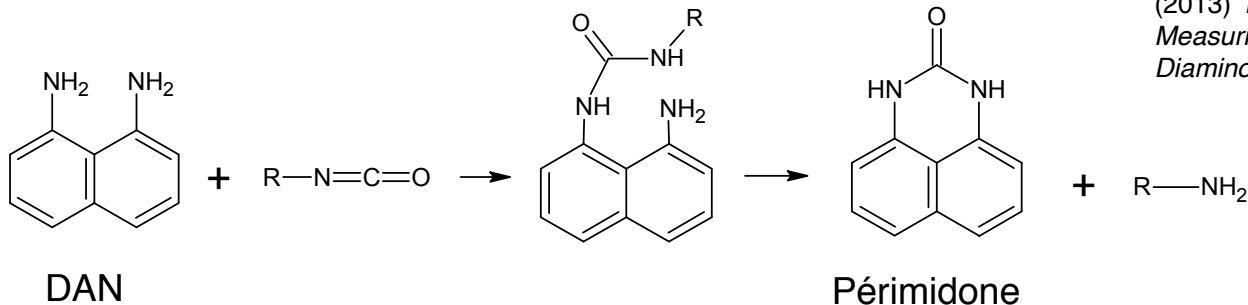
Introduction – Phase 1 : Projet 2013-0056

- Objectifs du projet 2013-0056 :
 - Adaptation laboratoire du CIP10 pour les isocyanates
 - Comparaison terrain entre CIP10, ASSET EZ4-NCO et barboteur pour l'échantillonnage de MDI issu de la mousse isolante pulvérisée
- Conclusions générales :
 - Le CIP10 est prometteur pour l'échantillonnage d'aérosols de MDI
 - L'ASSET EZ4-NCO sous-estime les niveaux d'aérosols de MDI
 - **Le réactif MP est banni dans certains pays d'Europe**

Objectifs de la phase 2 – Projet 2015-0003

- Utiliser dans le CIP10 un réactif de dérivation permis à travers le monde et efficace pour la mesure du monomère et des oligomères de MDI
- Développer une méthode LC-MS/MS robuste et sensible pour mesurer le dérivé
- Évaluer la performance du nouveau réactif de dérivation dans le CIP10
 - Atmosphères de mousse isolante pulvérisée
 - Atmosphère de liant de bois
 - Panneau de particules orientées (OSB)

Réactif de dérivation 1,8-diaminonaphtalène (DAN)



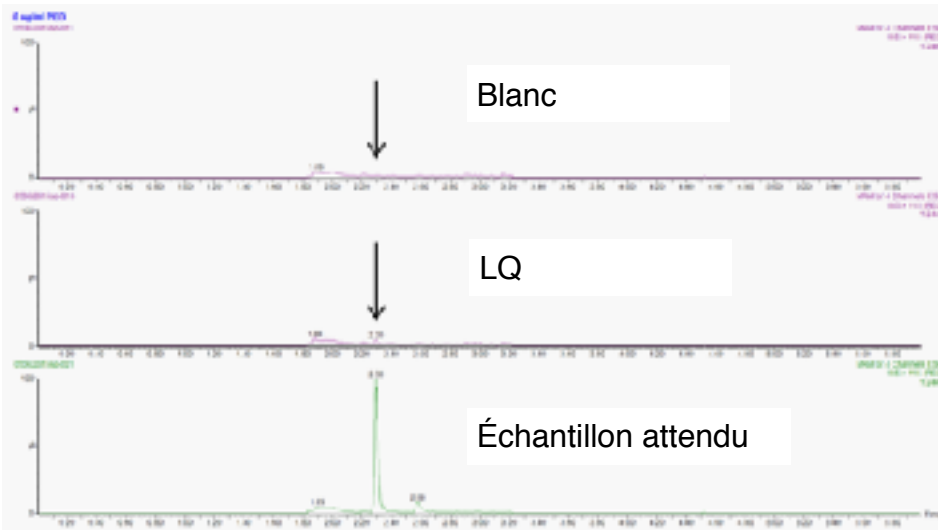
Bello D, Nourian F, Ernst MK, Steinmetz MA, Streicher RP. (2013) *Isocyanates and Health: Past, Present and Future. Measuring Total Reactive Isocyanate Group Using 1,8-Diaminonaphthalene (DAN)*. Bethesda, MD, USA, April 3-4.

- Le DAN a été identifié comme réactif de dérivation à être utilisé.
- Le DAN réagit avec les isocyanates dans l'échantillonneur pour former une urée.
- Durant une étape subséquente en laboratoire, une cyclisation se produit pour former un seul analyte, la périmidone, correspondant à chaque groupement NCO avec lequel le DAN a réagi.

Caractéristiques du DAN

- Permet la mesure des TRIG (Total Reactive Isocyanate Groups)
 - Évaluation de l'exposition ciblant les monomères et les oligomères
- Permet une évaluation directe des fonctions isocyanates sans se préoccuper des espèces individuelles (TDI, MDI, etc.) et de leur forme chimique (mono vs oligo)
 - En lien avec les effets à la santé qui sont liés à la fonction isocyanate plutôt qu'à l'espèce chimique
- Fournit un résultat comparable à une VLE exprimée en fonction NCO total ($\mu\text{gNCO}/\text{m}^3$) ou encore dans un contexte de prévention pour les pays ayant une réglementation en fonction des monomères

LC-MS/MS pour l'analyse de la périmidone



- UPLC-MS/MS Acquity Xevo TQ de Waters
 - Electrospray mode positif (ESI+)
 - Transitions MRM :
 - Périmidone : 185-115, 185-130
 - d6-Périmidone : 191-121

- **Colonne** : Kinetex C18 2,6 μm , 2,1 mm X 100 mm
- **Phase mobile** : MeOH + 0,1 % AF (éluant A), et eau + 0,1 % AF (éluant B)
- **Gradient**: 20 % éluant A pour 3 minutes, monté à 90 % éluant A pour 2 min, équilibré à 20 % éluant A pour 1 min

Performances analytique LC-MS/MS

LD estimé (ng/mL)	10	(0,01 µg/m³)*
LQ estimé (ng/mL)	34	(0,05 µg/m³)*
Linéarité (ng/mL)	50–2000	
R²	>0.990	
Réplicabilité (n=6)	100 ng/mL	8%
	500 ng/mL	1%
	1000 ng/mL	3%
	Moyenne	4%
Répétabilité (n=6)	100 ng/mL	7%
	500 ng/mL	4%
	1000 ng/mL	2%
	Moyenne	4%
Exactitude (n=6)	500 ng/mL	98% ± 8%
	1000 ng/mL	98% ± 2%
	2000 ng/mL	99% ± 6%

*Pour 60 min à 10L/min

- Les performances analytiques obtenues au laboratoire satisfont les attentes
- La méthode est jugée acceptable pour poursuivre avec des évaluations terrain

Échantillonnage dans une atmosphère simulée de mousse pulvérisée



3,1 m



4 m

- Demilec Airmetic Soya
- Demilec Isocyanate A100
- Échantillonnage : ≈ 25 minutes
- Couche : $\approx 1''$
- Applications totales : 5/panneau
- Concentration : $\approx 50-150$ % VLE

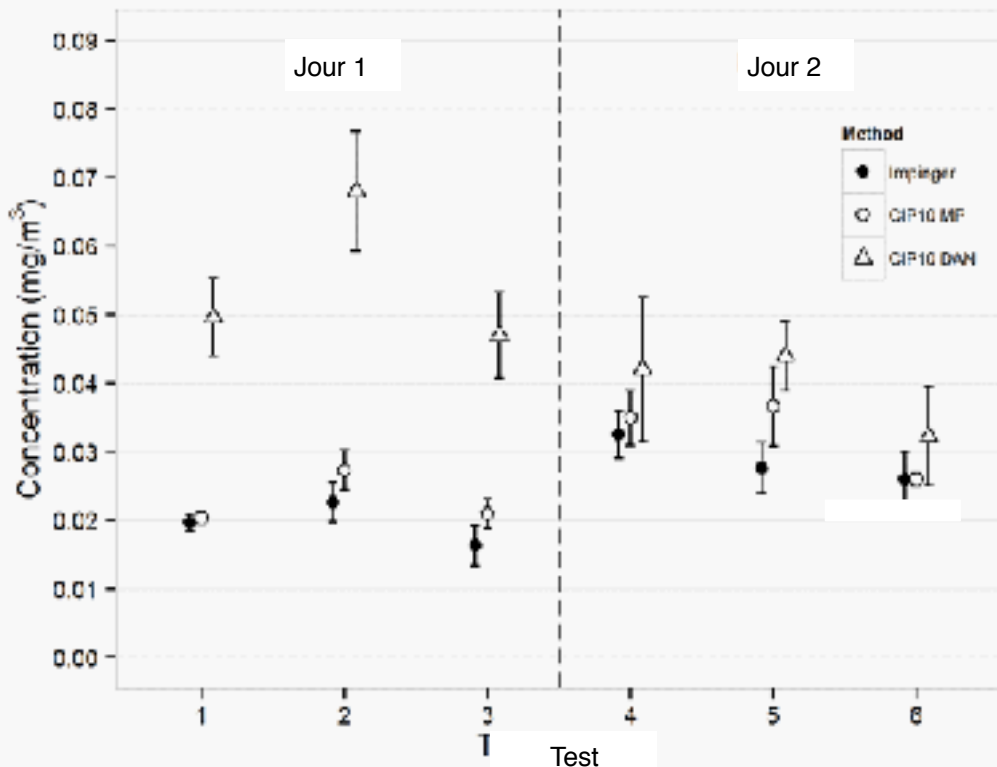
- 2 panneaux sur lesquels la mousse MDI est pulvérisée
- Jarre d'échantillonnage située au milieu de la pièce

Échantillonnage dans une atmosphère simulée de mousse pulvérisée



- Dimension de la jarre
 - Diamètre : 43 cm
 - Hauteur : 64 cm
 - Diamètre de l'orifice : 10 cm
 - Hauteur de la cheminée : 38 cm
 - Échantillonneurs attachés à 41 cm du fond
 - Ventilateur aspirant à 20 cm/sec
- Compatible avec tous les dispositifs d'échantillonnage
- Peut contenir jusqu'à 10 dispositifs actifs en parallèle à des débits variables
- Conçu pour permettre une atmosphère homogène (RSD entre 6 % et 26 % selon le test préliminaire)

Échantillonnage dans une atmosphère simulée de mousse pulvérisée



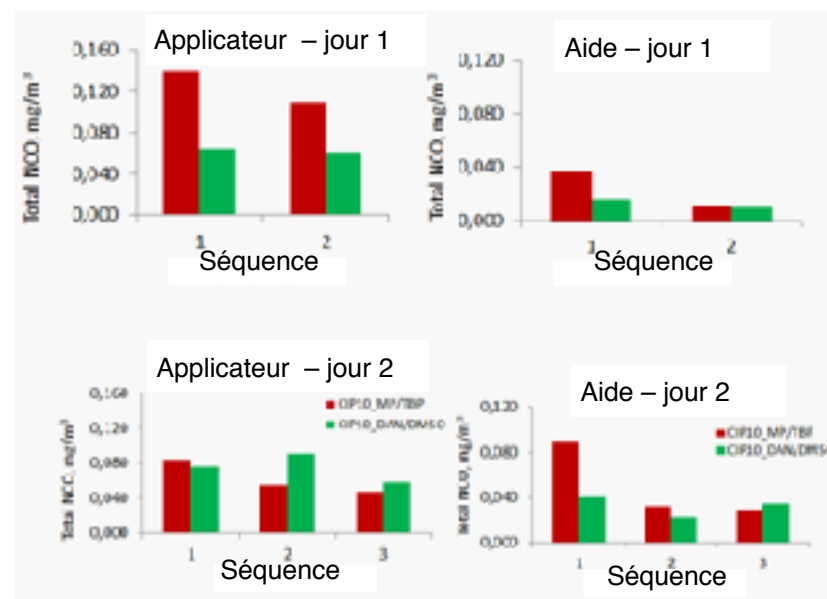
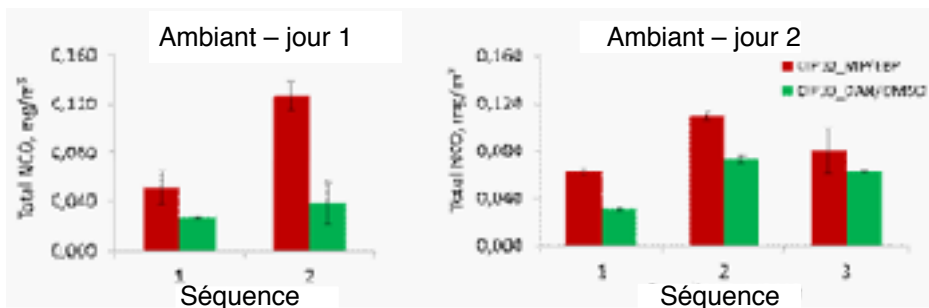
- Les concentrations déterminées avec l'échantillonneur CIP10/DAN étaient 98 % supérieures à celles du barboteur (méthode de référence)
 - Le CIP10/DAN procure des concentrations basées sur la quantité totale de fonctions isocyanates, ce qui est vraisemblablement plus abondant que les fonctions isocyanates du monomère et des plus petits oligomères
- La différence entre le jour 1 et le jour 2 peut s'expliquer par l'absorption d'eau du DMSO

Échantillonnages dans des atmosphères réelles de mousse pulvérisée



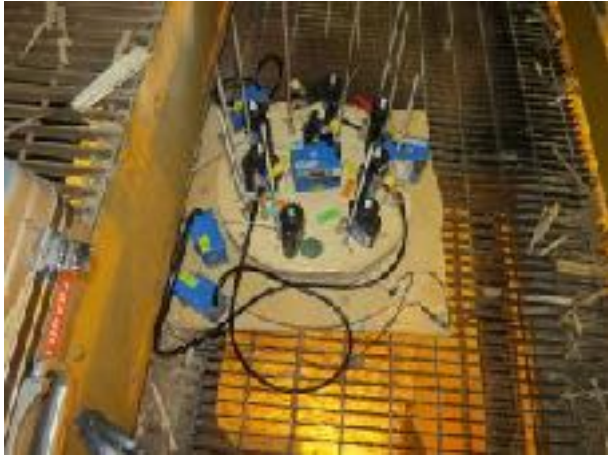
- Échantillons prélevés dans deux différentes maisons
- Échantillons personnels et ambiants collectés
- CIP10/MP utilisé comme méthode de référence

Échantillonnages dans des atmosphères réelles de mousse pulvérisée



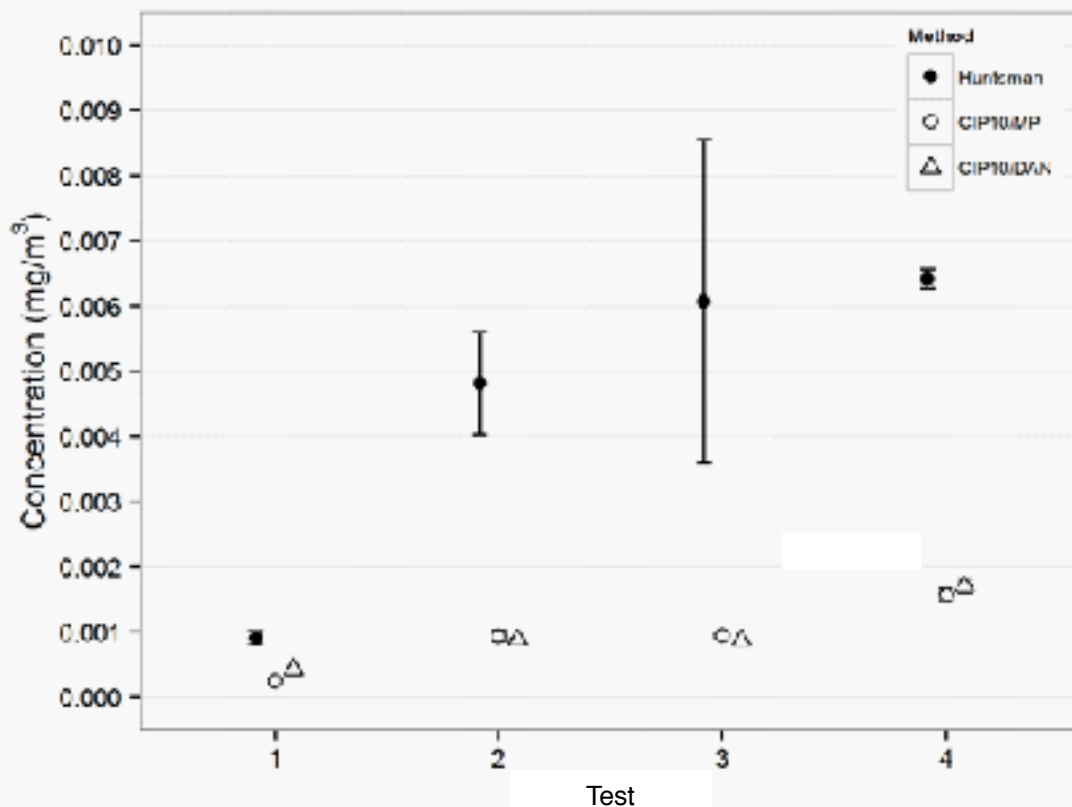
- Le CIP10/DAN procure des résultats plus bas que le CIP10/MP.
- Ceci peut être expliqué par le niveau d'humidité ou par un phénomène inconnu lié à la chimie de la méthode

Échantillonnage dans une usine de OSB



- Seuls des échantillons ambiants ont été prélevés
- Les échantillonneurs étaient placés à la fin de la ligne de mise en forme
- Des filtres de 13 mm avec MP ont été utilisés comme méthode de référence
- Distribution granulométrique $< 1\mu\text{m}$

Échantillonnage dans une usine de OSB



- Les concentrations étaient 80 % et 79 % plus basse pour le CIP10/MP et le CIP10/DAN respectivement comparativement à la méthode de référence.
- C'est un défi d'échantillonner des vapeurs et des petites particules sous $2,8\mu\text{m}$ avec un CIP10.

Retombées

- Présentation sous forme d'affiche

Sébastien Gagné, Silvia Puscasu, Simon Aubin, Philippe Sarazin and Mark Spence, «Evaluation of a Novel Combination Sampler/Reagent with Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry Detection to Measure 4,4'-Methylenediphenyldiisocyanate Atmospheres.» *65th ASMS Conference*, June 2017, Indianapolis, Indiana, US.

- Présentations orales

Sébastien Gagné, Silvia Puscasu, Simon Aubin, Philippe Sarazin, Lucile Richard and Mark Spence, «Evaluation of a Novel Combination Sampler/Reagent with Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry Detection to Measure 4,4'-Methylenediphenyldiisocyanate Atmospheres.» *17th post-ASMS Symposium*, October 2017, Toronto, ON, Canada.

Sébastien Gagné, Silvia Puscasu, Simon Aubin, Philippe Sarazin, Lucile Richard and Mark Spence, «Evaluation of a Novel Combination Sampler/Reagent with Liquid Chromatography Coupled to Tandem Mass Spectrometry Detection to Measure 4,4'-Methylenediphenyldiisocyanate Atmospheres.» *12th post-ASMS Symposium*, October 2017, Montréal, Qc, Canada.

Retombées

- 2 publications scientifiques

JOURNAL OF OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL HYGIENE
2015, VOL. 32, NO. 4, 398–401
<http://dx.doi.org/10.1080/15459625.2014.959941>

 Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Implementation and evaluation of an analytical method for a novel derivatizing agent to measure 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate atmospheres

Silvia Puscasu^a, Simon Aubin^a, Mark Spence^b, and Sébastien Gagné^a

^aInstitut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, Montréal, Québec, Canada; ^bInternational Isocyanate Institute, III Scientific Office, Manchester, United Kingdom

Annals of Work Exposure and Health, 2015, Vol. 49, No. 5, 363–374
doi: 10.1080/17445019.2015.1030333
Advance Access publication 11 March 2015
Original Article

 BOHS
The Chartered Society for
Workplace Health Protection

 OXFORD

Original Article

Use of the Novel Derivatizing Agent 1,8-Diaminonaphthalene With the CIP10 Sampler to Measure 4,4'-Methylene Diphenyl Diisocyanate Atmospheres

Silvia Puscasu¹, Simon Aubin¹, Philippe Sarazin¹, Lucile Richard¹, Mark Spence² and Sébastien Gagné^{1,*}

¹Laboratory Division, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail, 505 Boulevard De Maisonneuve Ouest, Montreal, Quebec H3A 2C2, Canada; ²International Isocyanate Institute, III Scientific Office, Bridgewater House, Whitworth Street, Manchester M1 6LT, UK

*Author to whom correspondence should be addressed. Tel: +514-393-8551; e-mail: sebastien.gagne@irst.qc.ca

Retombées

- Financement de la phase 3 par III
 - Projet 2017-0002 : Évaluation de l'efficacité de captation de différents systèmes de prélèvement pour les vapeurs d'isocyanates

Conclusion

- Une méthode LC-MS/MS robuste et sensible a été développée pour l'analyse de la périmidone (analyte liée au réactif DAN)
- Le réactif DAN s'est montré prometteur pour l'analyse des fonctions isocyanates totales permettant la mesure du monomère, des oligomères et du polymère non-réagi aussi.
- La chimie du DAN semble fonctionner, mais elle est limitée par le solvant DMSO qui absorbe l'eau durant l'échantillonnage dans le CIP10
 - Le DAN devrait être utilisé dans un système de prélèvement sans solvant
- Le CIP10, lorsqu'utilisé avec des médias d'échantillonnage adéquats comme le TBP/MP, démontre une façon innovatrice et efficace d'échantillonner les aérosols de MDI
- Le CIP10 a probablement atteint sa limite avec le procédé de OSB où les vapeurs et particules sous $1\mu\text{m}$ ne sont pas prélevées avec efficacité

Remerciements

- Claude Létourneau, Pierre Drouin et Jacques Lesage, pour leurs conseils judicieux.
- Isolation Majeau et Frères & Norbord qui nous ont ouvert leurs portes pour les échantillonnages terrain.
- IRSST et III pour le support instrumental et financier.

Questions

