

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

DÉVELOPPEMENT D'UN SYSTÈME DE GÉNÉRATION SOUS ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE ET COMPARAISON
DE MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT : CAS DES APPLICATIONS DE REVÊTEMENT À BASE DE DIISOCYANATE
D'HEXAMÉTHYLÈNE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

HUGUES HERMANN AHIENTIO

NOVEMBRE 2024

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire et qui ont soutenu mon parcours académique et technique aussi bien à l'Université du Québec à Montréal (UQÀM) qu'à l'Institut de recherche Robert Sauvé en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST).

Tout d'abord, ma reconnaissance va à l'endroit de mon directeur de recherche, M. Jacques Lesage, pour son encadrement, ses précieux conseils et son soutien constant tout au long de ce projet. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité et ses encouragements ont été indubitablement essentiels à l'accomplissement de ce travail. Je remercie également mon second directeur de recherche, Pr Livain Breau, pour ses conseils efficaces, sa minutie dans la qualité du travail accompli et sa promptitude à répondre aux sollicitations lorsqu'elle était nécessaire à l'avancement de ce projet.

Mes sincères remerciements vont particulièrement à l'endroit de M. Simon Aubin, mon superviseur à l'IRSST, avec qui j'ai travaillé permanemment en étroite collaboration, et à qui je reconnais devoir la quintessence de mes connaissances sur les isocyanates. Merci Simon pour ta patience, ta disponibilité sans faille, ton abnégation dans le travail bien fait et pour bien d'autres qualités techniques, scientifiques et humaines que je te reconnais.

J'adresse mes remerciements à M. Sébastien Gagné. Merci, très cher Sébastien, pour ton expertise, tes suggestions éclairées et ton aide précieuse dans le développement et la réalisation de ce projet de recherche. Tes contributions ont enrichi ce travail de manière significative.

Ce travail a vu la contribution fondamentale de M. Loïc Wingert, dont les qualités d'expertise en mécanique des fluides étaient inéluctables dans ma compréhension des phénomènes associés à cette discipline. Merci, Loïc pour ton accompagnement assidu dans réalisation de ce projet aussi bien au laboratoire que sur le terrain. La pesanteur de tes avis dans les discussions scientifiques ont bonifié les interprétations de nos résultats.

Un grand merci à l'ensemble des membres du laboratoire de l'IRSST pour leur collaboration et leur soutien, particulièrement à M. Pierre-Luc Cloutier et son équipe. Merci à vous pour votre assistance

technique, votre camaraderie, vos conseils, et pour avoir rendu ces années de recherche plus agréables. Sans oublier M. François Gouin, pour son assistance technique avec le matériel d'échantillonnage lors des sorties terrain, M. Marc Langlais et M. Vicente Fernandez pour l'aide apportée au montage et à l'optimisation du système de génération en laboratoire.

Un remerciement particulier à M. Charles Larocque, mon ami et collègue pour sa disponibilité constante et son esprit de service qui ont animé mes travaux lors des analyses des échantillons en laboratoire. Merci Charles pour nos échanges enrichissants, et les moments de partage tout au long de cette aventure académique.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude la plus sincère aux membres de ma famille, pour leur amour, leur soutien inconditionnel, et leur encouragement tout au long de mes études. Sans leur présence à mes côtés, ce travail n'aurait pas été possible. Je nomme ainsi, ma providentielle et admirable épouse, Ivane Corine et mes enfants : Mila, Allobouet, Adja et Minihle.

*“ Actiões nostras, quæsumus Dómine, aspirádo
præveni et adiuvádo proséquere: ut cuncta nostra
orátio et operátio a te semper incípiat, et per te cæpta
finiátur. Per Christum Dóminum nostrum. ”*

Missale Romanum

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES TABLEAUX	ix
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES.....	x
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xii
RÉSUMÉ	xiii
ABSTRACT	xv
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Nomenclature et applications.....	1
1.2 Synthèse des isocyanates.....	3
1.3 Réactivité des isocyanates	4
1.4 Utilisation du HDI en milieu de travail	5
1.5 HDI dans les procédés de revêtements pour carrosserie	7
1.6 Isocyanates aéroportés et sources d'exposition.....	8
1.7 Effets sur la santé	8
1.8 Règlementation.....	10
1.9 La mesure des isocyanates dans l'air	11
1.10 Défis de l'évaluation de l'exposition	17
1.11 Objectifs de l'étude	21
CHAPITRE 2 Article	23
2.1 Introduction	27
2.2 Materials and Methods.....	30
2.2.1 Part 1 - Chemicals	30
2.2.2 Part 2 – Generation System	30
2.2.3 Part 3 – Air Sampling and Analysis.....	33
2.2.3.1 Sampling Methods.....	33
2.2.3.2 Particle-size Distribution.....	35
2.2.3.3 Laboratory Analysis.....	36
2.2.4 Part 4 – Test Description and Data Processing	36
2.2.4.1 Generation system validation.....	36
2.2.4.2 Accumulation study	37

2.2.4.3	Intercomparison study.....	37
2.2.4.4	Data processing.....	37
2.3	Results and discussion.....	40
2.3.1	Generation system validation.....	40
2.3.2	Study of accumulation.....	41
2.3.3	Method comparison.....	43
2.3.4	Isocyanates partition within samplers.....	45
2.3.5	Method comparison.....	49
2.4	Conclusions.....	53
2.5	Conflicts of interest.....	54
2.6	Acknowledgements.....	54
CHAPITRE 3 COMPARAISON TERRAIN DES METHODES D'ÉCHANTILLONNAGE D'AIR DU HDI MONOMÉRIQUE ET POLYMÉRIQUE DANS UN ATELIER DE RÉPARATION DE CARROSSERIE AUTOMOBILE ..		55
3.1	A propos du procédé de pulvérisation.....	55
3.2	Travaux réalisés dans les ateliers de carrosserie et peinture.....	56
3.3	Méthodologie.....	57
3.3.1	Stratégie et lieu d'échantillonnage.....	57
3.3.2	Collecte des échantillons.....	59
3.3.3	Traitement et analyse des échantillons.....	61
3.3.4	Analyse des données.....	61
3.4	Résultats et discussions.....	62
3.4.1	Composition en isocyanates des produits utilisés.....	62
3.4.2	Homogénéité.....	63
3.4.3	Distribution granulométrique des particules d'aérosol.....	64
3.4.4	Étude de l'accumulation.....	65
3.4.5	Comparaison des méthodes de prélèvement.....	71
3.4.6	Comparaison des méthodes de prélèvement.....	71
CONCLUSION.....		75
ANNEXE A Electronic Supplementary Information (ESI) : Article.....		78
RÉFÉRENCES.....		82

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Technique d'échantillonnage par barboteur + filtre en aval, selon Marand (A. Marand, 2004)	12
Figure 1.2 Technique d'échantillonnage par filtre FV imprégné de 37 mm (configuration ISO-Chek, (Lesage et al., 1992)), selon Henneken (Henneken et al., 2007)	14
Figure 1.3 Technique d'échantillonnage dichotomique : dénudeur + filtre, selon Marand (A. Marand, 2004)	15
Figure 1.4 Technique d'échantillonnage par centrifugation avec le dispositif CIP 10 (Métropol, 2022; TECORA, 2021)	16
Figure 2.1 Modular generation system : spray chamber top view (left) and system front overview (right) (dimensions in cm)	32
Figure 2.2 Computational fluid dynamics modeling of airflow behavior in the exposure chamber	32
Figure 2.3 Size-distribution of particles containing isocyanurate obtained by Marple cascade impactor	41
Figure 2.4 Clearcoat droplet particles collected on impregnated GFF (MP-Swin), a: blank (MP-impregnated filter before spray), b: after one spray, c: after two sprays	42
Figure 2.5 HDI (left) and isocyanurate (right) distribution within the different samplers for all intercomparison experiments	47
Figure 2.6 Bland–Altman plots comparing MP-37, MP-Swin and Asset methods to impinger for HDI (left) and isocyanurate (IC) (right). The relative bias (y axis) consists of the difference between the two paired measurements divided by the mean of these two measurements. The HDI or IC mass (x axis) consists of mass collected by the compared method.	51
Figure 3.1 Illustration de la formation d'aérosols pendant les activités de pulvérisation, selon Hahn et al. Les gouttelettes non déposées constituent l'excès de pulvérisation. Les gouttelettes mûrissent en raison de l'évaporation du solvant et rétrécissent jusqu'à une taille finale en fonction de la concentration du composant non volatil dans la formulation. À l'intérieur du cône de pulvérisation, la vapeur de solvant peut atteindre la saturation en raison de la grande surface du liquide dispersé (Hahn et al., 2021).	56
Figure 3.2 Collecte des échantillons pendant l'application de couches de vernis en cabine de peinture.	59
Figure 3.3 Arbre d'échantillonnage avec échantillonneurs connectés à des pompes (1) cassette parois fermées 37 mm, (2) cassettes Swinnex 13 mm, (3) Asset et (4) Barboteur avec filtre imprégné MP en aval	60
Figure 3.4 Concentration en HDI et en isocyanurate des revêtements appliqués montrant leur différence de composition (méthode MP-Swin)	62

Figure 3.5 Boîtes à moustaches représentant l'homogénéité de l'atmosphère pendant les prélèvements en cabine de peinture (n = 4 par boîte).....	64
Figure 3.6 Distribution de l'isocyanurate en fonction de la taille des particules obtenue par impacteur à cascade Marple lors de la pulvérisation de vernis	65
Figure 3.7 Filtres imprégné 37 mm (gauche) et 13 mm (droite) montrant des taches résiduelles de pigment à leur centre au moment de l'extraction sur terrain	67
Figure 3.8 Images au microscope électronique à balayage des particules collectées sur filtre en fibre de verre (méthode MP-Swin) lors de la pulvérisation en cabine de peinture, a : témoin (filtre imprégné de MP avant pulvérisation), b,c,d: après pulvérisation d'un vernis, e,f: après pulvérisation d'un revêtement intermédiaire de couleur	70
Figure 3.9 Boîtes à moustaches montrant les biais entre les méthodes MP-Swin, MP-37 et Asset par rapport à la méthode de référence barboteur (ligne rouge) en milieu professionnel et en laboratoire	72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 Principaux isocyanates rencontrés dans les procédés industriels.....	2
Tableau 1.2 Volatilité des isocyanates les plus couramment utilisés (National Library of Medicine, 2022)	6
Tableau 1.3 Principales méthodes d'évaluation des isocyanates dans l'air	17
Table 2.1 Summary of sampling and analysis methods for HDI monomer and isocyanurate	34
Table 2.2 Description of sample collector sub-sections analyzed separately.....	35
Table 2.3 HDI and oligomers mass collected by MP-Swin for the clear coat accumulation study	41
Table 2.4 Overview of the 6 experiments in terms of spray and sampling time and measured isocyanates	44
Table 2.5 Average of intra-method variability, expressed as RSD, obtained in all six experiments	44
Tableau 3.1 : Masses de HDI et d'isocyanurate collectées par la méthode MP-Swin pour l'étude d'accumulation	66
Tableau 3.2 Aperçu des 10 expériences en termes de temps de pulvérisation et d'échantillonnage, ainsi que des isocyanates mesurés.....	68
Tableau 3.3 Moyennes des variabilités intra-méthode des expériences réalisées.....	71

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

AP	Asthme professionnel
DAN	1,8-Diaminonaphthalène
HPLC	High performance liquid chromatography
ANOVA	Analysis of variance
MAMA	9-(N-méthylaminométhyl)anthracène
MP ou MOPIP	1-(2-méthoxyphényl) pipérazine
OEL	Occupational exposure limit
PP	1-(2-Pyridyl)pipérazine
RSST	Règlement sur la santé et la sécurité du travail
UQÀM	Université du Québec à Montréal
VEMP	Valeur d'exposition moyenne pondérée
ACGIH®	American Conference of Governmental Industrial Hygienists
ACN	Acétonitrile
CIP10	Capteur individuel de polluants
COSV	Composés organiques semi-volatils
DBA	Dibutylamine
CFC	Closed-face cassette (cassette faces fermées)
ELPI+	Impacteur électrique à basse pression (Electrical Low Pressure Impactor)
FV	Fibres de verre
GF	Glass fiber
GFF	Glass fiber filter
HDI	Diisocyanate d'hexaméthylène
IPDI	Diisocyanate d'isophorone
IRSST	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
ISO	Institut international de normalisation
LC	Chromatographie en phase liquide
LOQ	Limit of quantification
MAP	1-(9-anthracènylméthyl)pipérazine
MDI	Diisocyanate de diphénylméthane
MMAD	Diamètre aérodynamique médian massique
MS	Spectrométrie de masse
NCO	Fonction isocyanate
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OPS	Optical Particle Sizer
HVBP	Haut Volume Basse Pression
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PU	Polyuréthane
TRIG	Total Reactive Isocyanate Group
UV	Ultraviolet
TLVs®	Threshold limit value (ACGIH®)

BEIs®	Biological Exposure Indices (ACGIH®)
SNBOSH	Swedish National Board of Occupational Safety and Health
IOM	Institute of Occupational Medicine
EMR	Écart moyen relatif
RSD	Relative Standard Deviation

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

μg	microgramme
μm	micromètre
g	gramme
kV	kilovolt
m^3	mètre-cube
min	minute
ms	milliseconde
L	litre
mg	milligramme
mL	millilitre
mm	millimètre
ppm	partie par million
ppb	partie par milliard
Pa	Pascal

RÉSUMÉ

Les isocyanates sont des composés chimiques hautement réactifs contenant le groupe fonctionnel – N=C=O. Ils sont majoritairement rencontrés dans différents procédés de fabrication industrielle utilisant le polyuréthane comme matériau de base: peinture et de vernis, matelas, mousses isolantes, élastomères, adhésifs, revêtements, insecticides et résines. Lorsqu'ils sont utilisés en procédé de pulvérisation, ils se présentent sous forme de vapeur et d'aérosols dont l'exposition sous leur forme libre peut causer des effets néfastes sur la santé par voies cutanée et respiratoire. Ce sont des contaminants semi-volatils toxiques difficiles à évaluer dans les milieux de travail et qui constituent l'une des principales causes d'asthme professionnel au Québec. Nonobstant l'utilisation des méthodes standardisées pour l'évaluation de l'exposition aux isocyanates, des différences significatives ont été relevées entre les résultats qu'elles fournissent, remettant en question leur capacité à fournir des données véritablement représentatives des niveaux d'exposition. Alors que les normes internationales, déjà publiées ou en cours d'élaboration, exigent une validation accrue des méthodes, il apparaît inapproprié de constater une telle disparité entre les méthodes validées et couramment utilisées dans le contexte de la santé d'individus. Cette recherche avait pour objectif d'optimiser et de valider un système de génération modulaire sous atmosphère contrôlée dans le but de réaliser l'évaluation de la performance de différentes méthodes de mesure d'hexaméthylène de diisocyanate (HDI) par des études d'inter-comparaison en laboratoire et sur le terrain.

Ce système se compose d'une chambre de génération configurées pour pulvériser du vernis de carrosserie automobile (produit commercial) à l'aide d'un pistolet à peinture et d'une chambre d'exposition où étaient captés les particules d'aérosol sur huit points d'échantillonnage équidistants. Le système entier était sous contrôle du débit, de la température et de l'humidité relative.

Ce système était capable de générer des particules ayant un diamètre aérodynamique massique médiant (MMAD) de 4.5 μm . Des valeurs d'écart-type relatif de 5,8% et de 16,5%, respectivement pour le monomère HDI et l'isocyanurate, rendaient compte de l'homogénéité du système, tandis que la stabilité dans le temps du système était estimée à 9,7%.

La capacité du système à reproduire les conditions réelles de génération, du type de revêtement utilisé, a été évalué en laboratoire et sur le terrain, dans un atelier de réparation de carrosserie automobile. Les méthodes mises à l'épreuve utilisaient les dispositifs de prélèvement suivants : cassette avec filtre de 13 mm (réactif MOPIP), cassette à faces fermée avec filtre de 37 mm (réactif MOPIP), Asset EZ-NCO (dénudeur et filtre, réactif DBA) et barboteur avec filtre en aval (réactif MOPIP), comme méthode de référence. Les isocyanates prélevés étaient analysés par chromatographie liquide avec détecteur ultraviolet et spectrométrie de masse, selon le cas.

Les travaux ont révélé qu'il n'y avait pas de différence significative (ANOVA, $p > 0,05$) dans l'efficacité de collection du HDI de ces méthodes par rapport à la référence tant sur le terrain qu'en laboratoire. Dans le cas de l'isocyanurate, les mêmes tendances étaient observées au laboratoire, par ailleurs sur le terrain, un biais important était constaté. Cette différence s'expliquait par l'effet synergique de la grande taille des particules (MMAD = 15 μm), encore liquide au moment de leur collecte, et de leur accumulation avec le temps; ce qui réduisaient l'accessibilité aux agents de dérivation, typiquement pour les dispositifs d'échantillonnage utilisant des supports imprégnés. Cette approche a mis en évidence l'importance de

choisir des techniques d'échantillonnage adaptées pour obtenir des évaluations précises des émissions d'isocyanates.

Mots clés : HDI, isocyanurate, aérosols, système de génération, échantillonnage, comparaison de méthodes

ABSTRACT

Isocyanates are highly reactive chemical compounds containing the functional group $-N=C=O$. They are predominantly encountered in various industrial manufacturing processes that use polyurethane as a base material, such as in paints and varnishes, mattresses, insulating foams, elastomers, adhesives, coatings, insecticides, and resins. When used in spray processes, isocyanates are present in both vapor and aerosol forms, and exposure to their free form can cause harmful health effects through skin contact and inhalation. These semi-volatile toxic contaminants are difficult to assess in workplace environments and are one of the leading causes of occupational asthma in Quebec. Despite the use of standardized methods for assessing isocyanate exposure, significant differences have been observed between the results they provide, raising concerns about their ability to deliver truly representative data on exposure levels. While international standards, either published or under development, call for increased validation of these methods, it is inappropriate to observe such disparity between the validated methods commonly used in the context of individual health protection.

The objective of this research was to optimize and validate a modular generation system under controlled atmosphere conditions to evaluate the performance of various methods for measuring hexamethylene diisocyanate (HDI) through inter-comparison studies conducted both in the laboratory and in the field. This system consists of a generation chamber configured to spray automotive clearcoat (commercial product) using a paint gun and an exposure chamber where aerosol particles were collected at eight equidistant sampling points. The entire system was controlled for flow rate, temperature, and relative humidity.

The system was capable of generating particles with a mass median aerodynamic diameter (MMAD) of $4.5\ \mu\text{m}$. The homogeneity of the generation system through relative standard deviation values of 5.8% and 16.5%, respectively for HDI monomer and isocyanurate, while its stability over time was estimated at 9.7%. The ability of the system to reproduce workplace generation conditions, including the type of coating used, was evaluated both in the laboratory and in the field, in an automotive body repair shop. The methods tested employed the following sampling devices: cassette with a 13 mm filter (MOPIP reagent), closed-face cassette with a 37 mm filter (MOPIP reagent), Asset EZ4-NCO (denuder and filter, DBA reagent), and impinger with downstream filter (MOPIP reagent), the latter serving as the reference method. The collected isocyanates were analyzed by liquid chromatography with ultraviolet detection and mass spectrometry.

The study revealed no significant difference (ANOVA, $p > 0.05$) in the collection efficiency of HDI by these methods compared to the reference, both in the field and in the laboratory. For isocyanurate, similar trends were observed in the laboratory; however, in the field, a significant bias was noted. This difference was explained by the synergistic effect of the large particle size (MMAD = $15\ \mu\text{m}$), still liquid at the time of collection, and their accumulation over time, which reduced accessibility to the derivatizing agents, typically for sampling devices using impregnated filters. This approach highlighted the importance of selecting appropriate sampling techniques to obtain accurate assessments of isocyanate emissions.

Keywords: HDI, isocyanurate, aerosols, generation system, sampling, method comparison

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

Les isocyanates sont des composés chimiques hautement réactifs contenant le groupe fonctionnel –N=C=O. La première synthèse d'un isocyanate organique a été rapportée par A. Wurtz en 1848, tandis que leur synthèse commerciale à partir d'amines et de phosgène a été découverte par W. Hentschel en 1884 (Six et Richter, 2003). Leur utilisation a gagné en intérêt dans les années 1930 lorsque la réaction de polymérisation par addition d'isocyanates difonctionnels et de polyols pour produire des polyuréthanes a été découverte par O. Bayer et ses collaborateurs (Bayer, 1947). Aujourd'hui, les isocyanates les plus utilisés comprennent : le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane (MDI), le diisocyanate de toluène (TDI), le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), le diisocyanate d'isophorone (IPDI) et leurs dérivés.

La réactivité élevée des isocyanates avec des molécules actives contenant un proton labile, telles que les polyalcools et les amines primaire et secondaire, permet la synthèse d'une large gamme de produits en polyuréthane (Mattke et Olbert, 2012). Ces derniers sont prisés pour leur résistance mécanique et à l'abrasion, leur flexibilité et leur durabilité (Massinissa et Mhamed, 2020). Ils sont ainsi largement utilisés dans diverses industries pour la production de plastiques polyuréthanes (PU), d'élastomères, de peintures, d'adhésifs, de revêtements, d'insecticides et de résines (Heath, 2017; Pedata et al., 2017).

1.1 Nomenclature et applications

Les isocyanates peuvent être classifiés en trois catégories selon le nombre de groupement NCO: les monoisocyanates, les diisocyanates et les polyisocyanates. Les monoisocyanates ont uniquement un groupe NCO attaché à une molécule organique. Ils sont généralement utilisés comme intermédiaires dans la synthèse organique pour produire des produits agricoles, pharmaceutiques et pesticides (Maître & Perdrix, 2004). Les exemples incluent l'isocyanate de méthyle, l'isocyanate de butyle et l'isocyanate de phényle. Les monoisocyanates ne sont pas ou peu utilisés au Québec, et seul l'isocyanate de méthyle est réglementé (RSST, Roberge et al., 2013).

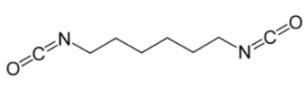
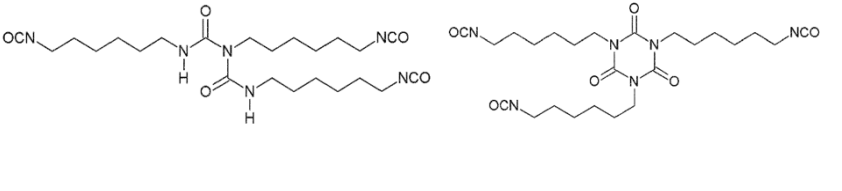
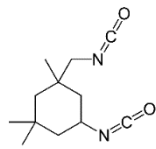
Les diisocyanates ont deux groupes NCO attachés à une molécule organique. Ces molécules sont principalement utilisées dans la production de polyuréthane. Les plus couramment utilisés dans

l'industrie, par ordre décroissant de volatilité, incluent l'hexaméthylène-diisocyanate (HDI) et l'isophorone-diisocyanate (IPDI) pour les vernis, les revêtements et les peintures; le diphenyl-méthylène-diisocyanate (MDI) et le toluène-diisocyanate (TDI), pour les mousses flexibles et rigides, les revêtements de sol et les adhésifs (Cocker, 2007; Roberge et al., 2013b).

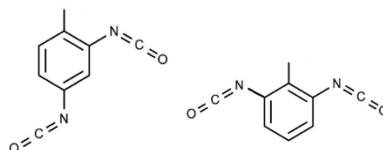
Les polyisocyanates, également connus sous le nom d'oligomères ou de prépolymères, ont au moins trois groupes NCO attachés à une molécule organique. Ils sont moins volatils que les monoisocyanates et diisocyanates, ce qui en fait des produits plus sécuritaires pour les travailleurs qui peuvent y être exposés au cours de leur utilisation (White, 2006). Ils sont utilisés comme précurseurs pour la production de polyuréthane ou comme additifs dans diverses applications (RSST, Québec (Province), 2014).

Une autre classification des isocyanates en fonction de leur structure inclut : les isocyanates aliphatiques, alicycliques et aromatiques. Le tableau 1.1 ci-dessous donne un aperçu synoptique des principaux isocyanates rencontrés dans les procédés industriels.

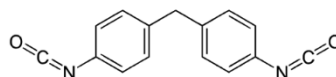
Tableau 1.1 Principaux isocyanates rencontrés dans les procédés industriels

Nom	Structure moléculaire
Diisocyanate de 1,6 hexaméthylène (HDI)	
Oligomères HDI (biuret et isocyanurate)	
Diisocyanate d'isophorone (IPDI)	

Diisocyanate de
toluène (isomères 2,4
et 2,6 TDI)

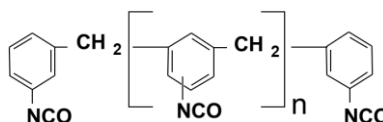


4,4' Diisocyanate de
diphénylméthane (4,4'
MDI)



Oligomères MDI

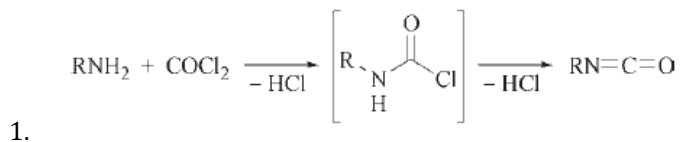
(n = 1 à 5)



1.2 Synthèse des isocyanates

La réaction de phosgénéation des amines primaires est la méthode la plus efficace et économiquement rentable pour produire à grande échelle les isocyanates. Dépendamment du point d'ébullition et la basicité de l'amine primaire, cette réaction peut être réalisée en phase liquide ou gazeuse. Les solvants utilisés incluent des hydrocarbures tels que le toluène, le xylène, le décahydronaphtalène, le chlorobenzène et l'ortho-dichlorobenzène. Les hydrocarbures chlorés sont préférés dans cette réaction en raison de leur polarité plus élevée, ce qui facilite la dissolution des chlorures d'amines formés (Six & Richter, 2003). La réaction globale est illustrée dans l'équation 1 ci-dessous.

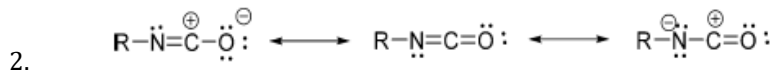
Équation 1 : Formation d'un isocyanate à partir de la phosgénéation d'une amine primaire



1.3 Réactivité des isocyanates

Le groupement isocyanate se présente sous-forme d'une structure linéaire, avec deux doubles liaisons cumulées N=C et C=O. Leur réactivité provient de la résonance électronique de leur structure. La polarisation induite par les électronégativités des atomes d'azote et d'oxygène, délocalisent le nuage électronique vers ces derniers (Delebecq et al., 2013 ; Six et Richter, 2003), comme le montre l'équation 2 ci-dessous.

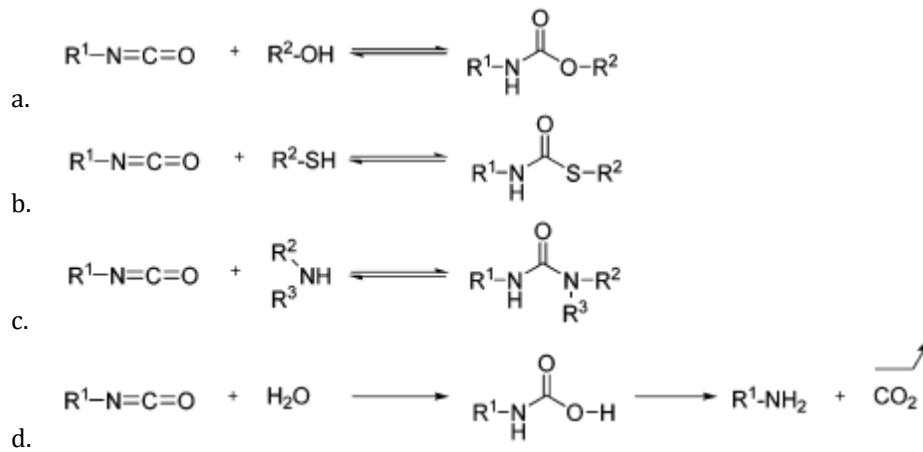
Équation 2 : Structures de résonance du groupe isocyanate



En conséquence, les réactifs nucléophiles attaquent rapidement l'atome de carbone électrophile du groupe isocyanate. Les isocyanates aromatiques réagissent plus rapidement que leurs congénères aliphatiques, en raison de la délocalisation des charges négatives dans la direction du cycle aromatique. De plus, au sein de la famille des isocyanates aliphatiques la réactivité se présente comme suit : primaire > secondaire > tertiaire (Six et Richter, 2003).

De manière globale, la réactivité des isocyanates est influencée par la présence de groupement électroattracteur ou électrodonneur dans leur structure (Delebecq et al., 2013). L'encombrement stérique influence également leur réactivité. Ils ont une grande affinité avec les composés contenant des atomes d'hydrogène actif. Les réactions les plus importantes les impliquant incluent l'additions avec les alcools, les thiols ou les amines. Ainsi, le groupe isocyanate réagit avec un groupe hydroxyle pour produire de l'uréthane, avec un thiol pour produire du thiourétane (équation 3b) et avec une amine pour donner des liaisons urée (équation 3c). La réaction avec l'eau (schéma 3d) génère de l'acide carbamique instable, qui se décompose en dioxyde de carbone gazeux et une amine primaire, un moyen courant de produire une large gamme de matériaux PU de différentes densités, par exemple, des revêtements durcissant à l'humidité aux mousses d'uréthane (Delebecq et al., 2013).

Équation 3 : Réactions utilisées dans la chimie du polyuréthane



Ces composés sont capables de réagir entre eux par réaction de cycloaddition, majoritairement au niveau de la liaison carbone-azote, pour former par dimerisation des uretdiones et par trimérisation, des isocyanurates. Les additions au niveau de la liaison C=O sont rares (Six & Richter, 2003).

1.4 Utilisation du HDI en milieu de travail

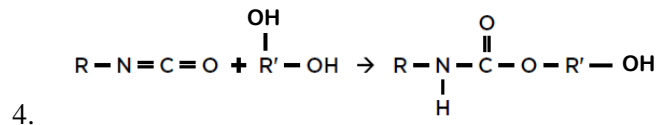
Les diisocyanates aliphatiques, dont le HDI est l'espèce la plus couramment utilisée, représentent moins de 5 % de la consommation totale de diisocyanates. Les principales applications sont les durcisseurs pour les revêtements de surface de haute qualité, où des performances élevées, des propriétés améliorées et un temps de séchage réduit sont requis. (Rother & Schlüter, 2021).

Dans le domaine de l'automobile et des entreprises de peinture industrielle, les revêtements de PU contenant du HDI sont largement utilisés pour leur durabilité, leur stabilité aux UV et leur résistance aux conditions extrêmes (Everett Myer et al., 1993; Pronk, Tielemans, et al., 2006; Rother & Schlüter, 2021; Thomassen et al., 2011). Dans le secteur militaire ces revêtements de PU, utilisés pour la peinture d'aéronefs, offrent une résistance élevée à l'abrasion et à la corrosion (Carlton & England, 2000). Les formulations de revêtements de PU ont évolué pour utiliser principalement des oligomères de HDI plutôt que le monomère HDI, afin de réduire les risques associés à l'exposition aux vapeurs nocives (Pronk, Tielemans, et al., 2006). Malgré une faible réactivité par rapport aux isocyanates aromatiques, les isocyanates aliphatiques, comme le HDI, forment des liaisons uréthanes plus inertes, ce qui améliore la durabilité des matériaux (Rother & Schlüter, 2021).

La formulation de revêtement en PU typique comporte deux composants. Le premier est un composant de base qui contient des pigments, des solvants et des alcools (polyols) ; tandis que le deuxième composant (le catalyseur ou durcisseur) contient du HDI et ses oligomères dans un solvant approprié. Pour réduire les risques liés aux vapeurs de HDI monomérique, celui-ci est principalement remplacé par ses oligomères (Pronk, Tielemans, et al., 2006). Ainsi, dans les produits commerciaux, ces deux composant contiennent des niveaux de monomère HDI bien inférieurs à 1% (Carlton & England, 2000; Huynh et al., 1992; Janko et al., 1992; Silk & Hardy, 1983).

Lorsque les deux composants sont mélangés, le monomère et le prépolymère réagissent avec les alcools pour former des réticulations et des chaînes d'uréthane, selon la réaction suivante :

Équation 4 : Formation d'une chaîne uréthane par réaction d'un isocyanate avec un diol



Appliqué par procédé de pulvérisation, le monomère et les oligomères du HDI sont présents dans l'air des environnements de travail sous forme de vapeur et d'aérosols (Thomassen et al., 2011). La tension de vapeur est très utile pour estimer la concentration maximale d'isocyanates sous forme de vapeur dans l'air au point de saturation ainsi que la forme physique que prendront ces substances dans l'air, suivant la mise en œuvre du procédé sous forme de vapeur ou d'aérosol (Roberge et al., 2013a). Le tableau 1.2 suivant présente la volatilité des isocyanates les plus couramment utilisés.

Tableau 1.2 Volatilité des isocyanates les plus couramment utilisés (National Library of Medicine, 2022)

Composés	Tension de vapeur à 20°C (mm Hg)	Concentration à vapeur saturante (ppm)	Volatilité relative
PolyHDI	< 1 x 10 ⁻⁶	< 0,001	<< 1
PolyMDI	< 1 x 10 ⁻⁶	< 0,001	<< 1
MDI	5 x 10 ⁻⁶	0,007	1
IPDI	0,0005	0,66	100
TDI	0,02	26	4 000

1.5 HDI dans les procédés de revêtements pour carrosserie

Les travaux réalisés dans les ateliers spécialisés en carrosserie et peinture sont principalement consacrés à la préparation des automobiles ou aux pièces automobiles avant l'application de la peinture. Les peintres effectuent plusieurs tâches, dont : le mélange des peintures, les tests de couleur, l'application de la peinture avec un pistolet pneumatique et le nettoyage de système de pulvérisation après opération (Fournier et al., 2000; Pisaniello & Muriale, 1989).

Les premières étapes consistent à préparer la surface du véhicule pour recevoir le revêtement. Cela implique généralement l'élimination de tout matériau organique et le nettoyage avec des solvants appropriés (Woskie et al., 2004). Ensuite, le produit à base de HDI, durcisseurs ou activateurs, est mélangé avec d'autres ingrédients contenant des polyols, des solvants, des pigments et d'autres additifs pour former un apprêt, un scellant, une couche de base ou un vernis (D. Bello, Sparer, et al., 2007; Ceballos et al., 2011). Ce mélange est appliqué, sur la surface préparée, généralement à l'aide d'un pistolet pulvérisateur à air comprimé à haut volume et basse pression (HVBP), muni d'un godet d'une capacité d'environ un litre. La majorité des particules générées, lors de l'application de la peinture, soit 80 % d'une grosseur de moins de 10 μm , peuvent être inhalées et sont en bonne partie respirables (Fournier et al., 2000).

Le constituant polyisocyanate dans le durcisseur est principalement constitués d'oligomères de HDI : uretdione, biuret et isocyanurates; bien que certaines formulations puissent également contenir de l'IPDI monomérique et oligomérique. Les formulations de durcisseur contiennent généralement moins de 1% du monomère tandis que la proportion d'espèces oligomériques varie selon le type de produit et le fabricant (Sparer et al., 2004).

Lorsque le revêtement est appliqué, il commence immédiatement à réagir avec l'air humide pour former un polymère. Cette réaction continue pendant une période variable, généralement quelques minutes ou heures, jusqu'à ce que le produit soit complètement polymérisé et durci (Woskie et al., 2004). Ces revêtements (première couche, scellant, peinture, vernis) sont appliqués dans des cabines de pulvérisation ventilées, qui sont généralement équipées pour effectuer un cycle de séchage à des températures autour de 60°C (D. Bello, Sparer, et al., 2007). Ce processus peut être influencé par plusieurs facteurs tels que la température, l'humidité et les conditions d'environnement (Woskie et al.,

2004). L'utilisation de ces produits à base de HDI peut entraîner les plus grandes expositions aux isocyanates lors de la pulvérisation en raison de leurs concentrations élevées dans le composant durcisseur (Sparer et al., 2004).

1.6 Isocyanates aéroportés et sources d'exposition

Dans les procédés de revêtements pour carrosserie, les sources d'exposition aux isocyanates HDI aéroportés sont multiples et variées. Les activités à risque comprennent : le mélange de la peinture, les tests de couleur, le nettoyage du pistolet et de ses composantes, ainsi que l'application de la peinture et l'inspection visuelle après application (Fournier et al., 2000). Les expositions en milieu de travail peuvent se produire sous forme de vapeurs d'isocyanates, d'aérosols ou des deux, selon le type d'isocyanate ainsi que la méthode d'application et d'autres facteurs (D. Bello, Herrick, et al., 2007a). Les travailleurs exposés pendant ces activités sont les peintres, mais aussi tous les travailleurs se trouvant dans l'atelier lorsque ces travaux sont effectués à l'extérieur de la cabine de peinture (Pronk, Tielemans, et al., 2006; Reeb-Whitaker et al., 2013a). L'exposition à ces composés est particulièrement élevée lors de la pulvérisation de peinture PU. Même les tâches de peinture sans formation d'aérosol, comme le mélange et le nettoyage du pistolet de pulvérisation, peuvent entraîner une exposition aux isocyanates HDI (Pronk, Tielemans, et al., 2006). L'exposition cutanée présente également un risque, surtout lors de la manipulation directe de la peinture (Pronk, Yu, et al., 2006).

Pendant la pulvérisation, la peinture est nébulisée à l'aide d'air comprimé, exposant ainsi les travailleurs aux vapeurs et aux aérosols d'isocyanates; ces derniers ayant des poids moléculaires élevés et des pressions de vapeur négligeables à température ambiante (Maître et al., 1996; Rosenberg & Tuomi, 1984). La ventilation et le contrôle des conditions de travail jouent un rôle crucial dans la réduction de l'exposition, mais malgré cela, des niveaux d'exposition élevés peuvent encore être rencontrés, surtout pendant la pulvérisation de PU (Pronk, Tielemans, et al., 2006).

1.7 Effets sur la santé

Les isocyanates sont de puissants irritants et sensibilisants cutanés et respiratoires (Lockey et al., 2015; Roberge et al., 2013a; Sparer et al., 2004; Word et al., 2022). Ils sont identifiés comme l'une des principales causes d'asthme professionnel (AP) dans de nombreux pays industrialisés (Diller, 2002;

Labrecque et al., 2011; Roberge et al., 2013a). L'AP est caractérisé par une inflammation des voies aériennes due à des causes et des situations attribuables à un environnement professionnel particulier. Les conséquences sont néfastes pour la santé des travailleurs et représentent un fardeau socio-économique pour la société (Labrecque et al., 2009).

Le système national de surveillance de l'asthme aux États-Unis classe les isocyanates parmi les 10 principales causes d'AP. En Grande-Bretagne, les peintres de l'industrie automobile, sont l'une des deux professions ayant les taux les plus élevés de nouveaux cas d'asthme par an (Reeb-Whitaker et al., 2013b). Au Québec, les isocyanates et la farine sont encore les deux agents les plus fréquemment incriminés dans l'AP (Commission des normes, 2024). En 2000, un programme de surveillance indiquait que les principales sources d'exposition aux isocyanates en milieu de travail sont les ateliers de carrosserie, où les peintures, les apprêts et les revêtements contenant du HDI sont largement utilisés (Labrecque et al., 2011) Les travailleurs de ce secteur représentant 12,5% de ceux avec diagnostic d'AP (Commission des normes, 2024).

L'exposition aux isocyanates peut se produire par inhalation, voie d'exposition la plus courante sur le lieu de travail, ou contact cutané (D. Bello et al., 2004; D. Bello, Herrick, et al., 2007b; Pronk et al., 2007; Rother & Schlüter, 2021). Les effets toxiques et irritants directs des isocyanates sont bien connus : irritation du nez, de la gorge et des voies respiratoires supérieures ainsi qu'irritation des yeux et de la peau (D. Bello, Sparer, et al., 2007; Labrecque et al., 2011, 2009; Roberge et al., 2013a; Verschoor & Verschoor, 2014). Même de faibles niveaux d'exposition peuvent entraîner des effets néfastes, en particulier chez les individus déjà sensibilisés. Il est important de noter que la sensibilisation peut survenir après une seule grande exposition ou au cours d'une exposition continue à de faibles concentration (Lefkowitz et al., 2015; Roberge et al., 2013a). La sensibilisation aux isocyanates est un problème majeur, car une fois qu'une personne est sensibilisée, même de faibles niveaux d'exposition peuvent déclencher des réactions allergiques graves (D. Bello et al., 2004; Labrecque et al., 2011)

Toutes les fonctions isocyanates, qu'elles proviennent du monomère ou des oligomères, contribuent au développement de la maladie (Reeb-Whitaker et al., 2013b; Roberge et al., 2013a). L'absorption totale par voie respiratoire du HDI est estimée à 97 % chez les humains (Schroeter et al., 2013), tandis que l'hexaméthylène diamine (HDA), un métabolite du HDI, peut être détecté dans les échantillons de plasma et d'urine des travailleurs exposés (Pronk et al., 2006).

La prévention de l'exposition aux isocyanates est essentielle pour réduire les risques pour la santé des travailleurs (D. Bello et al., 2004). Des mesures de contrôle strictes, telles que l'utilisation de substituts moins volatils d'isocyanates et des équipements de protection adéquats, sont nécessaires pour limiter l'exposition. Les limites d'exposition professionnelles recommandées sont relativement faibles, mais même à ces niveaux, les risques persistent (Word et al., 2022). En outre, les produits contenant des isocyanates doivent être manipulés avec précaution, car même une exposition à des produits durcis peut présenter des risques (D. Bello, Sparer, et al., 2007).

1.8 Règlementation

Le règlement sur la santé et la sécurité au travail (RSST), présente les valeurs limites l'exposition professionnelle aux isocyanates en vue d'assurer la qualité du milieu de travail, de protéger la santé des travailleurs et d'assurer leur sécurité et leur intégrité physique (RSST Québec (Province), 2014). Ce règlement renvoie aux valeurs limites d'exposition (TLVs[®]) et aux indices biologiques d'exposition (BEIs[®]) de l'American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH[®]). Ces valeurs sont spécifiques aux différents types d'isocyanates, y compris les monomères tels que le HDI et ses oligomères. Le règlement précise que pour le monomère HDI la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) est de 5 ppb ou de 0.034 mg/m³ (Fournier et al., 2000).

Les TLVs[®] et BEIs[®] sont régulièrement mis à jour pour refléter les dernières recherches sur les effets toxiques des isocyanates. Actuellement, les limites d'exposition ne couvrent que les monomères, bien que les oligomères soient également reconnus pour leurs effets néfastes (D. Bello et al., 2004).

La valeur limite d'exposition pour les monomères est généralement fixée à 5 ppb dans plusieurs pays (Occupational Safety and Health Administration (OSHA) 1992; National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) 1996; Swedish National Board of Occupational Safety and Health (SNBOSH) 2000; American Conference on Government Industrial Hygienists (ACGIH) 2014; Quebec (Province) 2014). Cependant, une approche consistant à surveiller et contrôler toutes les formes d'isocyanates, y compris les monomères et les oligomères (TRIG : total reactive isocyanate group) a été adopté par certains pays tels que l'Australie, la Suisse, le Royaume-Uni et la Finlande. Cette approche est jugée la meilleure pour protéger la santé des travailleur (D. Bello et al., 2004; Hext et al., 2003; McConnachie & Johnson, 2023).

On obtient ainsi des valeurs limites de 0.04 et 0.14 mg/m³ en équivalent monomère pour les oligomères du HDI respectivement pour huit heures et dix minutes d'exposition (Fournier et al., 2000).

En dépit de ces réglementations, il reste crucial de mesurer et de contrôler à la fois les monomères et les oligomères pour prévenir les maladies professionnelles car des individus déjà sensibilisés peuvent néanmoins présenter des symptômes à des niveaux inférieurs à ces valeurs limites d'exposition (Gagné et al., 2005); c'est pourquoi au Québec, selon l'article 42 du règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST), les monomères et les oligomères d'isocyanate appartiennent à la liste des substances (annexe 1) dont l'exposition doit être réduite au minimum nonobstant la VEMP du produit, ce qui justifie la nécessité d'une surveillance stricte et de la mise en œuvre de mesures de protection supplémentaires.

1.9 La mesure des isocyanates dans l'air

La mesure des isocyanates dans l'air est une tâche complexe et cruciale pour garantir la sécurité des travailleurs, en particulier ceux impliqués dans la production de PU. Les isocyanates peuvent être présents sous différentes formes chimiques, monomères et oligomères, et peuvent exister sous plusieurs phases physiques, vapeurs, particules dissoutes dans des aérosols ou adsorbés sur des particules (K. E. Ashley et al., 2002; S.P. Levine K.J.D. Hillig & Baker, 1995). Ils se trouvent souvent dans des environnements de travail contenant de nombreuses autres substances, telles que des alcools, des amines, des oxydants, des particules de poussière et de l'eau, qui peuvent interférer avec les méthodes de prélèvement et d'analyse (Henneken et al., 2007; Å. Marand et al., 2005). Les défis spécifiques de l'évaluation des isocyanates incluent donc la nécessité de les stabiliser immédiatement après leur captation. Cette opération fait intervenir une réaction de dérivation par une amine secondaire afin de produire un dérivé urée qui sera par la suite analysé par chromatographie phase liquide en laboratoire (D. Bello et al., 2004).

Les méthodes de prélèvement des isocyanates dans l'air peuvent être classées en deux grandes catégories : actives et passives (Harper, 2004). Les méthodes actives sont les plus communément employées. Elles utilisent des pompes pour acheminer l'air vers le dispositif de collecte, et le volume d'air échantillonné dépend alors du débit de la pompe et du temps de prélèvement. Ces techniques permettent un échantillonnage rapide et sensible aux isocyanates en phase gazeuse et particulaire, bien

que les pompes soient coûteuses et nécessitent une calibration régulière (Harper, 2004). Les méthodes passives, quant-à-elles reposent sur la diffusion et ne nécessitent pas de pompe. Cependant, elles peuvent être moins précises et sensibles en raison de la variabilité des conditions environnementales et du temps d'exposition (Henneken et al., 2007).

Parmi les méthodes actives, les premières utilisaient une solution collectrice contenue dans un dispositif de type barboteur de façon à accumuler et stabiliser les isocyanates par solubilisation et dérivation simultanée dans un milieu capteur liquide (généralement du toluène) contenant une amine secondaire, le MOPIP (Aubin et al., 2020b; Henneken et al., 2007). Cependant, les particules de moins de $2 \mu\text{m}$ de diamètre ne sont pas efficacement collectées par ce dispositif (K. E. Ashley et al., 2002; Hext et al., 2003; Å. Marand et al., 2005; Spanne et al., 1999). Pour cette raison, les barboteurs sont couplés à des cassettes contenant un filtre imprégné à la sortie afin d'améliorer leur efficacité, tel que présenté dans la figure 1.1. Ce système d'échantillonnage à double étage (barboteur + filtre FV imprégné en aval) n'est pas affecté par la distribution de taille des aérosols. (Boutin et al., 2005, 2006; Harper, 2004). Le débit d'échantillonnage recommandé pour cette technique est de 1 L/min .

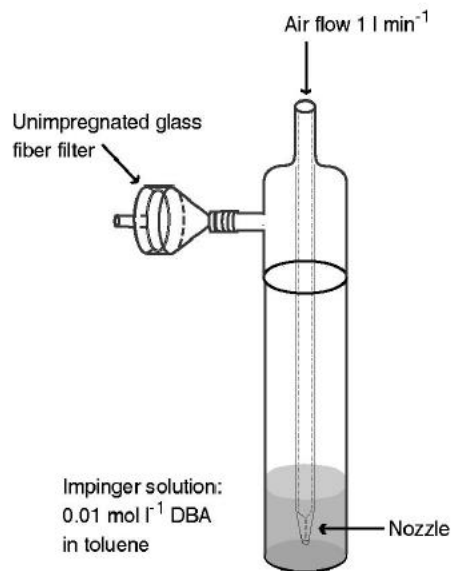


Figure 1.1 : Technique d'échantillonnage par barboteur + filtre en aval, selon Marand (A. Marand, 2004)

Bien qu'efficace pour les grosses particules et les vapeurs, cette méthode présente plusieurs inconvénients. En effet, l'utilisation de grandes quantités de solutions organiques et d'instruments encombrants rend cette méthode laborieuse et peu pratique pour un suivi personnel dans les lieux de travail. De plus, l'évaporation du solvant pendant le prélèvement ainsi que le bris et la contamination possible de la verrerie constituent une source majeure de préoccupation (Huynh et al., 1992; Å. Marand et al., 2005; S.P. Levine K.J.D. Hillig & Baker, 1995).

En réponse à ces limitations, des méthodes sans solvant ont été développées. Ce sont des méthodes dites "sèches" ou « sans solvant » utilisant des filtres imprégnés de réactifs (Aubin et al., 2020b; Henneken et al., 2007). Les dispositifs utilisant des filtres imprégnés, sont particulièrement avantageux en milieu professionnel car ils sont moins encombrants et faciles à utiliser, permettant aux travailleurs de les porter pendant qu'ils travaillent.

Cette méthode consiste à l'utilisation d'une membrane en fibres de verre de 13, 25 ou 37 mm de diamètre insérée dans une cartouche (cassette). Le filtre FV est imbibée de réactif, ce qui offre une capacité de captation optimale à un débit de prélèvement recommandé de 1 L/min. L'orifice d'entrée de la cartouche est beaucoup plus petit que le filtre ; ainsi, pendant l'échantillonnage, la substance piégée est distribuée de manière non-uniforme sur le filtre, la majeure partie de la substance se concentrant au centre. Pour cette raison, il est recommandé d'utiliser des filtres de plus petits diamètres (Guglya, 2000). L'utilisation de ce type de filtre est optimale pour l'absorption des vapeurs ou des vapeurs et des aérosols simultanément (Aubin et al., 2020b; Guglya, 2000). Les vapeurs et les particules d'aérosol fines réagissent avec le réactif directement sur le filtre. Toutefois, cette méthode nécessite une désorption terrain, c'est-à-dire, une extraction chimique immédiate après le prélèvement dans une solution contenant un agent de dérivation, afin de faciliter la solubilisation des particules plus grosses et de minimiser les pertes des isocyanates collectés par le filtre, qui, surtout pour des raisons d'encombrement, n'auraient pas eu accès au réactif de dérivation (Karoly, 1998).

En outre, il a été rapporté la possibilité que les particules de plus de 10 µm contenant des isocyanates, aient tendance à polymériser avant même que la dérivation ne se produise affectant ainsi l'efficacité de ce dispositif entre le moment de la collecte et la dérivation post-échantillonnage (Allport et al., 2003; Aubin et al., 2021; Ekman et al., 2002). Ce problème pourrait être d'autant plus important que le temps

d'échantillonnage est long et que la réactivité isocyanates soit élevée (Streicher et al., 2000). Ces limitations potentielles font de la méthode utilisant un barboteur une référence pour certains procédés.

Différentes géométries de cassettes à filtre imprégné ont été suggérées pour améliorer l'efficacité de la séparation des isocyanates en phase aérosol et vapeur. Par exemple, une configuration à double filtres (Iso-Chek figure 1.2) montés en série peut être utilisée où le premier filtre, non-imprégné, capte les aérosols, et le second filtre, imprégné de MAMA, dérive les analytes gazeux (Lesage et al., 1992; Lesage & Perrault, 1990). Cependant, l'adsorption de la vapeur sur le premier filtre et l'évaporation des espèces semi-volatiles liées aux aérosols vers le second filtre ne garantissent pas toujours une séparation complète et une détermination précise des isocyanates libres et liés aux aérosols (Henneken et al., 2007).

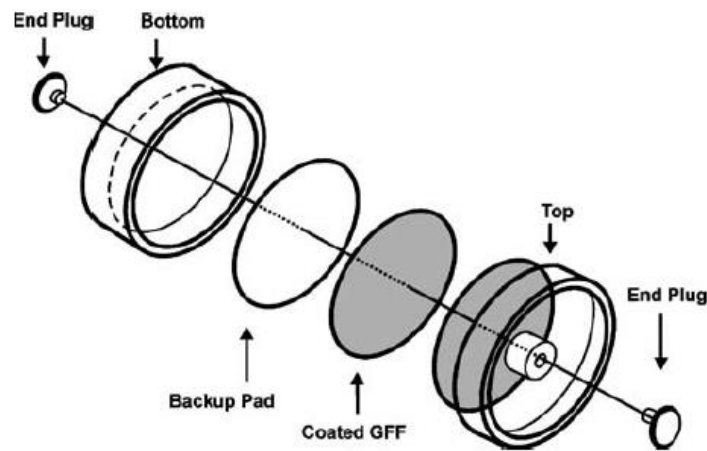


Figure 1.2 Technique d'échantillonnage par filtre FV imprégné de 37 mm (configuration ISO-Chek, (Lesage et al., 1992)), selon Henneken (Henneken et al., 2007)

Pour surmonter ces défis, des méthodes récentes ont été développées. Parmi elles, le dispositif Asset EZ4-NCO a montré une performance optimale pour divers scénarios d'exposition aux isocyanates (Aubin et al., 2020b, 2020a; Puscasu, Aubin, Cloutier, et al., 2014; Puscasu, Aubin, Van Tra, et al., 2014; Puscasu et al., 2015). Ce dispositif d'échantillonnage est constitué d'un tube en polypropylène avec une paroi intérieure revêtue d'un filtre FV, couplé en série à un filtre FV de 13 mm. Les filtres sont imprégnés avec une solution réactive contenant des quantités équimolaires de di-n-butylamine (DBA) et d'acide acétique. L'échantillonnage de l'air est réalisé à un débit de 0,2 L/min. Les dérivés d'isocyanate-DBA

formés sont ensuite analysés par chromatographie liquide et spectrométrie de masse en tandem (Marand et al., 2005).

Les dénudeurs exploitent la différence significative de diffusivité entre les gaz et les particules submicroniques. Les gaz diffusent rapidement et sont collectés par chimisorption sur les parois du dénudeur, tandis que les particules, en raison de leur inertie, passent à travers et sont finalement collectées sur un filtre en fibre de verre imprégné du même réactif que les parois (Marand et al., 2005; Rando & Poovey, 1999). La figure 1.3 illustre cette technique d'échantillonnage dichotomique qui permet de surmonter certaines des difficultés liées à la présence simultanée d'isocyanates sous différentes formes physiques dans l'air. De plus, ce dispositif présente l'avantage de ne nécessiter aucune extraction sur le terrain. En effet, Marand et al ont n'ont observé aucune différence entre des échantillons extraits immédiatement sur le terrain et d'autres extraits après une période de conservation de deux jours (Marand et al., 2005).

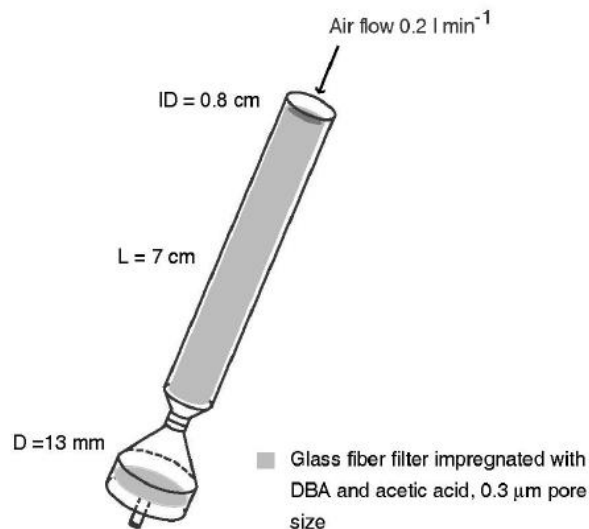


Figure 1.3 Technique d'échantillonnage dichotomique : dénudeur + filtre, selon Marand (A. Marand, 2004)

D'autres méthodes innovantes incluent l'utilisation du "Capteur Individuel de Polluants" (CIP10 figure 1.4), qui a démontré une bonne concordance avec la méthode barboteur sans les inconvénients associés, notamment pour les expositions au MDI impliquant des applications de pulvérisation rapide (Puscasu, Aubin, Van Tra, et al., 2014; Puscasu et al., 2015). Cette méthode utilise un principe de centrifugation

pour collecter les isocyanates et les dériver immédiatement, offrant une alternative plus pratique et efficace pour certaines applications industrielles.



Figure 1.4 Technique d'échantillonnage par centrifugation avec le dispositif CIP 10 (Métropol, 2022; TECORA, 2021)

La mesure des isocyanates dans l'air repose sur des méthodes de prélèvement adaptées à leurs différentes formes physiques et chimiques. Les méthodes dites 'sèches' utilisant des filtres imprégnés sont les plus employées, bien que les défis posés par la réactivité des isocyanates, la complexité des matrices atmosphériques et la nature de leur procédées d'application nécessitent souvent des approches spécifiques pour chaque situation d'exposition (Henneken et al., 2007; Streicher et al., 2000).

Les techniques analytiques pour la détection des isocyanates incluent principalement la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) couplée à une détection par absorption UV, par fluorescence, par électrochimie ou par spectrométrie de masse (Ashley et al., 2002; Boutin et al., 2006; Marand et al., 2005). Le choix de la méthode d'échantillonnage et de l'agent de dérivation influence considérablement la procédure de laboratoire requise pour analyser les isocyanates collectés. Pour convertir les isocyanates en dérivés plus stables, divers agents de dérivation sont employés. Les propriétés les plus cruciales à prendre en compte lors de la sélection de l'agent de dérivation sont la rapidité de sa réaction avec la fonction isocyanate (-NCO) et sa compatibilité avec la méthode d'analyse utilisée. L'analyse HPLC permet une séparation efficace des différents isocyanates et de leurs dérivés, fournissant ainsi des résultats précis et quantitatifs. Cependant, la préparation des échantillons et l'analyse peuvent être laborieuses et nécessitent des équipements coûteux et spécialisés (Henneken et al., 2007).

Le tableau 1.3 suivant donne un aperçu synoptique des principales méthodes reconnus pour l'évaluation des isocyanates dans l'air.

Tableau 1.3 Principales méthodes d'évaluation des isocyanates dans l'air

Réactif(s)	Media collecteur	Principe analytique	Références
1,2-méthoxyphényl-pipérazine (MOPIP)	Filtre FV imprégné ou solution collectrice	LC-UV-EC	IRSST 376 modifiée
1,2-pyridylpipérazine (PP)	Filtre FV imprégné	LC-UV	ISO 14382
9-méthylaminométhyl-anthracène (MAMA) et MOPIP	Filtres FV imprégné et PTFE	LC-UV	IRSST 376, ISO 17736
Dibutylamine (DBA)	Dénudeur et filtre imprégné ou solution collectrice	LC-MS	ISO 17734-1
1-(9-anthracénylméthyl)-pipérazine (MAP)	Filtre FV imprégné ou solvant	LC-UV-FI	ISO 17735
FV : fibre de verre, LC : chromatographie en phase liquide, UV : détecteur ultraviolet, FI : fluorescence, EC: électrochimique, MS : spectrométrie de masse			

1.10 Défis de l'évaluation de l'exposition

Les divers dispositifs et méthodes de prélèvement des isocyanates ont fait l'objet de plusieurs études, dont certaines parmi elles ont présenté de bonnes corrélations tant en laboratoire que sur le terrain, de manière à être utiliser dans une optique de substitution toute en tenant compte contextuellement de leurs limitations intrinsèques.

Dans une étude comparative menée par Marand et al., qui évaluait la performance du Asset EZ4-NCO (dénudeur + filtre, réactif DBA) par rapport à la méthode barboteur + filtre avec comme réactif commun de dérivation du DBA, les auteurs concluaient que ce dispositif sans solvant constituait une alternative pratique dans la plupart des applications par rapport au barboteur, jugé plus encombrant (Marand et al., 2005; Nordqvist et al., 2005) . En effet, les ratios des résultats obtenus entre ces deux dispositifs se situaient entre 83 et 109% pour les isocyanates formés par dégradation thermique en laboratoire, entre 83 et 113% pour le MDI et entre 78 et 145% pour le HDI en comparaisons terrain.

Ekman et son équipe, quant-à-eux, comparaient trois méthodes d'échantillonnage de HDI généré par procédé de pulvérisation dans une cabine commerciale. (Ekman et al., 2002) Cette cabine avait pour but de simuler les conditions réelles de génération. Elle comparait ainsi une méthode cassette avec filtre FV imprégné de MOPIP et deux méthodes de prélèvement avec barboteur, l'une avec comme agent de dérivation du MOPIP et l'autre avec du DBA. Les auteurs ne remarquaient aucune différence significative entre les méthodes comparées.

Hext et al. comparaient, en laboratoire dans un tunnel à vent, cinq méthodes de prélèvement différentes sur des aérosols de MDI (Hext et al., 2003). Ces méthodes comprenaient entre autres : un barboteur, deux cassettes à filtre de 13 mm, une cassette à filtre de 37 mm et une cassette IOM à filtre de 25 mm. Excepté le MOPIP pour barboteur, tous les filtres utilisaient comme agent de dérivation du diethylphtalate (DEP) en plus du MOPIP. Les auteurs remarquaient, en substance, que toutes ces méthodes donnaient des résultats analogues en présence de particules de petite taille à condition d'adjoindre au barboteur un filtre en aval. Par ailleurs, une grande variabilité pour toutes ces méthodes avait été enregistrée en présence de particules de grande taille.

Dans une autre étude menée par England et son équipe, la performance de six méthodes de prélèvement de monomère et oligomères de HDI dans un environnement utilisant un procédé de pulvérisation de peinture a été évaluée. Les résultats pour le monomère HDI n'ont montré aucune différence significative entre les méthodes utilisant un barboteur et les méthodes utilisant un filtre imprégné. Dans le cas des oligomères, ces méthodes montraient des résultats significativement différents, bien que deux des méthodes avec barboteur montraient des résultats semblables. Les auteurs expliquaient ce biais par l'influence de la granulométrie des particules d'aérosol sur l'efficacité de prélèvement des dispositifs à l'essai (England et al., 2000).

Après avoir adapté le CIP10 à l'échantillonnage d'aérosols de MDI, Puscasu et al. en 2014, montraient que cette méthode produisait des résultats comparables à la méthode de référence, barboteur, pour l'application par pulvérisation de mousse polyuréthane à base de MDI à durcissement rapide (Puscasu, Aubin, Cloutier, et al., 2014; Puscasu, Aubin, Van Tra, et al., 2014). Bien d'autres études de comparaison aboutissaient aux mêmes conclusions : filtre imprégné de MOPIP contenu dans une cassette de type Swinnex de 25mm par rapport au barboteur, pour les aérosols de HDI (Huynh et al., 1992), Asset EZ4-NCO en comparaison à la méthode Iso-Check (Aubin et al., 2021).

Cependant, il est également possible d'identifier dans la littérature un bon nombre d'études aux conclusions divergentes de celles-ci-dessus mentionnées. En effet, plusieurs problèmes ont été signalés lors de l'évaluation sur le terrain des dispositifs sans solvant pour l'échantillonnage d'aérosols générés par procédé de pulvérisation et produisant de grosses particules à des concentrations élevées, ou pour les aérosols à durcissement rapide.

Dans une étude comparative menée par Puscasu et al, qui évaluait la performance des mêmes méthodes de prélèvements que celles de Marand et al., cité précédemment, les auteurs aboutissaient à des résultats contradictoires. Ils remarquaient un biais négatif de 72% et 95% respectivement pour le monomère et les oligomères du MDI entre la méthode Asset EZ4-NCO et le barboteur (méthode de référence) sans toutefois en identifier clairement la cause (Puscasu, Aubin, Cloutier, et al., 2014).

Rosenberg et Tuomi comparaient également une méthode à filtre imprégné à la méthode barboteur dans le procédé d'application par pulvérisation de produit à base de HDI (Rosenberg & Tuomi, 1984). Ils montraient que le barboteur sous-estimait les valeurs de concentration alors que des conclusions inverses ont pu être relevées dans la littérature, typiquement dans le cas des isocyanates aliphatiques comme c'est le cas de Rudzinsky et al. qui ont comparé, à partir d'un même réactif de dérivation (MOPIP), la méthode NIOSH 5521 utilisant un barboteur et la méthode OSHA 42/47 utilisant un support en FV imprégné. Cette étude qui fut réalisée sur le terrain, montrait que dans le cas du monomère HDI, le barboteur donnait des résultats plus élevés que le filtre imprégné, particulièrement à de haute concentration en particules (Rudzinski et al., 1995).

Lesage et al. quant-à-eux, démontraient une sous-estimation de 6% à 40% des niveaux de MDI captés sur des dispositifs d'échantillonnage sur filtre comme le system ISO-CheK par rapport aux barboteurs lors de l'application de mousse isolante de PU par procédé de pulvérisation (Lesage et al., 2007).

Plus récemment, Aubin et al., comparaient les concentrations de MDI mesurées par cinq méthodes utilisant différents principes de collection ou de dérivation dans une usine de fabrication de panneaux de bois orientés et une usine de production de mousse flexible en PU à base de TDI. Ils montraient une sous-estimation des valeurs de concentration par les méthodes CIP10 (réactif MOPIP) et Iso-Chek (cassette double filtre, réactif MAMA) par rapport aux autres méthodes : Asset (dénudeur + filtre, réactif BDA), DAN (cassette avec filtre de 13 mm, réactif DAN) et la méthode OSHA 47 (cassette avec filtre de 37

mm, réactif PP). Ils expliquaient cette différence par l'inefficacité de ces méthodes dans leur principe de prélèvement des particules fines et l'utilisation de filtre non-imprégnés (Aubin et al., 2020a, 2020b).

En 2022, dans une étude sur le développement et la validation d'une méthode utilisant le dispositif CIP10 pour les isocyanates sous forme vapeur et particulaire, Guillemot et al., comparaient ce dispositif à trois autres : cassette avec filtre imprégné, barboteur + filtre en aval et dénudeur. Les résultats obtenus en conditions terrain montraient que les performances du CIP10 étaient supérieures à celle des cassettes pour de long temps prélèvement et pour de fortes concentrations en isocyanates. Tandis que sur le dénudeur sous-estimait les concentrations en TDI et HDI. Le CIP10 était, par ailleurs, capable d'atteindre un taux de récupération et une efficacité de collecte supérieures à 90% sur les fractions granulométriques d'intérêt (Inrs, 2022).

A la lumière de ces divergences et en l'absence de consensus, plusieurs hypothèses ont été avancées. Toutes font intervenir de manière récurrente : la forme physique des isocyanates émis (particules ou vapeur), la distribution de la taille des particules, les niveaux de concentration des aérosols générés, le type de procédé d'application ainsi que la possibilité de pertes par adhésion aux parois des échantillonneurs (Henneken et al., 2007; Hext et al., 2003).

Par exemple, l'hypothèse selon laquelle certains isocyanates tendraient à se répartir entre les phases vapeur et aérosol en fonction de la concentration, de la méthode de génération et de leur volatilité inhérente a été démontrée par Rando (Rando & Poovey, 1999). En utilisant un échantillonneur dichotomique (dénudeur), ils ont clairement illustré l'importance de ce phénomène à la fois en laboratoire et sur le terrain, même lorsque leur concentration était bien en dessous de leur point de vapeur saturante. Cela a ainsi suscité de nouvelles questions concernant le comportement des isocyanates dans l'environnement de travail, car ces deux formes physiques dans leur capacité de pénétration et de dépôt dans les voies respiratoires peuvent entraîner des conséquences sanitaires distinctes (Streicher et al., 2000). Les résultats des travaux de England et al. cités précédemment, soulignent également l'importance de prendre en compte la physique de l'échantillonnage des aérosols et la géométrie des échantillonneurs pour mesurer les expositions dans les environnements utilisant le procédé de pulvérisation de peinture où les particules sont de taille inhalable (100 µm et moins).

De même, Levin et al., dans une étude publiée en 1995, évoquaient l'influence de la distribution de la taille des particules dans la phase aérosol. Ils ont constaté qu'avec un barboteur, l'efficacité

d'échantillonnage des aérosols diminuait considérablement pour les aérosols ayant un diamètre aérodynamique médian massique (MMAD) de moins d'environ 1 μm . Pour les particules de taille supérieure à 1 μm , la collecte par impaction était efficace, tandis que les particules de taille inférieure à 0,05 μm se comportant comme une vapeur, le barboteur devenait un collecteur efficace car le mécanisme de collecte n'est pas basé sur l'impaction mais sur la diffusion (S.P. Levine K.J.D. Hillig & Baker, 1995). Il a été régulièrement observé que certaines méthodes d'échantillonnage par filtre imprégné peuvent avoir une efficacité de collecte réduite sur le terrain, comparé au barboteur en présence d'aérosols. L'observation contraire a été relevée en laboratoire. Selon les mêmes auteurs, ce phénomène est principalement imputable à la différence dans granulométrie des particules générées dans ces deux environnements distincts. Les particules d'aérosol en conditions réelles ayant tendance à être plus grossières qu'en laboratoire. À cet effet, Tinnerberg et ses collaborateurs ont réalisé, dans une usine de mousse flexible, une étude détaillée de l'absorption de vapeur et d'aérosol de TDI par divers dispositifs (barboteur et filtres FV de 13 mm) avec le MAMA comme agent de dérivation commun (Tinnerberg et al., 1997). En laboratoire, les résultats obtenus en utilisant des filtres étaient plus élevés comparés à ceux des barboteurs, tandis que dans des conditions industrielles, la quantité de TDI collectée sur les filtres montrait des valeurs plus élevées à basses concentrations et des valeurs plus faibles à hautes concentrations comparées aux barboteurs.

Toutes les méthodes d'échantillonnage et d'analyse des isocyanates présentent des limitations significatives qui impactent la capacité à garantir que les expositions soient minimisées et contrôlées. Ces limitations influencent également la capacité des organismes de réglementation et des organisations de normalisation à établir des normes d'exposition (K. E. Ashley et al., 2002). C'est pourquoi des recherches supplémentaires sont toujours d'actualité.

1.11 Objectifs de l'étude

Ce projet de recherche se veut de donner une suite aux travaux de Aubin et al. qui ont développé et caractérisé un système de génération modulaire sous atmosphère contrôlée dans le but de réaliser, par des études d'inter-comparaison, l'évaluation de la performance de différentes méthodes de mesure d'isocyanates aéroportés. Cette approche se basait sur la nécessité de comprendre le comportement de ces composés organiques semi-volatils (COSV) dans les médias collecteurs afin d'expliquer la variation des performances de ces méthodes en fonction du type d'émissions (Aubin et al., 2021).

La validation de cette preuve de concept a facilité la mise en œuvre d'un système plus complexe et plus représentatif des processus industriels réels incluant, mais sans s'y limiter, la pulvérisation d'aérosols réactifs rencontrés lors de l'application de peintures comme c'est le cas du HDI. Ainsi, un aspect distinctif de cette étude est l'accent mis sur un milieu de génération réactif induit par l'interaction entre les isocyanates et leur copolymère, contrairement aux études similaires de génération en laboratoire, où seuls les composés actifs sont présents.

Les objectifs de cette étude sont de :

- Optimiser un système de génération d'atmosphère contrôlé conçu sur la base des travaux de Aubin et al. (Aubin et al., 2021) et adapté au procédé de pulvérisation de produits de revêtement contenant du diisocyanate d'hexaméthylène en mettant l'accent sur les points suivants :
 - o Optimisation des conditions de génération d'un système réactif de HDI et polyol
 - o Partition du HDI entre les phases vapeur et particulaire
 - o Distribution granulométrique des particules
- Procéder à la validation de ce système en laboratoire par l'évaluation comparative de la performance des méthodes de prélèvement utilisant les dispositifs suivants : barboteur + filtre en aval (réactif MOPIP), cassette avec filtre de 13 mm (réactif MOPIP), cassette à faces fermées avec filtre de 37 mm (réactif MOPIP) et Asset EZ-NCO (dénudeur + filtre, réactif DBA).
- Procéder à la validation de ce système en situation réelle, dans un atelier de carrosserie automobile, au regard des tendances observées en laboratoire avec les mêmes méthodes de prélèvement.

CHAPITRE 2

Article

Validation of a laboratory spray generation system and its use in a comparative study of hexamethylene diisocyanate (HDI) evaluation methods

Hugues Ahientio¹, Loïc Wingert², Sébastien Gagné², Livain Breau¹, Jacques Lesage¹, Simon Aubin²

¹ Université du Québec à Montréal (UQAM), Chemistry Department, Qc, Canada

² Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Qc, Canada

Contributions des auteurs :

Hugues Ahientio : Mise en place et optimisation du système de génération en laboratoire. Planification et exécution du plan d'expérience. Prélèvement des échantillons en laboratoire et sur le terrain avec les quatre méthodes utilisées. Analyses des échantillons au laboratoire et traitement des données. Interprétation des résultats d'analyses du monomère et des oligomères du HDI et de leur traitement statistique. Compilation, traitement et interprétation des analyses de particules dans l'air (instruments lecture directe). Rédaction des sections suivantes : Introduction, Materials and methods (sous-sections). Discussion sur la comparaison des écarts observés entre les méthodes et sur les déterminants des concentrations de HDI mesurées.

Simon Aubin : Élaboration et supervision du projet. Conception du système de génération, sa mise en place et optimisation au laboratoire. Élaboration, planification et exécution du plan d'expérience. Sélection du site de prélèvement dans l'atelier de peinture et supervision de l'équipe lors de la campagne d'échantillonnage. Prélèvement des échantillons d'air avec les quatre méthodes utilisées en laboratoire et sur le terrain. Interprétation des résultats d'analyses du monomère et des oligomères du HDI et de leur traitement statistique. Rédaction des sections Materials and methods (sous-sections), résultats et discussion et conclusion. Révision du manuscrit.

Loïc Wingert : Participation à l'élaboration du projet, planification du plan d'expérience, conception du système de génération, révision du manuscrit.

Sébastien Gagné : Participation à l'élaboration du projet, planification du plan d'expérience, soutien instrumental et analytique, révision du manuscrit.

Jacques Lesage : Participation à l'élaboration du projet, co-supervision du projet, révision du manuscrit.

Livain Breau : Participation à l'élaboration du projet, co-supervision du projet, révision du manuscrit.

Validation of a laboratory spray generation system and its use in a comparative study of hexamethylene diisocyanate (HDI) evaluation methods

Ce chapitre présente une étude approfondie sur le développement et la caractérisation d'un système de génération modulaire sous atmosphère contrôlée dans le but de réaliser, par des études d'inter-comparaison, l'évaluation de la performance de différentes méthodes de mesure d'isocyanates aéroportés. Cette démarche se base sur la nécessité de comprendre le comportement des isocyanates aéroportés, particulièrement le HDI et ses oligomères dans les médias collecteurs afin de mieux expliquer la variation des performances des méthodes de prélèvement dans les procédés génération par pulvérisation de produits commerciaux.

Dans la première partie de cette étude, une description détaillée des différentes composantes de ce système de génération modulaire est abordée. Ce système de génération a été spécialement conçu et configuré pour reproduire les conditions réelles des applications de pulvérisation de revêtements à base d'isocyanates. Il a pour vocation ultime de faciliter des études comparatives approfondies des méthodes de mesure d'exposition. Cette partie de l'étude décrit les conditions environnementales et expérimentales fixées ainsi que l'évaluation de la robustesse dudit système à travers une évaluation de l'homogénéité, de la stabilité dans le temps et de la taille des particules aéroportées générées.

La deuxième partie de l'étude discute des méthodes de prélèvement des isocyanates. Celles-ci impliquant généralement une dérivation chimique avec une amine secondaire pour stabiliser les isocyanates réactifs. Ces méthodes comprennent les dispositif et agent de dérivation suivants : le barboteur + filtre en aval (réactif MOPIP), ici considéré comme la méthode de référence, une cassette avec filtre FV de 13 mm (réactif MOPIP), une cassette à faces fermée avec filtre FV de 37 mm (réactif MOPIP) et un dispositif Asset EZ-NCO (dénudeur + filtre, réactif DBA). Ce dernier se distingue par l'utilisation d'un dénudeur en amont d'un filtre imprégné qui permet de collecter les isocyanates sans nécessiter d'extraction sur site.

Par ailleurs, une emphase particulière est mise sur une étude de l'accumulation des particules à la surface des échantillonneurs utilisant des filtre FV imprégnés d'agent de dérivation. Cette étude s'est réalisée par le biais d'analyses réalisées en microscopie électronique à balayage (MEB) pour observer la

distribution spatiale des isocyanates collectés à l'intérieur des dispositifs de collecte, au regard de la taille des particules émises pendant la pulvérisation.

Abstract

Isocyanates are well-known irritants and sensitizers, and measuring their occupational airborne exposure is challenging due to their high chemical reactivity and semi-volatile nature. This study builds on a previous publication by our team that focused on comparing evaluation methods for isocyanates. The current research aims at developing, validating, and applying a laboratory generation system designed to replicate real-world conditions for spraying clear coats in autobody shops using hexamethylene diisocyanate (HDI)-based products. The system involved a spray gun connected to two chambers in series, enabling sample collection and analysis. The system successfully generated HDI and isocyanurate concentrations ranging from 0.008 to 0.040 mg/m³ and 0.351 to 3.45 mg/m³, respectively, with spatial homogeneity (RSD) of 5.8% and 16.5%. The particle-size distribution (MMAD) of 4 μm was measured using a cascade impactor and an electrical low-pressure impactor. The samples generated were used to correlate the amount of isocyanates collected with scanning electron microscope images of droplets on a filter. Three methods were compared to the reference method—an impinger with a backup glass fiber filter (GFF) and 12-methoxyphenylpiperazine (MP) based on ISO 16702/MDHS 25—in six generation experiments: (1) Swinnex cassette 13 mm GFF; MP (MP-Swin); (2) Closed-face cassette 37 mm GFF (end filter and inner walls) MP (MP-37); and (3) denuder and GFF dibutylamine (DBA) (ISO 17334-1 Asset). The analysis revealed clear trends regarding which sampler sections collected HDI (mainly in the vapor phase) or isocyanurate (exclusively in the particulate phase). The study found no significant bias between the tested methods (MP-Swin, MP-37, and Asset) and the reference method (impinger) for both HDI monomer and isocyanurate. The three tested methods showed limits of agreement beyond the acceptable range of ±30% (95% confidence interval), largely due to data variability, though MP-Swin and MP-37 exhibited lower variability than Asset. The results will be further evaluated in a real-world environment where similar clear coats are used.

2.1 Introduction

Isocyanates are chemical compounds containing the functional group N=C=O. They are widely used in the production of polyurethane (PU) materials. One of their most common uses involves polyurethane (PU)-based coatings in the automotive refinish, aerospace and construction industries. Hexamethylene diisocyanate (HDI) is the most common diisocyanate in this type of application. The evolution of isocyanate-based formulations has led their content to be essentially HDI homopolymers, which consist of higher molecular weight condensed HDI, thus reducing exposure from to HDI which is relatively volatile. The most encountered homopolymers, also called oligomers, in HDI-based coatings are biuret and isocyanurate (Carlton & England, 2000; Huynh et al., 1992; Janko et al., 1992; Pronk, Tielemans, et al., 2006; Silk & Hardy, 1983).

Despite its beneficial properties, HDI and its oligomers, like all other isocyanates, pose significant health risks, particularly as a respiratory sensitizer and irritant. In fact, prolonged occupational exposure to HDI

and its oligomers can lead to chronic respiratory diseases, including occupational asthma and hypersensitivity pneumonitis (Lockey et al., 2015; Roberge et al., 2013b; Sparer et al., 2004; Word et al., 2022).

Regulatory agencies have established occupational exposure limits (OELs) to protect workers. An OEL of 5 ppb for HDI monomer is found in most occupational health regulations, some of which have a limit value that includes the contribution of all isocyanate species, such as oligomers (D. Bello et al., 2004; IFA, 2024).

Due to the different chemical forms of HDI (monomer and oligomers), their reactivity and their different volatility (vapour and particulate phases) monitoring HDI and its oligomers in the workplace during spray applications is challenging (K. E. Ashley et al., 2002; S.P. Levine K.J.D. Hillig & Baker, 1995).

Effective sampling and analysis of isocyanates generally involves a chemical derivatization with a secondary amine in order to stabilize the reactive isocyanate function in-situ and to improve the sensitivity and selectivity of the analysis, which is typically performed on liquid chromatography coupled to ultraviolet or mass spectrometry detection systems (Henneken et al., 2007). Impinger methods are known to be effective although their use has several limitations such as solvent handling, evaporation, and spillage (K. E. Ashley et al., 2002; Hext et al., 2003; Å. Marand et al., 2005; Spanne et al., 1999). Impregnated filter methods, often used in conjunction with on-site sample extraction, allowed for a much simpler sampling procedure although limitations have been encountered for some isocyanate applications (Karoly, 1998; Lesage et al., 2007).

More recent methods include the Asset EZ4-NCO device, which uses a denuding device upstream of an impregnated filter to collect airborne isocyanates. This method avoids on-site extraction and is designed to efficiently derivatize fast-curing aerosols containing isocyanates. In search of the same goal, methods using the *Capteur individuel de poussières* (CIP10), have been developed and used in a few studies, using centrifugation for immediate derivatization (Aubin et al., 2020b, 2020a; A. Bello et al., 2020; Guillemot et al., 2022; Puscasu, Aubin, Cloutier, et al., 2014; Puscasu et al., 2015).

These methods have been extensively studied, typically through intercomparison studies, to determine their ability to adequately measure isocyanate exposure in different application or process contexts (Aubin et al., 2020a, 2020b; England et al., 2000; Hext et al., 2003; Huynh et al., 1992; Lesage et al., 2007;

Å. Marand et al., 2005; Nordqvist et al., 2005; Puscasu, Aubin, Cloutier, et al., 2014; Rosenberg & Tuomi, 1984).

Some methods showed good correlations in both laboratory and field settings, making them suitable for inter-substitution, taking into account their inherent limitations. However, many studies also reported inconsistent results. Problems may have been related to the physical form of the emitted isocyanates (particles or vapour), particle-size distribution, concentration levels, potential internal wall losses within samplers, and particles accumulation on filters (K. E. Ashley et al., 2002; ISO, 2008; Streicher et al., 2000). These parameters often depend on the type of application in the workplace, adding to the complexity of selecting the right method.

Aubin et al. implemented a controlled atmosphere generation system and an intercomparison protocol of different isocyanate evaluation methods (Aubin et al., 2021, 2023). Different sampling approaches, impinger, filter and denuder +filter, were challenged with pure methyl diphenyl diisocyanate (MDI) fine particles. Although no significant bias was observed between the methods, new insights were gained, notably into the distribution of MDI within the different analyzed sections of the samplers. These results can be used as a comparative basis for more complex isocyanate emissions, such as those produced by spray processes involving fast curing particles.

This study aims to build on previous work (Aubin et al., 2021, 2023) using a generation system representative of spray processes found in the workplace. Applying the same comparison protocol to more complex emissions will provide a better understanding of the potential differences between the different sampling approaches. The spray application of HDI clearcoat was selected for this study because of its widespread use in various workplaces, its semi-volatile nature and its reactive droplet characteristics. This study also focuses on the spatial distribution of isocyanates collected in the sampler and on scanning electron microscope analysis to provide a picture of droplet accumulation on filters. The evaluation methods studied were selected based on their sampling principles and their widespread use. An impinger with a backup filter, coated with 1,2-methoxyphenylpiperazine (MP), was used as the reference method because impinger methods are still considered to be the only reliable way to efficiently measure isocyanate exposure for processes that emit large fast-curing particles (Henneken et al., 2007; White, 2006). The methods compared were a denuder filter method using dibutylamine (DBA) as reagent, commercially available under the name Asset EZ4-NCO, and two other filter methods. The

first is an adaptation of ISO 16702 (ISO, 2007), which uses a 37 mm closed-face cassette (CFC) with the inner walls covered by MP-impregnated filters to prevent possible losses (Mao et al., 2000). The second consists of a 13 mm Swinnex polypropylene cassette containing an MP-impregnated filter, the same device used as the end filter in the Asset. This Swinnex is assumed to have no significant collection through its inner walls (Aubin et al., 2023; Hext et al., 2003).

The objectives of this study are to develop and optimize a system capable of producing sprayed isocyanate-based products and to conduct a comprehensive intercomparison study of isocyanate evaluation methods using different sampling principles.

2.2 Materials and Methods

2.2.1 Part 1 - Chemicals

The HDI (98%), MP (98%), DBA (>99%), acetone (HPLC grade), acetic anhydride (AA), (98%), ammonium acetate (>99%), toluene (>99%), HDI-DBA, HDI-DBA oligomers, and the HDI-DBA-(d9) oligomer standard kits, naphta-vmp (98%) were purchased from MilliporeSigma (Milwaukee, WI, USA). Methanol (MeOH and ACN (both optima grade); water and formic acid (optima grade), dichloromethane, and sodium acetate (>99%) were obtained from Fisher Scientific (Toronto, Canada). The glacial acetic and sulfuric (96%) acids were obtained from J.T. Baker company (Fisher Scientific, Toronto, Canada).

The clearcoat base and its HDI-oligomers based activator, Pro Form 697C and Pro Form 698C, respectively, were sourced from Carquest Auto Parts in Montreal, Canada.

2.2.2 Part 2 – Generation System

The generation system consisted of two main parts and entirely set up in a walk-in fume hood (Figure 2.1). Its design consisted of a spray chamber (50 cm x 40 cm x 40 cm) connected to a commercial high-volume low-pressure (HVLP) spray paint gun from Mastercraft (Toronto, Canada) and a downstream conical+cylindrical shaped exposure chamber. The exposure chamber was based on the design previously published by Simon et al., 2011 (Simon et al., 2011). Both chambers were connected by 4 cm (inner diameter) ISO-KF tubing. All chambers and tubing were made of stainless steel.

The entire system was supplied with a continuous flow of air from an environmental control module (Assay Tech MNR HCS-501, USA) at 60 L min^{-1} , 22.5°C , and 30% relative humidity through an array of 8 nozzles located in the spray chamber and oriented toward its outlet. An additional makeup flow of 20 L/min was provided by a mass flow controller (Brooks Instrument SLA5850S, USA) immediately after the spray chamber outlet. The spray gun operated at 30 psi air pressure, which was previously filtered by a high efficiency particle (HEPA) filter from a compressor. The exhaust of the exposure chamber was connected to a manually controlled vacuum valve to balance the total flow rate and internal pressure, and also to prevent leakage of toxic vapors and aerosols of isocyanates during the experiments.

A 4 cm thick honeycomb air straightener was installed at the entrance of the exposure chamber cone. The internal pressure of the system was continuously monitored by a DPS pressure sensor (FSM AG, Germany) connected to the exposure chamber. System temperature and humidity were monitored by a Vaisala probe, model HMD70Y (Finland), located downstream of the exposure chamber. A HEPA filter cartridge and activated carbon, 6704-7500 (VWR International, Ontario, Canada) were connected downstream of the probe.

Computational Fluid Dynamics (Ansys Fluent software, Canonsburg, USA), as shown in Figure 2.2, allowed the setup of the sampling location in terms of height and radial distance.

The exposure chamber could accommodate 24 sampling devices radially distributed, 16 from the bottom and 8 from the side walls. For this study, the bottom ports were used and the samplers were attached and connected to the end of a $\frac{1}{4}$ " diameter rigid stainless steel tube. A through wall Swagelok adapter connected the stainless steel tubing to a sampling pump located outside the chamber using flexible tubing. All samplers were held 30 cm above the bottom of the chamber.

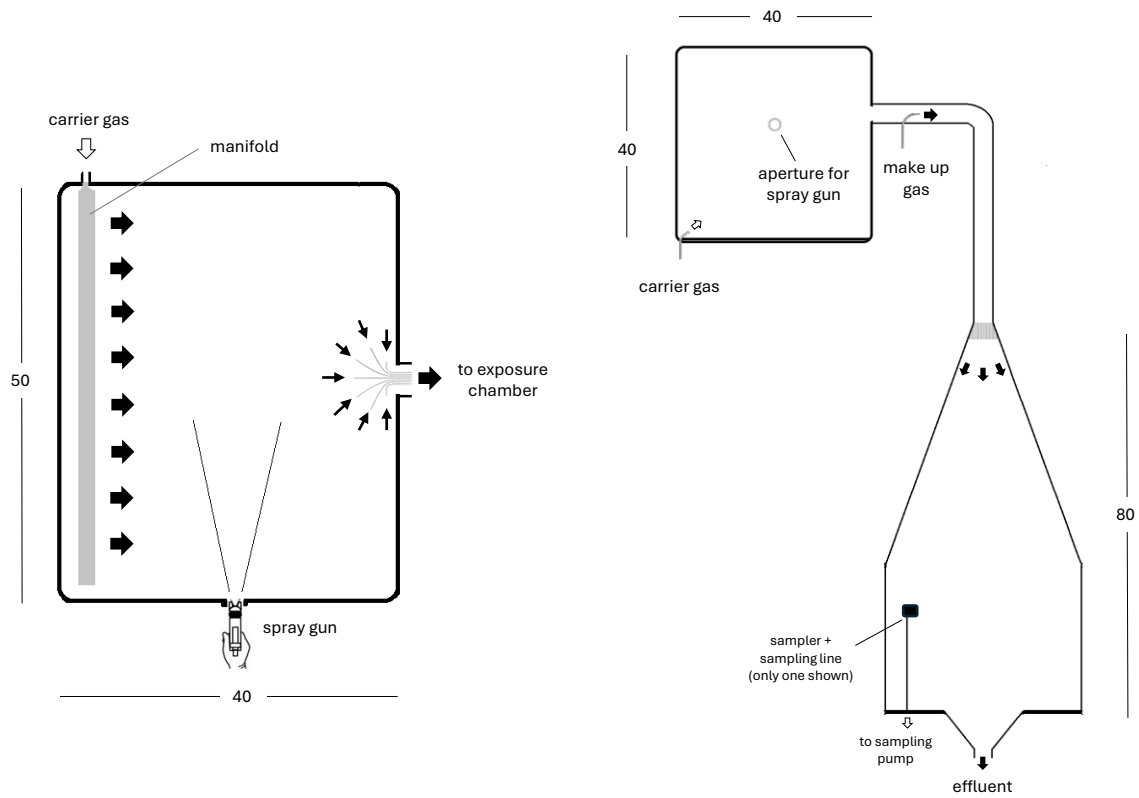


Figure 2.1 Modular generation system : spray chamber top view (left) and system front overview (right)
(dimensions in cm)

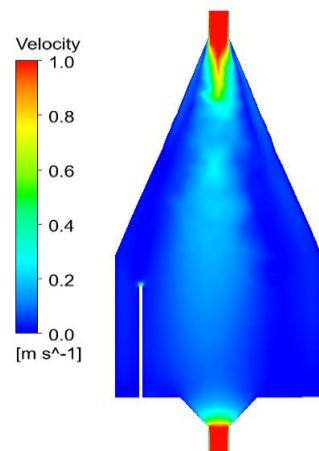


Figure 2.2 Computational fluid dynamics modeling of airflow behavior in the exposure chamber

2.2.3 Part 3 – Air Sampling and Analysis

2.2.3.1 Sampling Methods

Preliminary tests were conducted using a 37 mm preweighed polyvinyl chloride membrane, 5 μm porosity, installed on a cellulose pad and mounted in a 37 mm CFC. Air sampling was performed at 1.5 L min^{-1} .

A summary of the air sampling and analytical methods used in this study is presented in table 2.1. A preliminary screening analysis by LC-MS allowed the identification of HDI isocyanurate as the major homopolymer. Isocyanurate was therefore selected as the analyte representative of the oligomeric form of HDI. The impinger method included the use of a backup filter, as the impinger itself is known to be ineffective for particles $< 2 \mu\text{m}$ (Hext et al., 2003; Spanne et al., 1999). The MP-37 method was based on the approach of Mao et al. 2000 (36) using the reagent and analytical procedure described in ISO 16702. It consisted of a 37 mm CFC with a glass fibre filter (GFF) impregnated with MP. Sections of impregnated GFF were added to cover the vertical walls (rim filter) and the inner surface of the inlet section (top filter). The rim filter was 6 mm x 100 mm and the top filter was 35 mm in diameter with a 6 mm hole punched in the center. The Asset sampler is particularly useful for assessing the trend in the vapor/particle partition because of its dichotomous capabilities, i.e., the use of a denuder followed by a end filter (ISO, 2008; Å. Marand et al., 2005). Details on sample preparation are provided in the electronic supplementary information (ESI).

An optical particle size spectrometer (OPS) was used, model Fidas[®] Frog (Palas, Germany), which allows continuous monitoring of the generated aerosols in real time. This device has the potential to count and size particles from 0.150 to 80 μm in diameter. Sampling was performed at the same sampling points used for the isocyanate methods.

For sampling, SKC 224-PCXR4 (USA) personal pumps were operated at a flow rate of 1 L min^{-1} for the MP-Swin, MP-37, and Impinger methods. For the Asset method, the SKC TOUCH Pocket Pump was used at a lower flow rate of 0.2 L min^{-1} . Sampling flow rates were checked using a flow meter (Mesa Labs Defender, USA) both before and after the sampling period to ensure that any deviation from the set flow rate was within 5%. Except for the Asset method, all impregnated filters were desorbed immediately after

sampling. The inlet section of the 13 mm Swinnex cassettes was washed with 2 x 1 mL of a solution of 1 mg mL⁻¹ MP in ACN.

Table 2.1 Summary of sampling and analysis methods for HDI monomer and isocyanurate

Method designation	Sampling	Reagent(s)	Analysis	LOQ HDI	LOQ ^A Isocyanurate	Other details
MDHS 25/4 ISO 16702 (Impinger)	Impinger + backup GF in Swinnex 13 mm, 1 L min ⁻¹	1,2- methoxyphen ylpiperazine (MP)	LC-UV	0.044 µg 2.9 µg m ⁻³	0.044 µg 2.9 µg m ⁻³	Field extraction in toluene (backup filter)
ISO 17734-1 (Asset)	GF Denuder, GF 13 mm (Asset EZ4- NCO), 0.2 L min ⁻¹	Dibutylamine (DBA)	LC-MS	0.010 µg 3.3 µg m ⁻³	0.030 µg 10 µg m ⁻³	No field extraction
MP-37	GF 37 mm + GF rim and top filters, closed-face cassette, 1 L min ⁻¹	1,2- methoxyphen ylpiperazine (MP)	LC-UV	0.060 µg 4.0 µg m ⁻³	0.060 µg 4.0 µg m ⁻³	Field extraction in 2 mL of ACN
MP-Swin	GF 13 mm, Swinnex, 1 L min ⁻¹	1,2- methoxyphen ylpiperazine (MP)	LC-UV	0.060 µg 4.0 µg m ⁻³	0.060 µg 4.0 µg m ⁻³	Field extraction in 2 mL of ACN

GF: glass fibre filter; LC: liquid chromatography; UV: ultraviolet detection; MS: mass spectrometry; LOQ: limit of quantification, expressed in HDI monomer equivalent for LC-UV methods ^A: LOQ per sample and in air for a sampling time of 15 min.

The spatial distribution of the collected isocyanates within each subsection of the sampler was evaluated by analyzing them separately. Table 2.2 summarizes how the samples were divided. Each subsection was treated and analyzed according to the analytical procedure presented below.

Table 2.2 Description of sample collector sub-sections analyzed separately

Method designation	Sub-section description
Impinger	1) Impinger solution 2) Backup filter
Asset	1) First half of denuder (D1) 2) Second half of denuder (D2) 3) End filter (F) 4) Rinsing of empty D2 + inlet part of cassette (rinsate)
MP-37	1) 37 mm end filter 2) Rim filter 3) Top filter
MP-Swin	1) 13 mm end filter 2) Rinsing of inlet part of cassette (rinsate)

2.2.3.2 Particle-size Distribution

The particle size distribution of coating emissions was measured using both a 9-stage cascade impactor (Marple Sierra 298, Thermo Scientific, USA) and a 14-stage electric low-pressure impactor (ELPI+) (Dekati Ltd, Finland). The cascade impactor used 34 mm glass fibre slit membranes along with an end filter (Air Sampling Devices FGUPMP03400, USA). Each slit membrane and end filter was individually impregnated with 400 μL of MP solution. The flow rate of the impactor was set to 2 L min⁻¹. Immediately after sampling, the eight stages and the end filter were extracted individually in 2 mL ACN and then analyzed by LC-UV using the MP Swin method (table 2.1). The ELPI+ impactor, operating at 10 L min⁻¹ over 14 stages and covering an aerodynamic diameter range of 0.01 to 10 μm , was used for both real-time non-specific monitoring and integrated sampling. The latter was achieved by mounting impregnated 25 mm GF filters with MP on all but the last stage. The ELPI+ sampled the chamber atmosphere through a 1/2" NPT stainless steel tube pointing upward.

2.2.3.3 Laboratory Analysis

The method for gravimetric analysis is described in the ESI. Details on chemical, instrumental and sample treatment for isocyanate analysis are described in the ESI. Images of filters (air samples) were taken with a scanning electron microscope (SEM), ThermoFischer Quattro S, in the facilities of the Centre de caractérisation microscopique des matériaux, (CM)², located at the Polytechnique de Montréal. The signal used was secondary electrons at 15 kV, at a pressure of 400 Pa. The low vacuum allowed the analysis of non-conductive samples (glass fibre filters) without conductive coating, while avoiding the influence of charging.

2.2.4 Part 4 – Test Description and Data Processing

2.2.4.1 Generation system validation

For system validation and the experiments in the following sections, the sampler inlet was oriented upward, except for the Marple Sierra impactors.

The homogeneity of the atmosphere inside the exposure chamber was first evaluated by monitoring the generated sodium chloride (NaCl) aerosol at eight different locations uniformly distributed with the chamber. The aerosol was generated in a continuous mode using a 24-jet Collison (CH Technologies, USA) with an aqueous NaCl solution of 10 g L⁻¹ concentration. The continuous monitoring of the mass concentration of the particles with the OPS allowed the evaluation of the stability of the generation over time. Atmospheric homogeneity was also evaluated using the same approach, but by generating the clear coat with the gun in pulse mode (one pulse of 1000 ms) and monitoring the airborne concentrations of HDI and isocyanurate. The method used for this evaluation was MP-Swin (table 2.1). Three and six experiments of eight samples each were performed for NaCl and isocyanate generation, respectively.

The sprayed coating was a 4:1 mixture of base and activator. According to the technical documentation provided, the mixture had a pot life of 4 hours and a drying time (air dry, not forced, no heat) of 10 to 15 minutes. A new mixture was prepared a few minutes before each experiment. Airborne clearcoat was generated by one or two 1000 ms spray pulses using a lab-built controller connected to a solenoid valve

that controlled the air supplied to the gun. Minutes after the experiment, the spray gun was thoroughly washed with acetone and naphta-vmp prior to sonication in dichloromethane.

2.2.4.2 Accumulation study

Two generation experiments were dedicated to an accumulation study. The first experiment applied one spray pulse. The second applied two spray pulses, the first at 0 min and the second at 5 min. For each experiment, 6 samples were collected with the MP-Swin. Half of these replicates were analyzed for HDI and isocyanurate and the other half were analyzed by SEM.

2.2.4.3 Intercomparison study

Six generation experiments were performed for the comparative study. The amount of clear coat collected by the samplers was controlled by the number of spray pulses applied in each experiment. Sampling times ranged from 7 minutes to 22 minutes. Each of the methods shown in table 2.1 was run in triplicate, resulting in 18 samples per method. Samples from each method were evenly distributed throughout the chamber, alternating with samples from the other methods. Prior to each generation experiment, the sampler position was rotated clockwise to minimize the effect of sampler position in the overall intercomparison study.

2.2.4.4 Data processing

The atmosphere homogeneity within the exposure chamber was defined by the mean of the relative standard deviations (RSD) obtained for each validation experiment performed with eight replicates.

The stability of emission generation over time was obtained by calculating the RSD of the real-time mass concentration measured by the OPS (NaCl experiment only). To make the data comparable, the particle size distributions obtained from the ELPI+ and two cascade impactors were normalized and converted to logarithmic units (concentration / $d \ln$ particle diameter). This transformation allowed comparison of particle size channels of unequal width.

Since the objective of the study was to compare sampling principles, the data collected were analyzed for the potential presence of bias related to the use of two types of derivatization (MP vs. DBA) and calibration. Analysis of the same solution of monomeric HDI using the MP method (Impinger, MP-Swin and MP-37) and the DBA method (Asset) revealed a quantification bias. Derivatization in solution can be considered as an ideal derivatization scenario since there is no limitation in the access of the functional groups NCO to the reagent (in excess) since it is in solution (Tremblay et al., 2003). This approach is described in the ESI. Therefore, a factor was systematically applied to the HDI results obtained by the Asset method to eliminate this potential confounding factor in the comparative study.

Except for the Asset method, no calibration standard exists for the quantification of the isocyanurate. MP methods (impinger, MP-37 and MP-Swin) used a calibration curve made from monomeric HDI response. To ensure that isocyanurate results were comparable between methods, a protocol (see ESI) was developed to quantify isocyanurate in activator 698C by a DBA method (adaptation of the Asset method). The same activator samples were analyzed by an MP method (adapted from the impinger method). The concentrations obtained from the DBA method were assigned to the signal obtained by the UV detector and a conversion factor could be calculated. It was then applied to all isocyanurate results from the MP methods.

Data were processed using Microsoft Excel, Palas software PDAnalyze for OPS, and STATA version 15.1 (StataCorp LLC, Texas), especially for descriptive statistics and Bland-Altman (B&A) plots analysis. The latter was used to formally compare the evaluated methods in terms of differences (biases) in mean responses. In these comparisons, the impinger coupled with a backup filter served as the reference standard, as explained above. Any outliers were identified by data screening and cross-referenced with observations recorded in the laboratory notebook. B&A analysis has the advantage of showing the agreement (or disagreement) between methods and their trend and precision over the range of levels measured by the methods (Giavarina, 2015). Prior to B&A analysis, the Shapiro-Wilk test was used to confirm that the data distribution was normal for all data sets. The bias between any given paired measurements (y-axis) was expressed as a fraction of the measured concentration. This fraction was calculated by dividing the difference between the two paired measurements by the mean of these two measurements (x-axis). Bias was considered significant if the line of equality (0% bias) was not within the confidence interval of the mean bias. B&A agreement was considered acceptable if 95% of the bias values ($\pm 1.96s$), which refer to limits of agreement, were within $\pm 30\%$. This criterion is slightly less

stringent than the $\pm 25\%$ accuracy criterion published by the National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) because of the challenge of generating and monitoring large, fast-curing airborne droplets.

2.3 Results and discussion

2.3.1 Generation system validation

Throughout the experiments, the temperature and relative humidity were 22°C (RSD, 0.2%) and 28% (1.4%), respectively. Atmosphere homogeneity and time stability obtained from NaCl generation were 12.4% (RSD) and 3.9% (RSD), respectively. Atmosphere homogeneity (RSD) of isocyanates generated by clearcoat pulverization was 5.8% and 16.5% for HDI monomer and isocyanurate, respectively. A comparable RSD value (less than 10%) was also reported by Ekman et al., 2002 (Ekman et al., 2002) for homogeneity tests performed in commercial painting spray box. This variation included all possible errors from sampling to analysis, similarly to this study. The stability over time of three consecutive pulverizations was estimated to be 9.7% (RSD). The results obtained for both homogeneity and stability over time demonstrated that the system was adequate for generating controlled atmospheres.

The isocyanurate particle size distributions determined by the Marple impactor and ELPI+ were similar and therefore only the histogram obtained by the Marple impactor is presented below (figure 2.3). The HDI results produced by the impactors showed a particle-size distribution dominated by particles larger than 10 μm , therefore larger than the results obtained for isocyanurate. These HDI results were considered anomalous due to HDI volatility and the results presented in the isocyanates partition section below (Asset method). The authors hypothesize that the impregnated filters in the first stages of the impactor act as a denuder, capturing the HDI in vapor form by surface adsorption and therefore interpreted as part of the coarser particulate phase. This hypothesis was supported in a parallel study in which airborne toluene diisocyanate (TDI), another semi-volatile isocyanate, behaved in the same way (results not shown). Collection of TDI in the upper impactor stages was much lower when non-impregnated Teflon impactor membranes were used. Dahlin et al., 2008 (Dahlin et al., 2008) also observed that vapor phase isocyanate levels were lower when impactor stages were placed upstream of a sampler, an observation most likely explained by surface adsorption. The particle-size distribution for particles containing isocyanurate was characterized by a unimodal shape giving a mean mass aerodynamic diameter (MMAD) of 4.5 μm and 3.5 μm for impactor and ELPI+, respectively. Typical particle sizes produced by spray coatings vary from a few microns to 20 μm (Carlton & England, 2000; Dahlin et al., 2008; Rudzinski et al., 1995; Sabty-Daily et al., 2005; White J et al., 2006). Dahlin et al. 2008 found that 70% of the oligomers were in the particles larger than 2.5 μm in a test chamber by spraying a

commercial polyurethane-based coating using a nebulizer(Dahlin et al., 2008). In a full-scale spray booth, Maître et al. 1996 found that 90% (mass) of the particles of HDI-based spray (isocyanurate) were < 3 μm (Maître et al., 1996). HVLP spray guns have better surface transfer efficiencies for large droplets (12-15 μm), so most exposure is usually from finer droplets (White J et al., 2006). Therefore, the particle size distribution produced by our system was considered adequate for further use in this study.

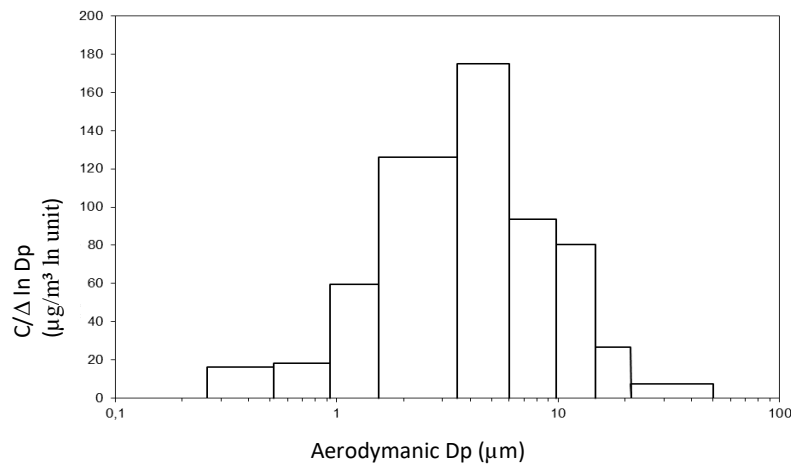


Figure 2.3 Size-distribution of particles containing isocyanurate obtained by Marple cascade impactor

2.3.2 Study of accumulation

Table 2.3 below summarizes the data collected for the clearcoat accumulation study. The corresponding SEM images are shown in Figure 2.4.

Table 2.3 HDI and oligomers mass collected by MP-Swin for the clear coat accumulation study

Number of spray	Sampling time (min)	Collected HDI mass	Mean (RSD)	Collected isocyanurate mass	Mean (RSD)
		(μg)	(μg)	(μg)	(μg)
1	7	0.107	0.120 (10%)	8.61	8.89 (3%)
		0.130		9.13	
		0.124		8.93	
2	12	0.201	0.228 (11%)	14.9	17.6 (14%)
		0.252		19.7	
		0.230		18.1	

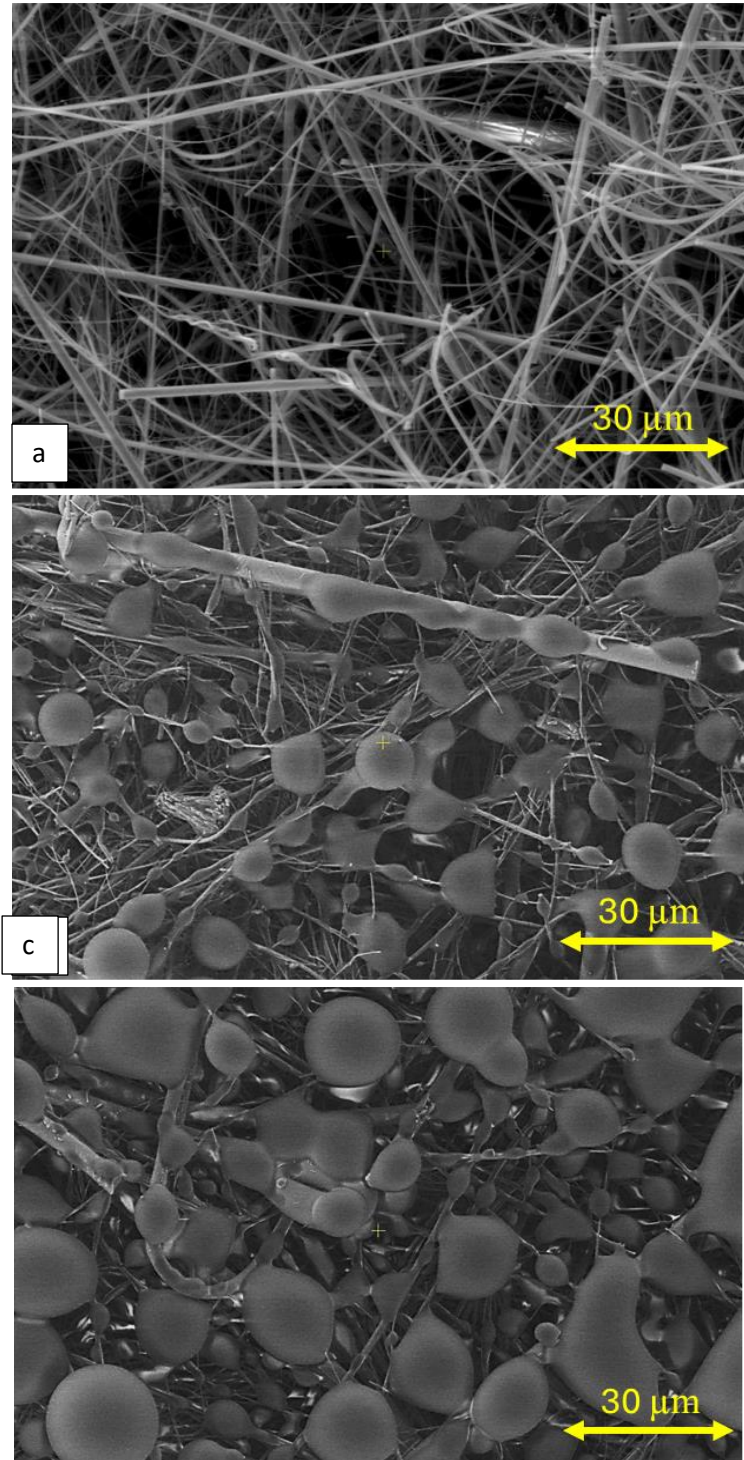


Figure 2.4 Clearcoat droplet particles collected on impregnated GFF (MP-Swin), a: blank (MP-impregnated filter before spray), b: after one spray, c: after two sprays

The droplets observed in figure 2.4 were composed of dried clearcoat, so the low pressure applied during the SEM analysis did not affect their integrity. These images provide an overview of how liquid

particles can accumulate on the filter. Analysis of the same samples, but with the filter inverted (not shown), showed no visible droplets, leading to the conclusion that the droplets do not penetrate through much of the filter thickness.

Comparison of figures 2.4b and 2.4c shows an increase in the collected droplet size, reaching almost 30 μm , due to coalescence when a larger mass of aerosols is collected during sampling. As the droplet increases in size, it undergoes deformation due to simultaneous contact with multiple fibers, which explains the less spherical shapes observed in 2.4c. Although some of the droplets seen in Figure 2.4b may have coalesced, their spherical shape suggests that their observed size would be their actual size when collected. On the other hand, the collected droplet size could have been larger, assuming a non-negligible size loss due to evaporation of its solvent content during sampling and storage. The particle size seen in figure 2.4b, where a notable number of droplets are in the 10 μm range, is therefore consistent with the size distribution presented above.

This process of particle accumulation on a filter is considered a key parameter for understanding adequate in-situ derivatization of isocyanate on a filter (K. E. Ashley et al., 2002; Everett Myer et al., 1993; Henneken et al., 2007; Streicher et al., 2000). Should it be explained by either particle size or mass accumulation, it is the first time, according to the authors, that such a visualization of collected reactive droplets as a function of their degree of accumulation is published.

2.3.3 Method comparison

Table 2.4 provides an overview of the concentration and mass collected for both HDI monomer and isocyanurate over spray and sampling time obtained during the 6 intercomparison experiments. The MP-Swin data were used as an indicator of the isocyanate results because they had the lowest variability (Table 2.5) and were comparable to the accumulation study above.

Table 2.4 Overview of the 6 experiments in terms of spray and sampling time and measured isocyanates

Test #	Spray time (ms)	Sampling time (min)	Conc. (mg m ⁻³)		Nominal collected mass (µg)	
			HDI	Isocyanurate	HDI	Isocyanurate
1	1000	7.3	0.040	3.45	0.289	25.2
2	1000	7.0	0.013	0.674	0.091	4.7
3	1000	9.3	0.024	1.33	0.220	12.3
4	5000*	21.7	0.008	0.351	0.171	7.6
5	2000	17.2	0.010	0.562	0.168	9.7
6	2000	16.2	0.016	0.878	0.251	14.2

* Extended spray time due to unexpected spray gun performance during experiment.

Table 2.4 shows concentrations ranging from 0.008-0.040 mg m⁻³ and 0.351-3.45 mg m⁻³ for HDI monomer and isocyanurate, respectively. These concentrations cover real workplace exposures for these two chemicals, which typically have OELs of 0.034 mg m⁻³ and 1 mg m⁻³, respectively (IFA, 2024). Comparison of these results with the accumulation study (table 2.3 and figure 2.4) allowed the data to be divided into two subgroups as a function of the mass collected, low or high. For HDI monomer and isocyanurate, lower mass values (< 0.2 µg and <10 µg, respectively) included tests 2, 4 and 5, while higher mass values included tests 1, 3 and 6. In addition, the low and high mass categorization resulting from table 2.4 is consistent with the accumulation study above. Therefore, a visualization of droplet accumulation (figure 2.4) can be derived for each category to further discuss the results of this study.

Table 2.5 Average of intra-method variability, expressed as RSD, obtained in all six experiments

	HDI (n = 6)				Isocyanurate (n = 6)			
	Impinger	MP-Swin	MP-37	Asset	Impinger	MP-Swin	MP-37	Asset
RSD	14%	11%	12%	25%	11%	11%	13%	29%

The intra-method variability obtained in the six experiments (table 2.5) showed that the Asset method was the most variable, with an average RSD twice that of other methods with similar variability values. A similar trend was observed in a test chamber study by Marand et al, 2005, where the Asset method was two to three times more variable than the impinger method (using DBA) for HDI measurements in five out of six intercomparison tests (Å. Marand et al., 2005). For MDI, the Asset method was also more

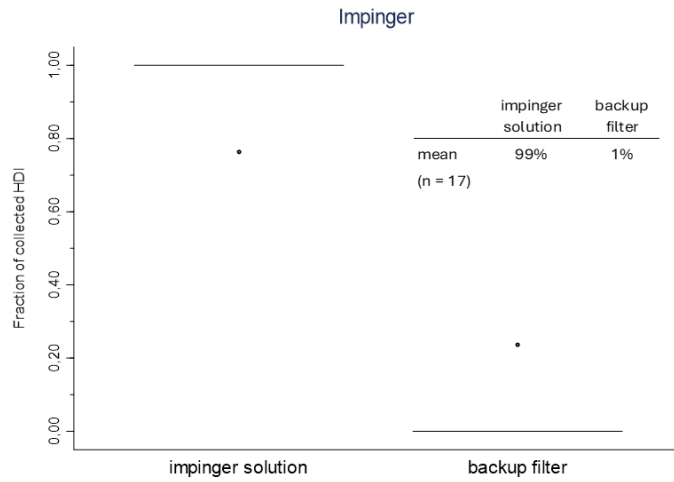
variable than the other methods compared, the same methods as in the present study, when measuring pure MDI fine particles (Aubin et al., 2023). Although this suggests that the most important variability component of the Asset method is its analytical precision, it should be noted that this method uses a flow rate five times lower than the other methods. The orientation of the Asset, directly facing the air flow lines within the chamber, could therefore have a significant effect and produce higher intra-method variability. The intra-method variability of MP-Swin (table 2.5) differed from the atmospheric homogeneity presented above in the system validation section: 11% vs. 5.8% and 11% vs. 16.5% for HDI and isocyanurate, respectively. These differences can be explained by the fact that the intra-method variability was calculated from only three replicates (instead of eight for homogeneity). Difference within the atmospheres generated by the two types of experiments (validation vs. intercomparison) may also have occurred due to the presence of different samplers during the intercomparison experiments.

For each method, the mean ratio of isocyanurate to monomeric HDI concentration in the 6 experiments was: Impinger 55 (RSD 44%), MP-Swin 59 (24%), MP-37 43 (23%) and Asset 51 (37%). Although the MP-37 ratio appeared to be lower, the variability of the data influenced statistical comparisons leading to no significant difference observed between the methods. These results are consistent with the activator composition used in this study, which had an expected mass percent concentration of HDI monomer of < 1% for a total isocyanate content of approximately 20%.

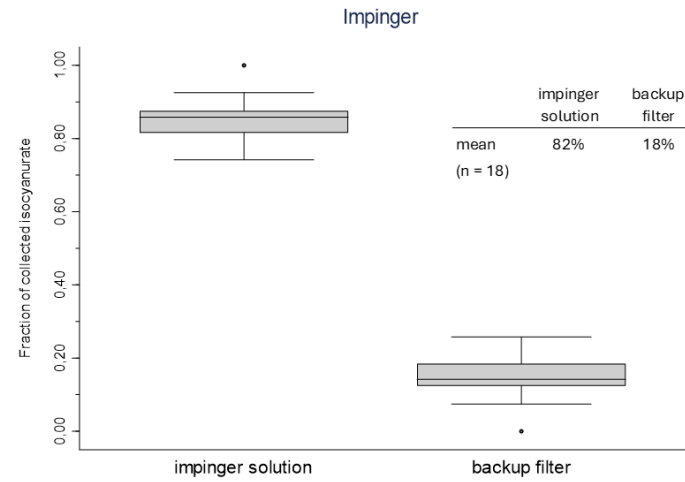
2.3.4 Isocyanates partition within samplers

Figure 2.5 shows the fraction of the collected HDI or isocyanurate that was found in sub-section of samples generated in all intercomparison experiments.

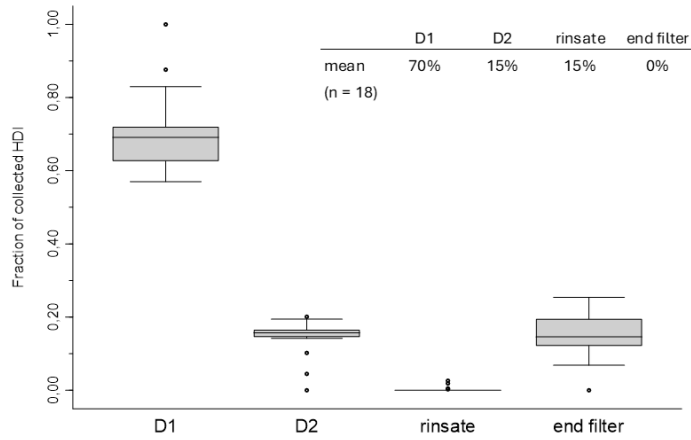
HDI



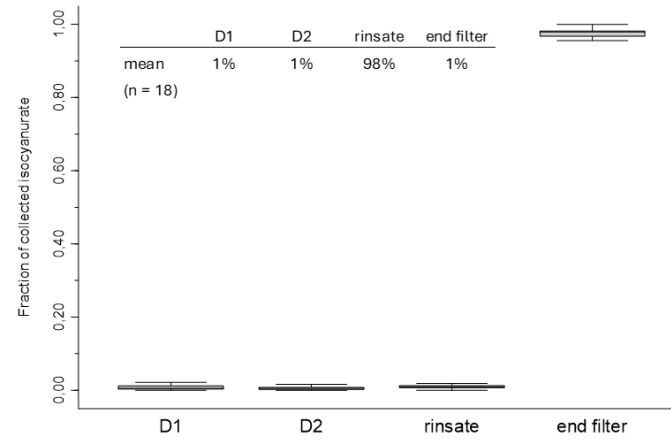
Isocyanurate



Asset



Asset



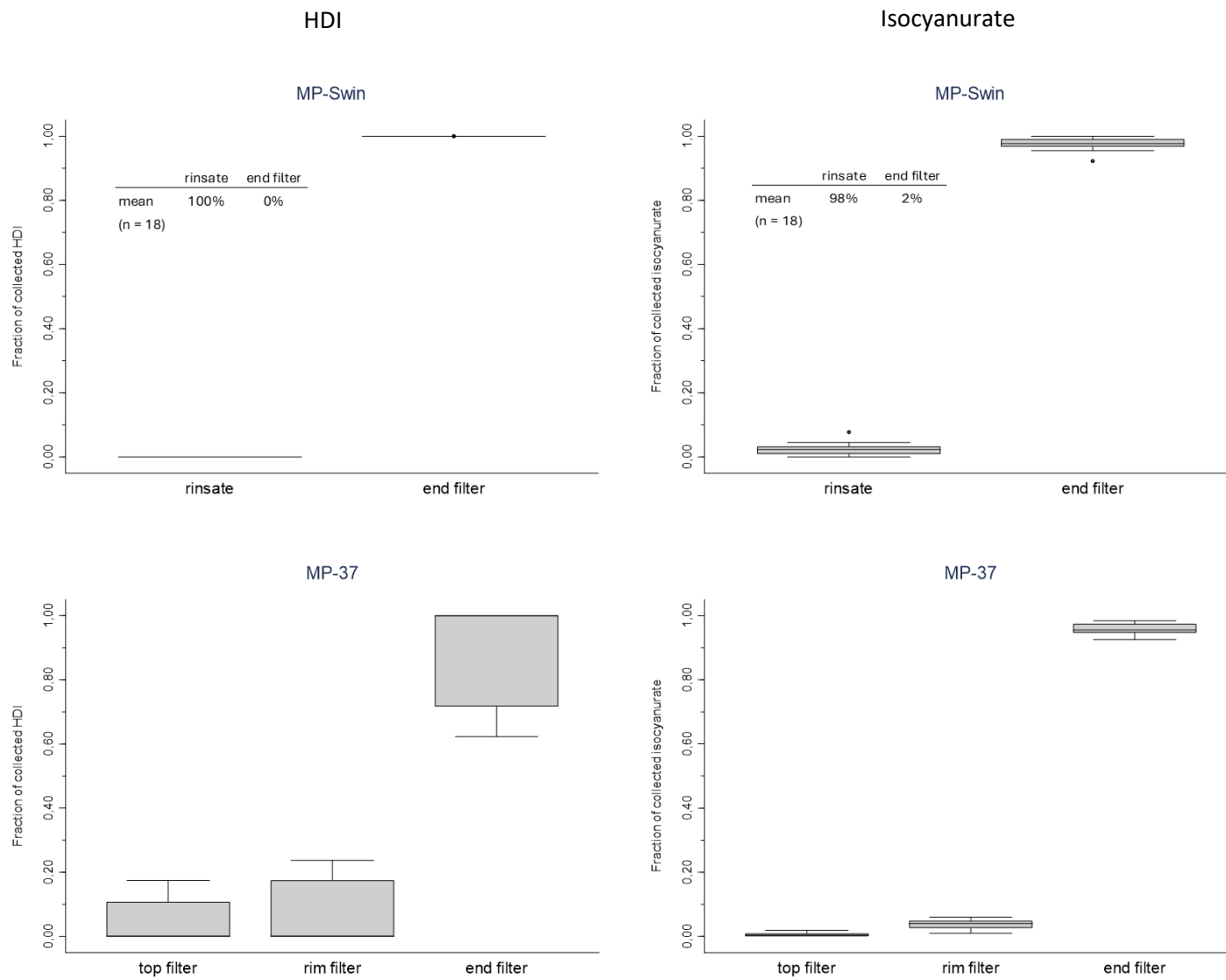


Figure 2.5 HDI (left) and isocyanurate (right) distribution within the different samplers for all intercomparison experiments

The collection of nearly 100% of the HDI in the impinger solution indicates that the HDI is primarily in the vapor phase and to a lesser extent in large and small (above or below 2 μm) particles. Since the mass percentage of HDI in the clearcoat was very low, the HDI fraction in the small particles reaching the backup filter was most likely below the LOQ. Most of the isocyanurate was also collected by the solution, mainly due to its exclusive presence in the particulate phase, most likely in particles larger than 2 μm . A Pearson correlation coefficient of 0.72 obtained between the mass of isocyanurate collected and its fraction found in the impinger backup filter indicates an increase in collection by the latter as the mass collected increases. This is most likely explained by the fact that a detectable mass of isocyanurate in small particles (< 2 μm), which is not efficiently collected by the impinger solution, reaches the backup filter when sufficient clear coat emissions are sampled. The airborne clear coat particle size distribution supports this assertion, as the mass of isocyanurate measured in the aerosols <1.55 μm accounted for 13% of the total isocyanurate collected (Marple impactor data), which is similar to the 18% value seen in figure 2.5. The above observations and conclusions are also supported by the size and occurrence of droplets observed in Figure 2.4. This reinforces the fact that without the use of the backup filter, the impinger would underestimate the isocyanurate, and therefore all individual HDI oligomers, by 10 to 20%.

The fact that 15% of the HDI was collected by the backup filter of the asset suggests that the HDI was not only in the vapor phase, which is assumed to be completely collected by the denuder, but also potentially associated with particles. This is supported by the impinger data discussed above, which would therefore support the hypothesis that droplets containing HDI are larger than 1-2 μm , the cut-off particle diameter above which the impinger solution collects well. The study by Aubin et al, 2023 showed that non-volatile fine MDI monomer particles (MMAD of 250 nm) were found in a relative abundance of 8:92 in the denuder:end filter (Aubin et al., 2023). This is consistent with the inverted distribution observed in this study, which includes a much more volatile isocyanate. The relative abundance of isocyanurate in the asset shown in figure 2.5 (2:98) is quite similar to the MDI distribution mentioned above by Aubin et al, 2023, which is consistent with the low vapor pressures of MDI and HDI polyisocyanates, 10^{-5} mm Hg and \mu\text{m} (Dahlin et al., 2008). Furthermore, given the non-volatility of isocyanurate, the very low fraction recovered in the denuder suggests that most of the isocyanurate was found in larger particles. Aubin et al. 2023,

demonstrated that the denuder section was able to collect 15 to 25% of particles < 865 nm (Aubin et al., 2023). Thus, the isocyanurate particle-size distribution (Marple impactor data) showing that 6% of the isocyanurate was found in particles < 0.93 μm is consistent with the fraction of isocyanurate found in the denuder.

For the MP-Swin method, with 0% and 2% HDI and isocyanurate, respectively, collected in the rinsate, the conical shape of the Swinnex cassette appears to minimize internal wall deposits for droplets as large as 10 μm , confirming observations made in other studies (Aubin et al., 2023; Hext et al., 2003).

The collection of 88% and 96% of HDI and isocyanurate, respectively, on the MP-37 final filter is similar to that reported by Aubin et al. 2023 for MDI particulates (93%) using a similar sampler (Aubin et al., 2023). It was also observed that the fraction of isocyanates found on the inner walls increased with the mass of HDI and isocyanurate collected (correlation coefficient of 0.83 and 0.62, respectively). To explain the occurrence of particulate phase analytes on sampler inner walls, a phenomenon of particle rebound after initial impact on the end filter during collection is considered. This occurrence would therefore tend to increase with larger particles. As this experiment deals with droplets, the relatively similar proportion of isocyanurate found in this study compared to Aubin et al. 2023 could be explained by this state of matter, which would be less prone to bounce off the filter surface after impact (Aubin et al., 2023). As explained above, particle rebound appears to play a role, but vapor diffusion of HDI once it has entered the cassette may also play a role.

Many studies have highlighted the potential underestimation of exposure measurements due to analyte loss by deposition on the inner walls of samplers (K. Ashley & Harper, 2013; Harper, 2004; Hendricks et al., 2009; Henneken et al., 2007). Although up to 12% of the HDI was collected on the edge or top filters, this does not mean that this relative amount would have been lost in a similar sampler without the edge and top impregnated filters. In fact, Aubin et al. 2023 demonstrated that the use of these filters did not affect the yield when measuring fine MDI particles (Aubin et al., 2023).

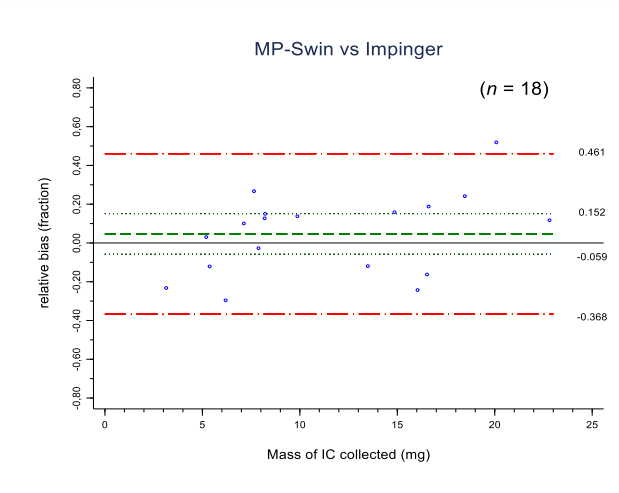
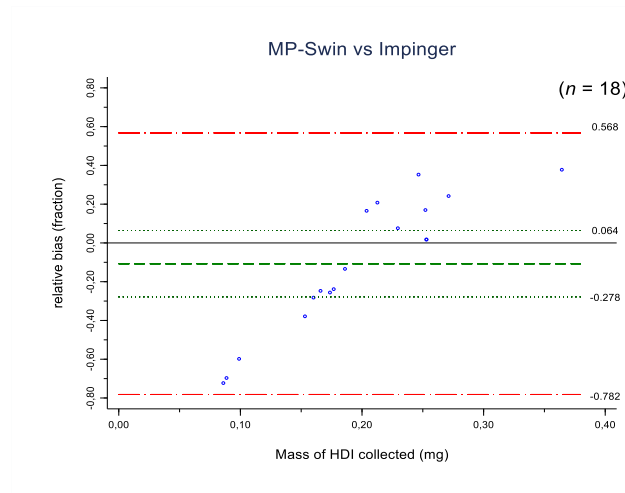
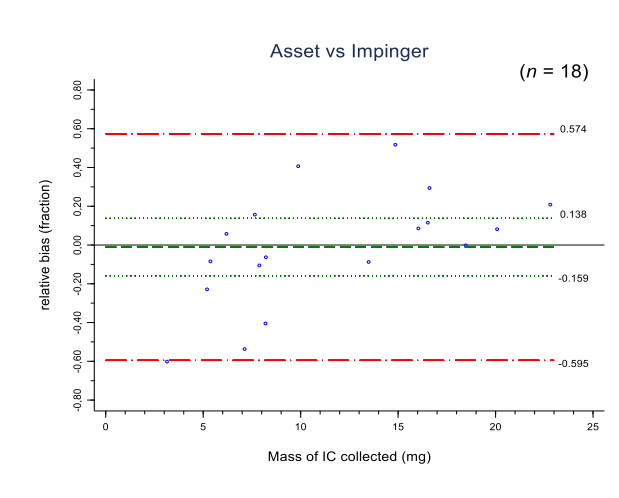
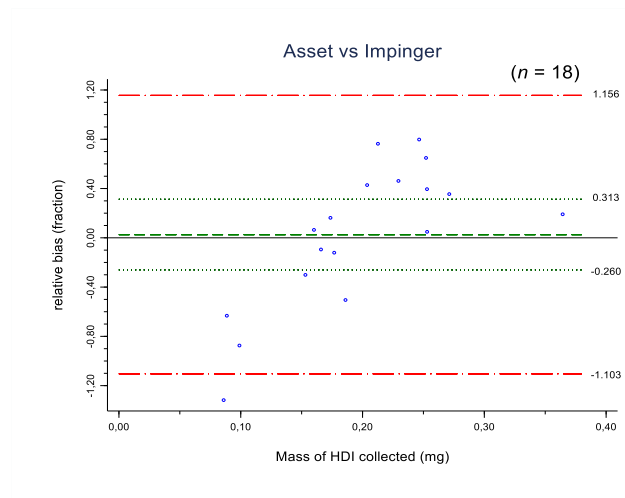
2.3.5 Method comparison

After a preliminary review of the data, the mass collected appeared to have the most significant influence on method bias and agreement with the reference method. It was therefore selected as the x-

axis in the following Bland-Altman analyses (figure 2.6). Figure 2.6 highlights the two accumulation categories discussed previously (below or above 0.2 μg and 10 μg for HDI and isocyanurate, respectively).

HDI

Isocyanurate



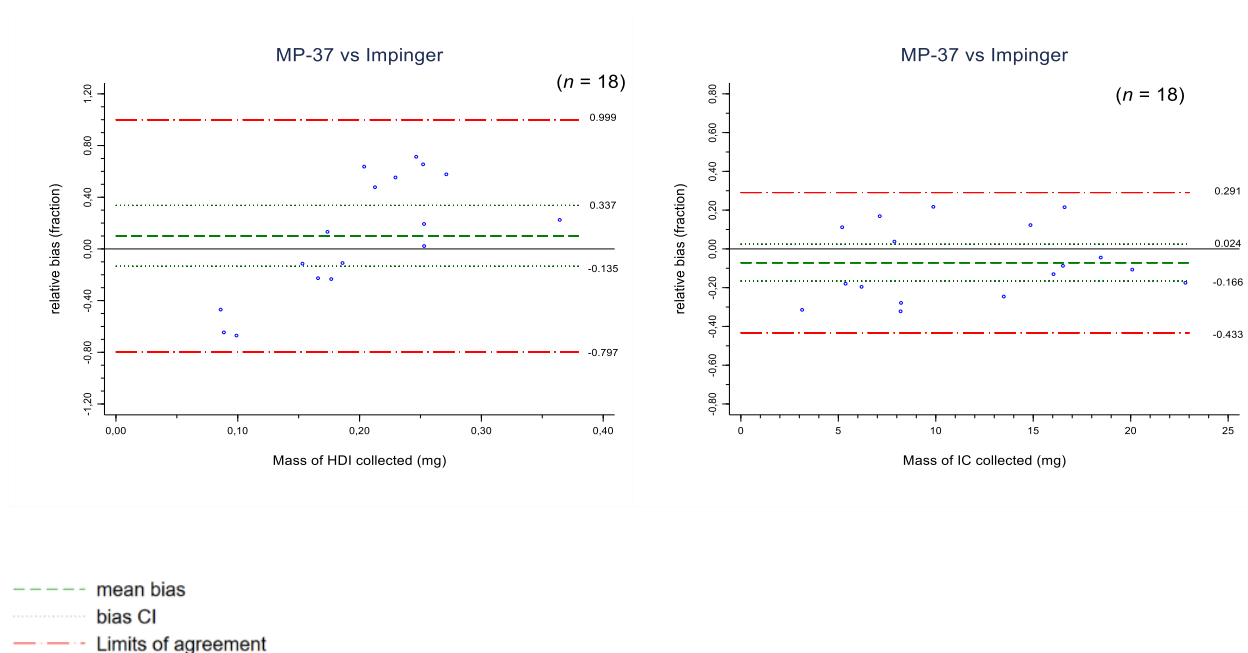


Figure 2.6 Bland–Altman plots comparing MP-37, MP-Swin and Asset methods to impinger for HDI (left) and isocyanurate (IC) (right). The relative bias (y axis) consists of the difference between the two paired measurements divided by the mean of these two measurements. The HDI or IC mass (x axis) consists of mass collected by the compared method.

For the HDI evaluation, the three methods did not show a significant bias on average compared to the impinger over the entire range of HDI mass collected. However, we can observe the tendency of these methods to underestimate or overestimate depending on the mass of HDI collected. This observation is somewhat counterintuitive, since it is usually assumed that as the mass increases, the access of the HDI to the derivatizing reagent decreases, thus inducing a negative bias compared to an impinger method. In terms of agreement, all three methods show values above the $\pm 30\%$ criterion. These large limits of agreement can be explained by the relationship between bias and collected HDI observed in figure 2.6.

For isocyanurate evaluation, the three methods showed no significant bias compared to the impinger method. The limits of agreement exceed the $\pm 30\%$ criterion, but to a much lesser extent than that observed for HDI, especially for MP-Swin and MP-37. The higher values for the Asset method are most likely explained by its higher intra-method variability (table 2.5).

The absence of a trend in the inter method bias for isocyanurate (figure 2.6) suggests that the isocyanate species physical phase may play a role in their measurement, especially for HDI in this case. Correlation tests (Pearson) demonstrated that the fraction of HDI found in the denuder, used as the indicator of the proportion of HDI in the vapor phase, had a significant effect on the bias of the three methods (0.73, 0.61 and 0.65, for MP-Swin, MP-37 and Asset, respectively, ($p < 0.05$)). This suggests that the compared methods are less efficient than the impinger for vapor phase HDI. This explanation is also consistent with the relationships observed in figure 2.6 for HDI and the fact that larger droplets contain relatively more HDI. Indeed, the higher the accumulation was in the sampler, the lower the fraction of the HDI in the vapor phase (correlation of 0.81, $p < 0.05$).

In terms of bias, the performance of these methods can be explained by their intrinsic characteristics, sampling parameters - especially sampling time - and the type of product sprayed. The filter method samples (MP-Swin and MP-37) were extracted immediately after sampling. Therefore, it can be assumed that the collected isocyanates, which were not initially in contact with the derivatizing reagent and had not had time to harden, as shown in figure 2.4, were effectively derivatized after extraction. Since the time between collection and extraction varied from approximately 10 to 25 minutes (table 2.4), it appears that the hardening time of the sprayed product was greater than this period, ensuring that no underestimation was observed compared to the impinger. This hypothesis is consistent with the clear coat drying time of 10 to 15 minutes (see Materials and Methods). The same explanation would apply to the Asset method, albeit different for its in-situ derivatization, which proved to be highly effective since the sample extraction was performed several days later, a period well beyond the curing time of the pulverized product.

It is important to note that the effect of the orientation of the sampler inlet with respect to the direction of airflow in the exposure chamber was not considered. This aspect can be addressed in a more complex experimental design, typically a comparative study conducted in a real working environment.

Our study results are comparable to previous comparative studies. England et al, 2000 concluded that filter methods were not significantly different from impinger methods for spray operation (HDI and its oligomers) (England et al., 2000). Marand et al, 2005 showed that using a test chamber with HDI-based coating sprays, there was no significant difference between the asset method and the impinger filter method (DBA) in three out of four series ($p < 0.05$) at 45% RH (Å. Marand et al., 2005). At 95% RH, the

two series showed a significant difference between the two methods. In the same article, HDI and isocyanurate field measurements in a spray painting environment showed no significant difference between the two methods, except for isocyanurate in one series. Thomasen et al. 2011 conducted a comprehensive field comparison study of several methods in the context of a clearcoat spray application. In summary, they concluded that the filter method in the open-face configuration had the best agreement with the impinger. They also observed that the curing time of the clearcoat was an important determinant of the agreement between the methods.

2.4 Conclusions

A modular generation system has been developed and validated. The system is capable of generating a homogeneous aerosol composed of droplets from a spray gun, and its exposure chamber has up to 24 outlets that can be used to collect air samples. The aerosol tested in this study consisted of a clearcoat for automotive body work, but any liquid or solid product or substance could be aerosolized. The environmental parameters of temperature, flow rate, and humidity were controllable and showed sufficient stability to conduct comparative studies.

The tested clearcoat emissions had a particle size distribution of 4 μm (MMAD) and the spatial homogeneity within the exposure chamber was 5.8% (RSD) and 16.5% for HDI monomer and isocyanurate, respectively.

In one experiment, the accumulation of clearcoat droplets collected on an impregnated filter was visualized by SEM. This made it possible to relate the amount of isocyanate collected to the morphology of the droplets and to use these observations to better understand the results of the subsequent method comparison.

Analysis of the samples divided into different sections revealed clear trends in which sampler sections collected HDI (mostly in the vapour phase) or isocyanurate (exclusively in the particulate phase). The partitioning of isocyanates in the Impinger and Asset samples was consistent with the physicochemical properties of the analytes and the particle size distribution. The inner walls of the 37 mm cassette (MP-37) appeared to collect larger amounts of HDI monomer compared to isocyanurate. This trend was most

likely due to vapor phase HDI diffusion within the sampler. The conical shape of the Swinnex cassette (MP-Swin) appeared to minimize particle deposition on its inner walls.

The comparison study showed no significant bias between the methods tested (MP-Swin, MP-37 and Asset) and the reference method (Impinger) for both HDI monomer and isocyanurate. In terms of agreement, all methods showed limits of agreement above the acceptable range of $\pm 30\%$. This lack of agreement is explained, for HDI monomer, by the fact that the bias seemed to be related to the amount of isocyanate collected and its effect on the HDI fraction in the vapor phase. The limits of agreement obtained for isocyanurate were closer to $\pm 30\%$, especially for MP-Swin and MP-37.

Such a laboratory study, with control over several parameters, has provided results that provide an understanding of the behavior of reactive droplets containing isocyanates once collected by different samplers and its potential impact on the performance of these samplers. The same approach will be performed in a real-world automotive collision repair facility to compare the observations and conclusions of this study.

2.5 Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

2.6 Acknowledgements

The authors would like to thank Pierre-Luc Cloutier, Sarah Attab, Philippe Juteau, Catherine Choinière, and Charles Larocque of the IRSST for their valuable help in the IRSST laboratory. We also thank Alain Blouin and Marc Langlais of IRSST for setting up and installing the generation system. We also thank Mohamed Nejib Saidi of IRSST for his contribution in computational fluid dynamics. We also thank Nicole MacDonald of (CM)² for her great help and expertise with the SEM analyses. We also thank IRSST for their financial and technical support.

CHAPITRE 3

COMPARAISON TERRAIN DES METHODES D'ÉCHANTILLONNAGE D'AIR DU HDI MONOMÉRIQUE ET POLYMÉRIQUE DANS UN ATELIER DE RÉPARATION DE CARROSERIE AUTOMOBILE

Ce chapitre aborde les expériences réalisées en situation réelle lors de l'application de revêtement de type polyuréthane sur des pièces de carrosserie automobile ayant préalablement subi une préparation de surface. Cette démarche avait pour objectif de valider le système de génération conçu et optimiser en laboratoire. Pour ce faire, deux sous-objectifs devaient être atteints : le premier consistait à caractériser la nature du pulvérisât du point de vue des quantités générées et de la distribution granulométrique des particules réactives aéroportées. Le second sous-objectif visait l'inter-comparaison des méthodes de prélèvement et l'observation des tendances préalablement identifiées en laboratoire.

3.1 A propos du procédé de pulvérisation

Le procédé de pulvérisation est une activité qui peut générer une exposition des travailleurs aux aérosols et aux vapeurs de substances chimiques nocives principalement par inhalation et également par contact cutané. L'exposition par inhalation aux matériaux pulvérisés provient principalement de deux sources : l'exposition primaire due au nuage de pulvérisation (figure 3.1) et l'exposition secondaire causée par l'évaporation des substances à partir des surfaces traitées (Hahn et al., 2021). Le niveau d'exposition est influencé par le taux de particules en suspension dans l'air et la distribution de leur taille, leur niveau de dispersion dans l'air ambiant, le mécanisme et la technique de pulvérisation, ainsi que la composition des produits pulvérisés, y compris leurs propriétés physiques et chimiques (Hahn et al., 2021). Dans l'industrie automobile, ce procédé est principalement utilisé dans l'application de divers revêtements, tels que les apprêts, les couches de base et les vernis, sur les carrosseries et les pièces automobiles. Différentes techniques de pulvérisation sont employées, elles incluent : la peinture électrostatique, qui utilise des particules chargées d'électricité statique pour assurer une application uniforme et minimiser le gaspillage (Domnick et al., 2005), et les pistolets à air comprimé, qui atomisent la peinture en fines gouttelettes pour une finition lisse et homogène.

Les pistolets HVBP (Haut-Volume Basse-Pression) à air comprimé alimenté par gravité, délivrent un grand volume de peinture à basse pression, réduisant ainsi le brouillard de pulvérisation et améliorant l'efficacité de transfert (Heitbrink et al., 1996).

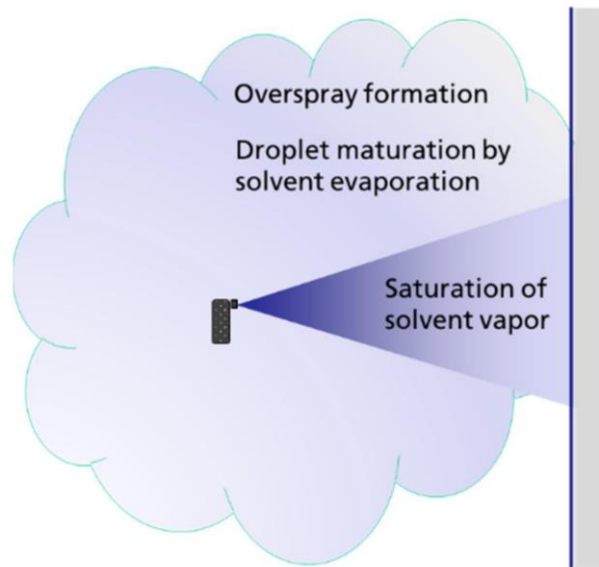


Figure 3.1 Illustration de la formation d'aérosols pendant les activités de pulvérisation, selon Hahn et al. Les gouttelettes non déposées constituent l'excès de pulvérisation. Les gouttelettes mûrissent en raison de l'évaporation du solvant et rétrécissent jusqu'à une taille finale en fonction de la concentration du composant non volatil dans la formulation. À l'intérieur du cône de pulvérisation, la vapeur de solvant peut atteindre la saturation en raison de la grande surface du liquide dispersé (Hahn et al., 2021).

3.2 Travaux réalisés dans les ateliers de carrosserie et peinture

Les travaux réalisés dans les ateliers de carrosserie et peinture se rapportent à une variété de tâches spécialisées, notamment la réparation de la carrosserie, la préparation de la surface et l'application de peinture.

La réparation de la carrosserie commence par l'évaluation des dommages, où les techniciens inspectent les véhicules pour déterminer les réparations nécessaires. A cette étape, les bosses et les creux sont éliminés pour restaurer la forme d'origine des panneaux de carrosserie. Les pièces qui présentent des endommages irréversibles sont remplacées par de nouvelles. Le

redressement du châssis peut être parfois nécessaire pour réaligner la structure du véhicule. Ensuite vient l'étape de la préparation de surface. Celle-ci inclut le ponçage pour enlever la vieille peinture, la rouille et les imperfections, créant ainsi une surface lisse pour la nouvelle peinture. Une couche d'apprêt est alors appliquée sur les surfaces réparées pour améliorer l'adhérence de la peinture finale et la protéger contre la corrosion. Le masticage est utilisé pour combler les petites imperfections et les irrégularités de la surface.

L'application de la peinture inclut plusieurs sous-étapes : le mélange des peintures, les tests de couleur, l'application de la peinture avec un pistolet pneumatique, le nettoyage du système de pulvérisation et l'inspection visuelle après l'application (Fournier et al., 2000; Sparer et al., 2004). La couche de base, qui fournit la couleur principale, est appliquée en premier, suivie d'une couche de vernis transparent qui la protège et donne une finition brillante et durable. Le véhicule ou les pièces peintes subissent ensuite un chauffage pour accélérer le processus de séchage de la peinture. Les travaux de peinture se font généralement dans des cabines spécialisées dont les principales fonctions sont d'éliminer la présence de poussières qui pourraient adhérer à la peinture et de permettre l'évacuation des brouillards de peinture et les vapeurs inflammables (Fournier et al., 2000).

L'application de la peinture est une étape où les peintres sont les plus vulnérables aux expositions respiratoires et cutanées aux isocyanates. En effet dans la formulation des mélanges pour peintures, les peintres utilisent des durcisseurs ou activateurs qui sont des produits majoritairement composés d'oligomères de HDI (Maître et al., 1996). Par ailleurs, lors de l'application de la peinture, en plus des vapeurs, la majorité des particules générées sont respirables et inhalables, ayant un diamètre aérodynamique médiant de l'ordre de la dizaine de micromètre (Myer et al., 1993; Fournier et al., 2000).

3.3 Méthodologie

3.3.1 Stratégie et lieu d'échantillonnage

L'échantillonnage a été réalisé dans un atelier de réparation de carrosserie automobile située au Québec, Canada, pendant les heures opérations normales. La stratégie d'échantillonnage était

basée sur la collecte d'échantillons dans les situations courantes de l'environnement de travail des ateliers de carrosserie, en particulier pendant les opérations de pulvérisation utilisant des revêtements à base d'isocyanates à l'intérieur des cabines de pulvérisation. Ainsi, les échantillonnages ont été réalisés pendant 3 jours lors des opérations d'application de revêtement soit sur des pièces réparées, soit sur des parties entières de carrosserie. Une fois l'application terminée, les échantillonneurs étaient immédiatement retirés de la cabine avant que le peintre ne démarre le four pour de séchage des pièces. Les produits étaient appliqués à intervalle de temps irréguliers, séparés par un contrôle visuel de la qualité par le peintre. Les pulvérisations avaient une durée de 1 à 5 minutes en continu avec une moyenne de 2,6 minutes (N = 17) par application. La durée des prélèvements correspondait au temps total d'application du revêtement qui était en moyenne de 7,5 minutes (N = 10). La figure 3.2 présente l'installation des échantillonneurs à l'intérieur de la cabine de peinture. Cette configuration avait pour but de favoriser, autant que possible, l'homogénéité de l'atmosphère à laquelle les échantillonneurs étaient simultanément exposés.

En raison de la configuration de l'installation d'échantillonnage et des considérations de sécurité, l'air échantillonné a été prélevé le plus près possible de la source, à environ 1 m au-dessus du sol et juste en avant des grilles d'extraction d'air. Les équipements de protection individuelle portés par le peintre incluait : respirateur complet équipé de filtres P100 / cartouches de vapeur organique, gants en nitrile et bottes de sécurité. Ceux-ci étaient principalement utilisés lors de l'application de la peinture et pendant les opérations de mélange des produits, de lavage et nettoyage du pistolet. Le même peintre a été sollicité tout au long de l'étude.



Figure 3.2 Collecte des échantillons pendant l'application de couches de vernis en cabine de peinture

La température et l'humidité au sein des cabines étaient mesurées avant chaque application avec un thermomètre et un hygromètre Humicap HM41 (Vaisala, Helsinki, Finlande). La vitesse de l'air a été mesurée au niveau des grilles d'évacuation, à l'emplacement de l'échantillonnage, avec un anémomètre VelociCalc Plus (TSI Inc., Shoreview, MN, USA).

3.3.2 Collecte des échantillons

Les couches de revêtement étaient appliquées à l'aide d'un pistolet HVBP alimenté par une pression d'air comprimé de 29 psi. Durant ces prélèvements, trois types de produits à base de HDI ont pu être collectés : un scellant (N = 7), un vernis (N = 3) et un revêtement de couleur intermédiaire (N = 1) pour un total de 10 expériences. Il est à noter que le scellant et le revêtement intermédiaire utilisaient respectivement les activateurs : Cromax Premier LE1275S et Cromax LE1007S (Cromax Axalta, Canada) tandis que le vernis utilisait l'activateur différent : 483-84 (Nason Axalta, Canada).

Comme indiqué à la figure 3.3, un total de huit échantillonneurs (2–9) ont été installés sur un arbre d'échantillonnage de part et d'autre du tronc. Ces échantillonneurs incluaient des duplicatas des quatre méthodes d'échantillonnage évaluées lors de la validation du système de génération en laboratoire et mentionnés dans l'article précédent (barboteur + filtre imprégné de MP en aval, Asset, cassette de 37mm et cassette Swinnex avec filtres imprégné de MP).

Les échantillonneurs étaient reliés à une pompe à haut débit (SKC) fonctionnant à 0.2 ou 1 L/min. Les pompes étaient calibrées avant échantillonnage à l'aide d'un débitmètre primaire DryCal (BIOS Corp., Butler, N.J.) et les débits initiaux et finaux soigneusement consignés afin de calculer ultérieurement les volumes de prélèvement. Les pompes étaient soigneusement protégées du brouillard généré lors de la pulvérisation par un film en plastique.

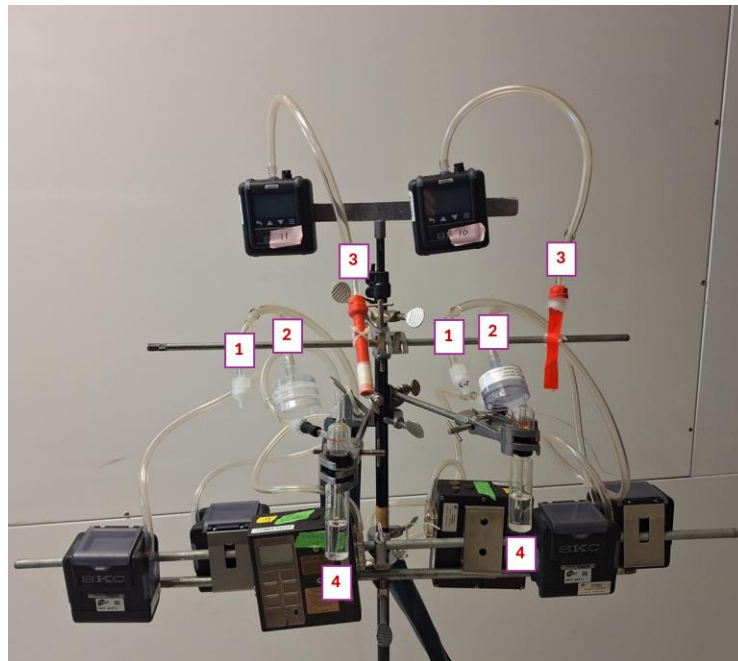


Figure 3.3 Arbre d'échantillonnage avec échantillonneurs connectés à des pompes (1) cassette parois fermées 37 mm, (2) cassettes Swinnex 13 mm, (3) Asset et (4) Barboteur avec filtre imprégné MP en aval

En vue de réaliser des tests d'homogénéité sur l'arbre d'échantillonnage et d'identifier des possibles biais entre les cotés gauche et droit, un ensemble de 8 échantillons ont été prélevés simultanément avec la méthode MP-Swin. Un échantillonnage par impacteur Marple à 9 étages

(Sierra Marple 298, Thermo Scientific, USA) a été également réalisé dans le but d'établir la distribution granulométrique des particules aéroportés et d'en déduire leur diamètre aérodynamique massique médian (MMAD). Par ailleurs, pour compléter cette étude granulométrique, il a été jugé important de réaliser une analyse au microscope électronique à balayage en vue d'une comparaison avec les résultats issus des travaux en laboratoire, chapitre 2.

3.3.3 Traitement et analyse des échantillons

Immédiatement après l'échantillonnage, les filtres FV imprégnés de MP des échantillonneurs cassette de 37 mm et 13 mm ont été extraits en les immergeant dans des jarres en verre de 30 mL contenant préalablement 2 mL d'ACN. Cette extraction terrain avait également pour but de minimiser les réactions concurrentes, telles que la polymérisation des isocyanates. Les échantillons étaient secoués soigneusement puis stockés jusqu'à leur retour au laboratoire de l'IRSST où ils étaient conservés à -20°C jusqu'à leur analyse selon les méthodes mentionnées au chapitre 2.

Quant aux barboteurs, après échantillonnage, ils ont été rincés avec environ 3 mL de toluène dans le but de récupérer les quantités résiduelles qui auraient pu adhérer aux parois. Les Assets ont été ramenés tel quel au laboratoire, sans avoir subi de traitement terrain.

3.3.4 Analyse des données

Les écart-type relatifs (RSD) ont été utilisés pour évaluer l'homogénéité des données tandis que les écarts moyens relatifs (EMR) ont été calculés pour les duplicatas des échantillons collectés pendant chaque série d'échantillonnage (côté gauche et droit de l'arbre) afin de représenter une valeur moyenne pour chaque méthode. Certaines valeurs mesurées du monomère par les méthodes barboteur ($N = 4$), MP-Swin ($N = 10$) et MP-37 ($N = 4$) étaient inférieures à leur limite de quantification, elles ont été substituées par les valeurs de $\text{LOQ}/2$ reportées au chapitre 2 (Hornung et Reed, 1990; Pronk et al., 2006). Cette démarche est une pratique standard pour le traitement statistique des données.

3.4 Résultats et discussions

3.4.1 Composition en isocyanates des produits utilisés

L'analyse chimique de la composition en isocyanate des activateurs a mis en exergue leur différence de composition. La figure 3.4 suivante présente les teneurs en HDI monomère par rapport à l'isocyanurate des revêtements appliqués. L'alignement des points permet d'identifier deux tendances respectives. Celle caractérisée par des teneurs en HDI monomère restreinte entre 0,15 et 0,30 mg/m³ et des teneurs plus élevées en isocyanurate, correspond au vernis (activateur 483-64), tandis que celle avec des teneurs plus faibles en isocyanurate et ayant une gamme de concentration plus étendue en HDI monomère correspond aux bases LE1275S et LE1007S, utilisées respectivement dans le scellant et le revêtement intermédiaire de couleur. Le vernis présente un ratio isocyanurate/HDI monomère plus élevé que les deux autres produits. La même tendance est rigoureusement observée avec les autres méthodes de prélèvement, quoiqu'avec des teneurs légèrement variables. Cette différence importante sera prise en compte le reste de l'étude.

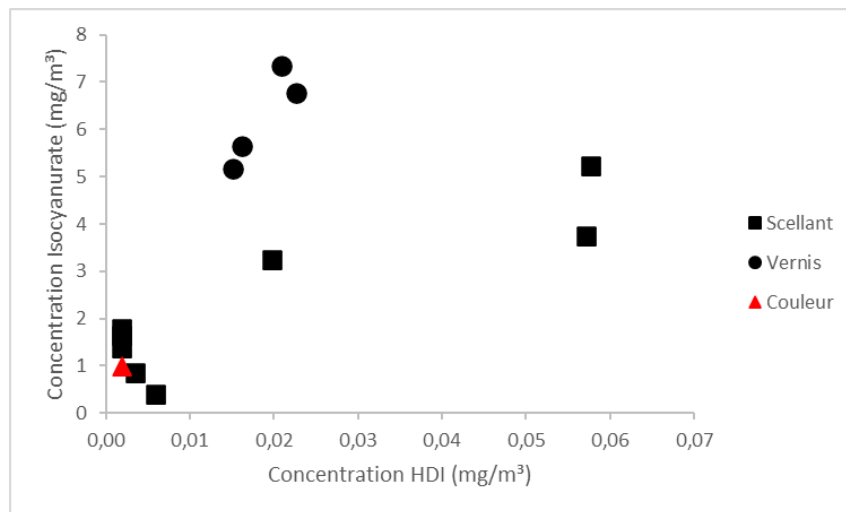


Figure 3.4 Concentration en HDI et en isocyanurate des revêtements appliqués montrant leur différence de composition (méthode MP-Swin)

3.4.2 Homogénéité

Dans le but d'évaluer l'homogénéité de l'atmosphère lors de l'échantillonnage dans la cabine de peinture, des prélèvements ont été réalisés à partir de la méthode MP-Swin. Un total de huit échantillonneurs Swinnex ont été disposés de part et d'autre de l'arbre d'échantillonnage de manière à permettre l'identification d'un biais éventuel entre les côtés gauche et droit de l'arbre et d'en tenir éventuellement compte dans le traitement des données.

Les écart-types relatifs (RSD) calculées à partir des données de concentrations rendent compte de l'homogénéité au moment des tests. Des valeurs globales de 8,2% et 9.1% ont été obtenues respectivement pour le monomère et l'isocyanurate. Il a été également observé que les échantillons du côté gauche de l'arbre étaient en moyenne 12% inférieur à ceux du côté droit, bien que la variabilité intrinsèque à chaque côté demeurât inférieure à 10%, comme l'indique la figure 3.5 suivante. Cette différence pourrait s'expliquer par la position de l'arbre d'échantillonnage par rapport à celle du peintre et de la pièce à peindre, lors de cette application. D'une manière générale, il a pu être remarqué que bien que le brouillard de surpulvérisation atteignait tous les échantillonneurs, ceux situés le plus proche de la source (le pistolet) avait tendance à collecter un peu plus d'échantillon. La normalité des données, vérifiée par le test de Shapiro-Wilk, a permis de réaliser une analyse de variance ANOVA ($\alpha = 0.05$). Cette dernière a permis de conclure qu'il existait une différence significative entre les concentrations des échantillonneurs du côté gauche et droit de l'arbre d'échantillonnage et que l'analyse des données subséquente devrait en tenir compte.

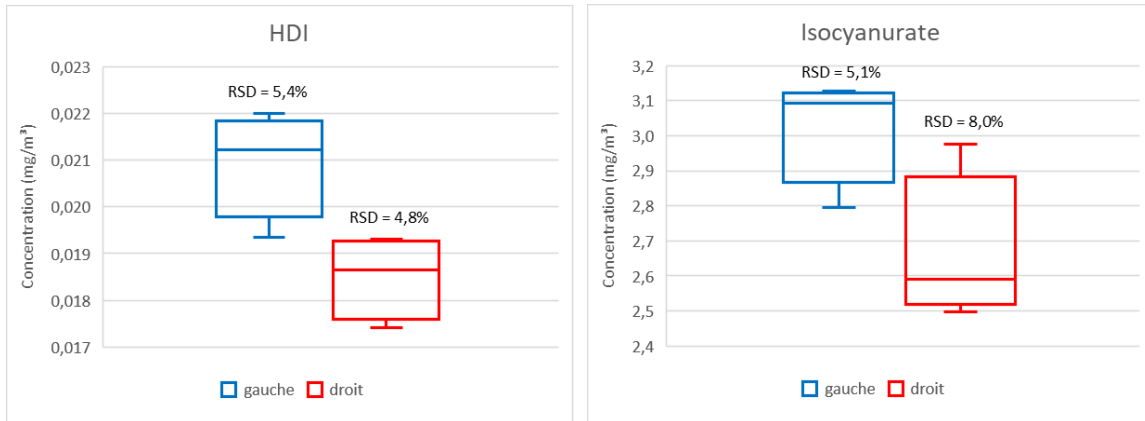


Figure 3.5 Boîtes à moustaches représentant l'homogénéité de l'atmosphère pendant les prélèvements en cabine de peinture (n = 4 par boîte)

3.4.3 Distribution granulométrique des particules d'aérosol

La distribution de l'isocyanurate en fonction de la taille des particules est présentée par l'histogramme de la figure 3.6 suivante. Cette distribution présente une allure unimodale caractérisée par un MMAD de 15 μm . Il apparaît clairement que les particules générées sur le terrain sont plus grosses que celles produites en laboratoire par le système de génération, d'un ordre de grandeur de trois. Cette différence pourrait s'expliquer par la configuration du système de génération, conçu de manière que le flux des particules aérosolisées soit sous atmosphère contrôlée. En effet, la majeure partie des particules de grosses tailles sont perdues par gravité et par impaction sur les parois de la chambre de pulvérisation, d'autres particules sont également perdues sur les parois lors des changements de direction du flux d'air dans le système. Finalement, seules les particules maintenues en suspension et entraînées par le flux d'air pouvaient atteindre les échantillonneurs installés dans la chambre d'exposition. Le temps de séjour des particules dans le système de génération était en moyenne de 30 secondes (données de taille de particules spectromètre optique Fidas® Frog). Contrairement au laboratoire, les particules générées sur le terrain ne rencontraient aucun obstacle sur leur chemin vers les dispositifs d'échantillonnage.

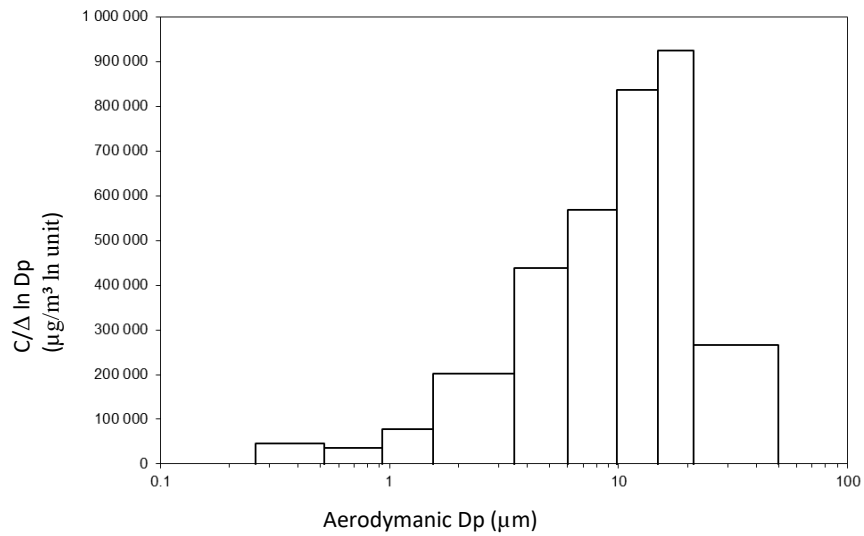


Figure 3.6 Distribution de l'isocyanurate en fonction de la taille des particules obtenue par impacteur à cascade Marple lors de la pulvérisation de vernis

3.4.4 Étude de l'accumulation

L'étude de l'accumulation des gouttelettes pulvérisées, au chapitre 2, s'est révélé être un facteur déterminant dans le mécanisme de collecte des échantillons, spécialement dans le cas des échantillonneurs à filtre imprégné. La figure 3.8 présente des images réalisées au microscope électronique à balayage de l'accumulation de gouttelettes de vernis et de revêtement intermédiaire de couleur recueillies sur support en fibre de verre (FV) de 13 mm (méthode MP-Swin); le tableau 3.1 lui est complémentaire. Il présente les masses de HDI et d'isocyanurate collectées, par la même méthode, en fonction du temps de pulvérisation.

Tableau 3.1 : Masses de HDI et d'isocyanurate collectées par la méthode MP-Swin pour l'étude d'accumulation

Produit Pulvérisé	Durée d'échantillonnage (min)	Masse de HDI (μg)	Masse d'isocyanurate (μg)
Revêtement de couleur intermédiaire	6	0,013*	5,61
		0,012*	6,37
Vernis	13	0,204	69,26
		0,201	69,64

* Valeurs inférieures à la LOD et remplacées par LOD/2 de la méthode

L'accumulation sur le support imprégné apparaît être dirigée par deux paramètres clef : la masse totale collectée et la distance par rapport au centre du média collecteur. Comme observé au chapitre 2, les images e, f et b témoignent d'un accroissement de la taille des gouttelettes par coalescence au moment de leur dépôt. Ce phénomène produit des gouttelettes de moins en moins sphériques lorsque celles-ci entrent en contact multiple. Il est à noter, par ailleurs, que la majeure partie des gouttelettes isolées observables sur les images b et f ont des tailles à peu près équivalentes au MMAD, de 15 μm , obtenu avec les impacteurs à cascade. Les images c et d montrent l'évolution ultime de ce processus qui aboutit à la formation d'une couche recouvrant totalement le support imprégné.

En outre, toutes ces images montrent une évolution de la taille des particules en fonction de la distance par rapport au centre de la cassette Swinnex. En effet, plus on s'éloigne du centre de la cassette, plus on observe des gouttelettes individuelles de plus petite taille et isolées à l'intérieure de l'enchevêtrement de fibres de verre. La surface de contact plus grande de ces dernières avec le support imprégné augmente l'accessibilité de l'agent de dérivation aux isocyanates d'intérêt.

Ces résultats laissent clairement entrevoir les limites des méthodes utilisant des supports imprégnés qui, comme souligné par plusieurs auteurs, ont tendance à sous-estimer les valeurs de concentration d'exposition aux isocyanate particulièrement dans le cas la génération de longue durée et/ou de grosses particules à durcissement rapide (Aubin et al., 2021, 2023; Myer et al., 1993). Ces observations peuvent être également étendues aux cassettes de 37 mm. En

effet, lors de l'extraction des filtres sur le terrain, il a pu être observé des taches colorées au centre des filtres de 13 et 37 mm lorsque ces médias collectaient des quantités résiduelles de pigments pendant l'échantillonnage (voir figure 3.7 ci-dessous).

La différence avec les accumulations observées en laboratoire réside essentiellement dans la taille des particules collectées (pertes des plus grosses particules sur les parois) et un temps de pulvérisation beaucoup plus long : 1 à 2 seconds en laboratoire contre 1 à 5 min par application sur le terrain.

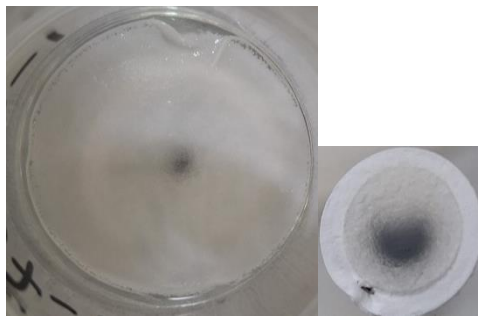


Figure 3.7 Filtres imprégné 37 mm (gauche) et 13 mm (droite) montrant des taches résiduelles de pigment à leur centre au moment de l'extraction sur terrain

Le tableau 3.2 suivant montre un aperçu synoptique des résultats obtenus avec la méthode MP-Swin lors de la collecte des échantillons en cabine de peinture. Ces résultats ont été choisis de manière qu'il soit aisé de les corrélérer avec les niveaux d'accumulation obtenus (tableau 3.1 et images MEB : figure 3.8).

Tableau 3.2 Aperçu des 10 expériences en termes de temps de pulvérisation et d'échantillonnage, ainsi que des isocyanates mesurés

#Test	Durée d'échantillonnage (min)	Produit	Concentration moyenne (mg/m ³)		Masses nominales moyennes collectées (µg)	
			HDI	Isocyanurate	HDI	Isocyanurate
1	11	Scellant	0,006	0,382	0,067	4,3
2	10	Vernis	0,023	6,779	0,229	68,6
3	2	Scellant	0,002*	1,775	0,004*	3,5
4	3	Scellant	0,020	3,237	0,061	9,8
5	5	Vernis	0,021	7,348	0,107	37,6
6	1	Scellant	0,058	5,221	0,058	5,3
7	21	Scellant	0,003	0,832	0,058	3,8
8	13	Vernis	0,016	5,647	0,074	17,6
9	3	Scellant	0,002*	1,633	0,208*	72,6
10	6	Couleur**	0,002*	0,985	0,202*	69,5

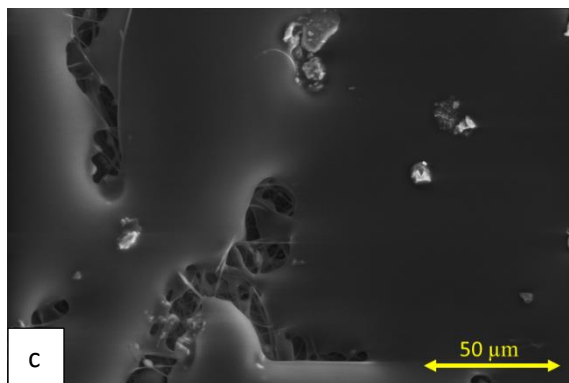
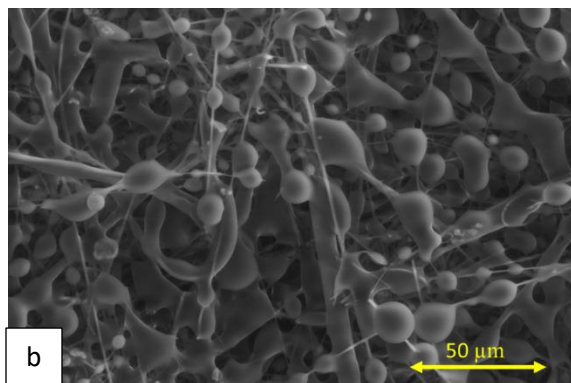
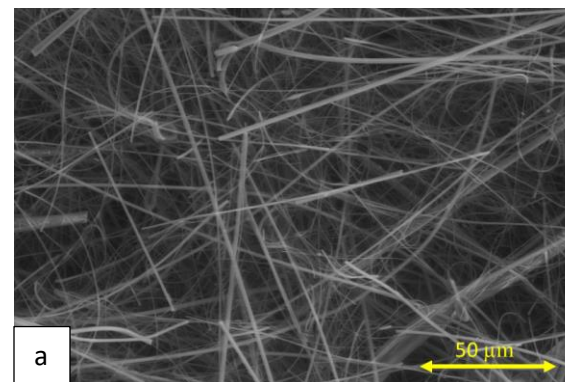
* Valeurs inférieures à la LOQ, **Couleur = Revêtement de couleur intermédiaire



Témoign FV
imprégné

verniss

Revêtement
intermédiaire
de couleur



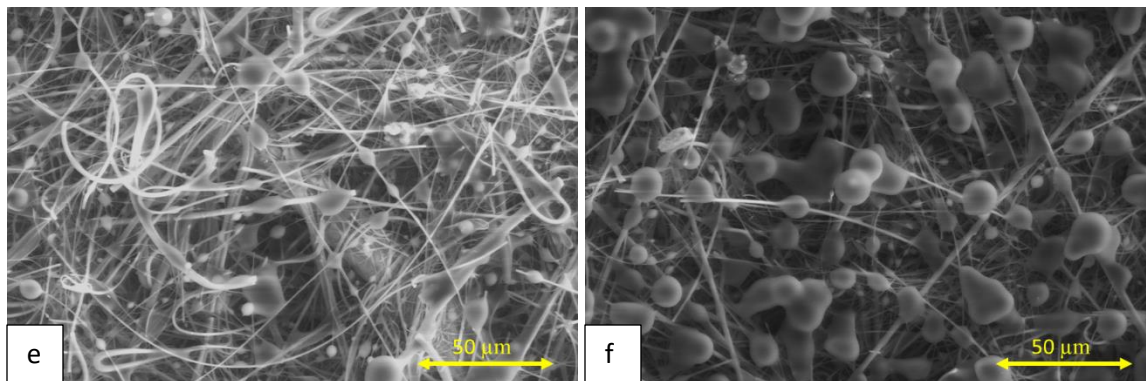


Figure 3.8 Images au microscope électronique à balayage des particules collectées sur filtre en fibre de verre (méthode MP-Swin) lors de la pulvérisation en cabine de peinture, a : témoin (filtre imprégné de MP avant pulvérisation), b,c,d: après pulvérisation d'un vernis, e,f: après pulvérisation d'un revêtement intermédiaire de couleur

3.4.5 Comparaison des méthodes de prélèvement

Les écarts moyens relatifs (EMR) ont été calculés et consignés dans le tableau 3.3 ci-dessous. Ces valeurs sont comprises entre 5 et 13% tant pour le monomère que l'isocyanurate. Elles montrent de faibles variabilités intra-méthode combinée à une faible variabilité spatiale (environnementale), vu qu'elles sont issues des duplicatas installés de part et d'autre de l'arbre d'échantillonnage. Ces données sont comparables à celles obtenues pendant les tests de génération en laboratoire et réalisés avec les mêmes méthodes de prélèvement, à l'exception de la méthode Asset qui sur le terrain a produit une variabilité trois fois plus faible. Cette différence trouverait son explication par la quantité et la taille des particules générées, ainsi que le degré d'inclinaison des Asset sur le terrain, orientation vers le bas à 45 degrés de la verticale (figure 3.3). Au laboratoire, les Assets étaient positionnés à la verticale dans le sens de l'écoulement du flux d'air. Cette configuration soumettait l'efficacité d'aspiration des particules à toutes fluctuations dans l'écoulement du flux qui acheminait les particules vers ces échantillonneurs à bas débit de prélèvement.

Tableau 3.3 Moyennes des variabilités intra-méthode des expériences réalisées

	HDI				Isocyanurate			
	Barboteur	MP-Swin	MP-37	Asset	Barboteur	MP-Swin	MP-37	Asset
N	10				10			
EMR	13%	5%	9%	8%	8%	8%	11%	8%

3.4.6 Comparaison des méthodes de prélèvement

L'analyse ANOVA appliquée aux données de concentration montrait une différence significative entre les côtés gauche et droit de l'arbre d'échantillonnage, s'est pourquoi, les données de chaque côté de l'arbre ont été traitées séparément. Ainsi, pour comparer la performance de chaque méthode d'échantillonnage, les valeurs de concentration ont été normalisées à celles de la méthode de référence barboteur en fonction de chaque côté de l'arbre. Le test de normalité de Shapiro-Wilk appliqué sur ces nouvelles valeurs indiquait une distribution normale tant pour le monomère que l'isocyanurate. Les diagrammes boîtes à moustaches présentés dans la figure 3.9 suivante, rendent compte de la distribution de ces valeurs par rapport à celles du barboteur représenté par la ligne en rouge (ratio = 1).

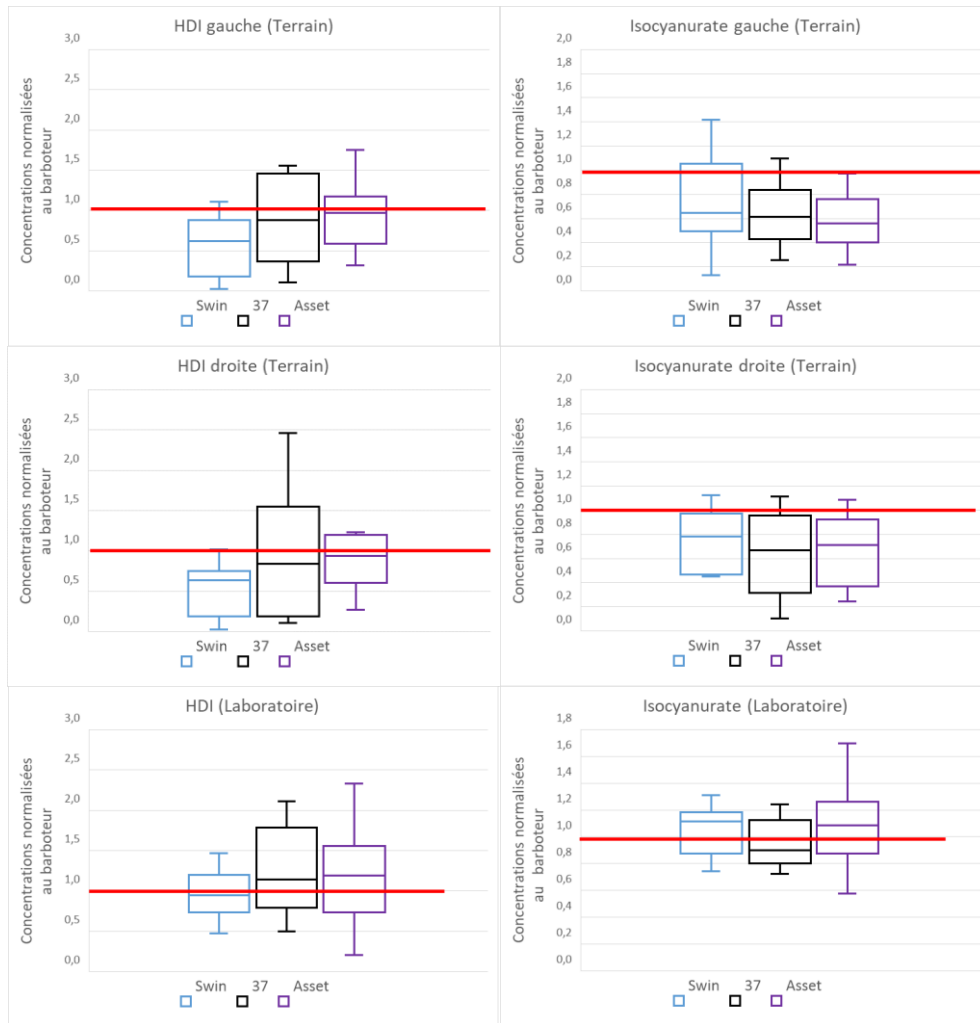


Figure 3.9 Boîtes à moustaches montrant les biais entre les méthodes MP-Swin, MP-37 et Asset par rapport à la méthode de référence barboteur (ligne rouge) en milieu professionnel et en laboratoire

En se référant à leurs valeurs médianes, toutes les méthodes sous-estiment les concentrations du HDI par rapport à la méthode de référence sur le terrain. La méthode Asset enregistre le plus faible écart qui est d'environ 5%. Cependant la variabilité y est élevée. La méthode MP-37 sous-estime les valeurs d'environ 15% et la méthode MP-Swin est celle qui enregistre le plus grand biais, d'environ 40%. Ces écarts plus faibles pour la méthode Asset seraient liés à l'effet combiné de son efficacité de prélèvement, de la concentration de HDI dans les produits utilisés (pas de saturation du filtre du dénudeur imprégné de DBA) et de la capacité dichotomique de ce type d'échantillonneur. La performance de la méthode MP-37 serait quant à elle, liée à une plus grande surface de contact disponible pour réagir avec l'agent de dérivation du fait du diamètre plus grand du filtre par rapport à la méthode MP-Swin. Ce qui est

supporté par l'étude de l'accumulation précédente, où il apparaît clairement que le filtre de la cassette Swinnex soit plus vite saturé que celui de la cassette de 37 mm, à débit de prélèvement égal. Les études en laboratoire avec le système de génération n'ont pas montré de différence significative entre ces méthodes et la référence (analyse ANOVA, $p > 0,05$), bien qu'a pu être observé un léger suréchantillonnage des méthodes MP-37 et Asset. Ces écarts qui se situent entre -5 et +20% seraient bien supportés par la variabilité à l'échantillonnage et par la variabilité analytique.

Concernant l'isocyanurate, toutes les méthodes sous-estiment d'environ 40% les valeurs de concentrations du côté gauche de l'arbre. La méthode MP-Swin enregistre la plus grande dispersion. Du côté droit, bien que toutes les méthodes sous-estiment les valeurs de concentration, les écarts par rapport au barboteur sont plus réduits. Ils sont d'environ 20% pour les méthodes MP-Swin, et de 30% pour les méthodes MP-37 et Asset. Cependant, une plus grande variabilité intra-méthode est observée. Cette variabilité, ainsi que les différents biais obtenus, semblent être le résultat combiné de la nature particulière de l'isocyanurate et de la grande taille des particules générées. A la différence du terrain, les biais en laboratoire étaient moins importants (entre -10 et 10% pour toutes les méthodes) du fait que les quantités générées étaient moins importantes et que le système de génération était sous atmosphère contrôlée.

Bien qu'il existe des biais entre les méthodes comparées, la différence principale entre les résultats terrain et laboratoire réside principalement dans la taille des particules aéroportées et le phénomène d'accumulation sur les médias à support imprégné. Cette dernière ayant un impact direct sur l'accessibilité des analytes d'intérêt à l'agent de dérivation en fonction du temps de prélèvement.

CONCLUSION

L'état des connaissances présenté dans le premier chapitre a permis de souligner les enjeux critiques associés à l'utilisation des isocyanates, en particulier en ce qui concerne la santé et la sécurité au travail. La revue de la littérature a montré que les isocyanates, tels que le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI), sont libérés sous diverses formes (vapeurs et particulaires) dans de nombreux secteurs professionnels où ils ont utilisé en procédé de pulvérisation. Ces composés sont particulièrement impliqués dans les applications de revêtement pour carrosseries automobiles. Leur forte réactivité chimique et leur capacité à pénétrer les voies respiratoires exposent les travailleurs à des risques importants de maladies professionnelles, telles que l'asthme et d'autres affections respiratoires graves. Les conditions d'émission et d'exposition varient considérablement selon les procédés industriels, rendant la surveillance et la gestion des risques d'autant plus complexes. Il demeure crucial que la mesure de leur concentration dans l'air se fasse de manière adéquate.

Ce travail de recherche s'est donc inscrit dans la continuité des études précédentes, notamment celles menées par Aubin et al., en se concentrant sur l'optimisation et la validation d'un système de génération d'atmosphère contrôlée pour l'évaluation des méthodes de mesure des isocyanates aéroportés.

Le système de génération d'atmosphères contrôlées développé dans cette étude s'est distingué par sa capacité à créer un environnement réactif, résultant de l'interaction entre les isocyanates et leurs copolymères. Ces optimisations ont abouti à une meilleure compréhension des conditions de génération et de mesure des isocyanates, permettant ainsi une comparaison rigoureuse des performances des méthodes de prélèvement. Il a été ainsi possible de produire de grosses particules réactives d'isocyanate (taille > 10 μ m) malgré que le MMAD des particules rencontrées sur le terrain ait été trois fois plus grand. Cette caractéristique était essentielle pour simuler les conditions complexes rencontrées sur le terrain, où les isocyanates étaient présents sous forme de vapeur et de grosses particules réactives aéroportées. L'étude a exploré également l'influence des quantités générées, de la distribution granulométrique, et du processus d'accumulation de ces particules sur les performances des méthodes de prélèvement à travers une série d'inter-comparaisons. Ces analyses ont permis de valider et de renforcer les tendances préalablement observées en laboratoire. Les méthodes à l'épreuve incluaient : le Asset EZ4-NCO, deux cassettes à filtre FV imprégnées, une de 37 mm et une de 13 mm et une méthode de référence : barboteur muni d'un filtre en aval.

Ainsi, les travaux ont révélé qu'il n'y avait pas de différence significative dans l'efficacité de collection du HDI des méthodes d'échantillonnage à l'épreuve par rapport à la méthode de référence (barboteur) tant sur le terrain qu'en laboratoire; ce qui était lié à la nature probablement vapeur de ce composé. Dans le cas de l'isocyanurate, les mêmes tendances étaient observées au laboratoire à la différence du terrain. Dans cet environnement, il a pu être constaté un écart important en ces méthodes et la référence du fait de l'effet synergique de la taille des particules et du phénomène d'accumulation sur l'accessibilité aux agents de dérivaison, particulièrement pour les dispositifs d'échantillonnage utilisant des supports imprégnés. Cette approche a mis en évidence l'importance de choisir des techniques d'échantillonnage adaptées pour obtenir des évaluations précises des émissions d'isocyanates. En particulier, dans la mesure où les causes ci-dessus citées ont des conséquences significatives sur la capacité d'un dispositif de prélèvement à mesurer correctement ces composés réactifs.

L'utilisation d'un système capable de reproduire fidèlement les conditions réelles d'exposition aux isocyanates représente un atout majeur pour la recherche dans ce domaine. Ce type de dispositif permet de mener des études en laboratoire qui imitent de manière précise les scénarios rencontrés sur le terrain. En mimant ces conditions, les chercheurs peuvent éviter, autant que possible, les opérations de prélèvement sur le terrain, ce qui constitue un gain considérable en termes de temps et d'efficacité expérimentale.

En effet, les opérations sur le terrain présentent souvent des contraintes significatives. Les équipes de recherche sont limitées par l'espace disponible, et l'utilisation d'équipements qui pourraient s'avérer intrusifs pour les travailleurs doit être minimisée. De plus, les chercheurs doivent fréquemment s'accommoder aux horaires de travail des travailleurs prenant part à leurs recherches, ce qui complique la planification des expériences. Ces contraintes peuvent entraîner des compromis sur le programme de recherche et les conditions d'expérimentation souhaitées, réduisant ainsi l'efficacité globale de l'étude.

En dotant la recherche sur les isocyanates d'outils permettant de simuler les conditions de terrain en laboratoire, il devient possible de réaliser des expériences plus contrôlées, réduisant les compromis et optimisant l'utilisation du temps et des ressources. Ultimement, cela se traduit par un gain non seulement en temps, mais aussi en réduction de l'encombrement, permettant de mener des études plus rigoureuses sans les limitations imposées par les conditions de travail sur le terrain.

Cette étude ouvre la voie à plusieurs perspectives de recherche et d'application, visant à améliorer la précision et la représentativité des méthodes de mesure des isocyanates aéroportés.

Tout d'abord, il serait pertinent d'élargir l'étude à d'autres types d'isocyanates et à diverses applications industrielles. En effet, pour rendre le système de génération d'atmosphères contrôlées le plus polyvalent possible, il est essentiel de l'évaluer avec des isocyanates supplémentaires tels que le diisocyanate de toluène (TDI) et le diisocyanate de méthylène diphénylène (MDI). Cela permettrait d'étendre l'applicabilité du système à une plus grande variété de contextes industriels, chacun présentant des défis spécifiques en matière de surveillance de l'exposition. De plus, l'adaptation du système à différentes applications industrielles, comme la fabrication de mousses, les revêtements industriels, ou la production de matériaux composites, pourrait offrir des données encore plus représentatives des conditions réelles rencontrées en milieu de travail.

Dans le cadre de ces extensions, il serait crucial de générer des atmosphères qui soient aussi représentatives que possible des milieux de travail réels. La précision des études serait ainsi améliorée, et les conclusions tirées seraient plus directement applicables aux situations industrielles. Cette démarche devrait également inclure la réalisation d'études d'inter-comparaison similaires à celles déjà menées, mais cette fois-ci appliquées aux nouvelles configurations d'atmosphères et de méthodes de prélèvement.

Il est également important de noter qu'il n'existe pas de méthode universelle pour l'échantillonnage des isocyanates de manière efficace. Par conséquent, une telle approche contribuera de manière significative à identifier et choisir la méthode de prélèvement la mieux adaptée pour évaluer le niveau d'exposition aux composés à réaction rapide en fonction de l'application industrielle spécifique. Étant donné que la répartition entre phase vapeur et phase particulaire des isocyanates varie selon le type de composé, ces études devraient être renforcées par une évaluation de la distribution spatiale des isocyanates collectés au sein des dispositifs de prélèvement.

ANNEXE A

Electronic Supplementary Information (ESI) : Article

Instrumentation

Laboratory preparation included use of an Eberbach shaker (Michigan, USA), a Branson B-52 ultrasonic bath (Danbury, USA), and a Sorvall ST 40R centrifuge (Thermo Scientific, Canada). A Zymark Turbovap LV-ZW700 evaporator (Biotage, USA) was used. The three MP method samples were analyzed using an ultra-high-performance liquid chromatographic (UPLC)–photodiode array (PDA) system consisting of an Acquity UPLC coupled to both a PDA and an Acquity QDA system from Waters (USA). The column was an Ascentis Express RP-Amide 4.6 mm x 100 mm, 2.7 μm from Supleco (Canada). The software used to operate the system and analyze the data was Empower, also from Waters.

Asset samples were analyzed using an ultra-high-performance liquid chromatographic–mass spectrometry (UPLC-MS/MS) system consisting of a Waters Acquity UPLC coupled with a Waters Xevo TQ triple quadrupole MS (USA) equipped with an electrospray source and an autosampler with a partial loop and a needle overfill feature (10 μL). The column was an Acquity UPLC BEH C18, 1.7 μm , 2.1 mm x 100 mm, from Waters (Santry, Ireland). The software used to operate the system and analyze the data was Masslynx, V4.1, from Waters (USA).

Sampling Material Preparation

Solutions of MP (4 mg/L and 20 mg/L), all in toluene, were prepared. Impregnation was performed manually by adding the solution to each filter with a volumetric pipette, as described in Table S1. The filters were placed on aluminum foil contained in an opaque Plexiglas box in which nitrogen was maintained at positive pressure. The filters were allowed to dry for at least 12 hours. The impregnated filters were immediately placed in sampling devices or stored away from light at 4°C for a maximum of 1 month.

Table S1. Parameters used for GFF impregnation

Type of filters	Dimensions (mm)	Method	MP Concentration (mg/L)	Volume transferred (μ L)
Filtering membrane	37	MP-37	4	500
Top filter (inner wall)	35	MP-37	4	425
Rim filter (inner wall)	6 x 100	MP-37	4	400
Filtering membrane	13	MP-Swin + Impinger	20	2 x 50

Analysis

Gravimetry

Gravimetric analysis (before and after weighing) was performed using a Mettler-Toledo MX-5 microbalance (Fisher Scientific, Canada) equipped with a polonium-210 static eliminator installed in a room where humidity and temperature were controlled. Samples were stored in a desiccator for a minimum of 16 hours prior to analysis.

Impinger method (solution)

Calibration standards were prepared by mixing HDI solutions of various concentrations in toluene with MP in toluene at 0.1 mg/mL in glass tubes. The resulting HDI-MP derivative standard solutions, with concentrations ranging from 0.05 μ g/mL to 5.24 μ g/mL, were obtained by evaporating the toluene followed by redissolving in 1 mL of 0.5% acetic anhydride in ACN. The mobile phase consisted of sodium acetate buffer 0.1% in water at pH 6 (acetic acid) (eluent A) and ACN (eluent B), respectively. The LC method used an isocratic elution program, 34% A and 66% B, at 1 mL/min, 5 μ L sample injection and

column maintained at 45°C. PDA detection was performed at $\lambda = 242$ nm. The run time for each analysis was 45 minutes. Impinger solution samples were quantitatively transferred to glass tubes and the toluene was evaporated. The samples were then dissolved in 1 mL of 0.5% acetic anhydride in ACN. All calibration standards and samples were filtered to 0.22 μm prior to transfer to 2 mL vials.

MP-Swin and 37-Swin

Calibration standards were prepared by mixing HDI solutions of various concentrations in ACN with MP in ACN at 1.3 mg/mL in 30 mL sample jars. After mixing, the solutions were allowed to react for 30 minutes and then 0.5 mL of a solution of 2.5% v/v acetic anhydride in ACN was added to each solution. An aliquot of each resulting HDI-MP derivative standard solution, ranging in concentration from 0.02 $\mu\text{g/mL}$ to 8.64 $\mu\text{g/mL}$, was analyzed by LC-UV using the same procedure described in the Impinger method section. All filter samples were transferred to 30 mL sample jars containing 2 mL ACN immediately after sampling. At the time of analysis, 0.5 mL of a 2.5% v/v acetic anhydride solution in ACN was added to each sample, followed by brief agitation. All samples were filtered at 0.22 μm prior to transfer to 2 mL vials. Asset Method

Asset standards and samples were prepared according to Halpenny et al (Halpenny M & Brown J., 2013). The prepared solutions were injected (1 μL) into the UPLC-MS via its autosampler, set at 15°C. The mobile phase was composed of water + 0.1% FA (eluant A) and ACN + 0.1% FA (eluant B). The run started with a gradient of 50% eluant B (0.1 min.), ramped to 90% eluant A (3.0 min.), held at 90% eluant B (2 min.), and finally equilibrated at 50% eluant B (2.90 min.). The flow rate in the column was 0.6 mL/min. and the temperature was maintained at 50°C. The Xevo TQ was used in positive mode with the capillary voltage set at 0.5 kV and the source temperature at 150°C. The desolvation temperature and flow were 500°C and 1000 L/h, respectively, while the collision gas flow was set at 0.15 mL/min. The data were acquired in multiple reaction monitoring (MRM) mode (Table S2). Manual adjustments were made on the integrations to ensure that the entire peak was covered before the data were recorded. The results were used to create a regression calibration curve with linear fit.

Table S2. MRM species calculated and measured.

Substances	Calculated [M+H]⁺	MRM transitions	Cone (V)	Collision energy (eV)
HDI-DBA	427.2	427.2–130	40	30
HDI-DBA-d9	445.2	445.2–139	40	30
Biuret-DBA	866.2	866.2–130	40	55
Biuret-DBA-d9	893.2	893.2–139	40	55
Isocyanurate-DBA	892.4	892.4–130	40	45
Isocyanurate-DBA-d9	919.4	919.4–139	40	45

Quality Control

For each method, all analytical sequences incorporated quality control samples (QCS). For each sequence, the calibration standards were analyzed, followed by a reagent blank (RB), a QC at a value representing 50% of the dynamic range (QC50%) and then followed by the samples. Every 10 samples, the QC50% was analyzed to verify the calibration of the analytical run. At the end of the sequence, the RB, and QC50% were analyzed again, followed by the calibration standards. Each result was reported considering the fact that the QCS were in the acceptable range, which were $\pm 20\%$ for the QC50.

Quantification bias determination for HDI monomer

A quantity of HDI monomer was dissolved in ACN. An aliquot of this solution was then analyzed in triplicate according to the two analytical procedures described above (MP-Swin /37-Swin and Asset methods). A correction factor was calculated by comparing the measured concentrations. All HDI monomer results obtained from the Asset method were multiplied by 2.46.

Conversion factor for the calculation of isocyanurate concentration in MP methods

A known amount of activator PF698C was dissolved in 100 mL of toluene. An aliquot of this solution was added to a solution of 0.01 M MP or DBA in toluene. The samples were allowed to react overnight, and the dilutions were then analyzed by the analytical procedure described above (Impinger and Asset methods). The resulting concentration of isocyanurate measured by the Asset method was used as the standard concentration attributed to the isocyanurate peak observed in the activator samples generated by MP derivatization. A conversion factor was calculated by dividing the mean slope of the calibration curve (liner regression) obtained for the HDI monomer for all LC-UV analyses by the slope of the specific isocyanurate calibration curve determined herein. A conversion factor of 2.24 was applied to all isocyanurate results obtained by the MP methods (Impinger, MP-Swin, and MP-37).

RÉFÉRENCES

- Allport, D. C., Gilbert, D. S., & Outterside, S. M. (2003). *MDI and TDI : a safety, health and the environment : a source book and practical guide*.
- Ashley, K. E., Streicher, R. P., Reh, C. M., Key-Schwartz, R., Schlecht, P. C., Cassinelli, M. E., & Fey O'connor, P. (2002). Analytical Instrument Performance Criteria Selecting Isocyanate Sampling and Analytical Methods. In *Applied Occupational and Environmental Hygiene* (Vol. 17, Issue 3).
- Ashley, K., & Harper, M. (2013). Analytical performance issues Closed-Face Filter Cassette (CFC) sampling-guidance on procedures for inclusion of material adhering to internal sampler surfaces. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 10(3).
<https://doi.org/10.1080/15459624.2012.750554>
- Aubin, S., Hamdi, E. M., Joly, A., Sarazin, P., Lesage, J., Breau, L., Spence, M., & Gagné, S. (2020a). On site comparison of the OSHA 42, Asset EZ4-NCO, Iso-Chek, DAN and CIP10 methods for measuring toluene diisocyanate (TDI) at a polyurethane foam factory. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 17(5), 207–219.
<https://doi.org/10.1080/15459624.2020.1731518>
- Aubin, S., Hamdi, E. M., Joly, A., Sarazin, P., Lesage, J., Breau, L., Spence, M., & Gagné, S. (2020b). On-site comparison of the OSHA 47, Asset EZ4-NCO, Iso-Chek, DAN, and CIP10 methods for measuring methylene diphenyl diisocyanate (MDI) at an oriented-strand board (OSB) factory. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 17(11–12), 560–573.
<https://doi.org/10.1080/15459624.2020.1834111>
- Aubin, S., Wingert, L., Gagné, S., Breau, L., & Lesage, J. (2021). Development and characterization of an adaptable aerosolized methylene diphenyl diisocyanate generation system. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 23(10), 1500–1508.
<https://doi.org/10.1039/d1em00183c>
- Aubin, S., Wingert, L., Gagné, S., Breau, L., & Lesage, J. (2023). Comprehensive methylene diphenyl diisocyanate (MDI) evaluation method comparison using a laboratory generation system. *Environmental Science: Processes and Impacts*, 25(5), 941–953.
<https://doi.org/10.1039/d2em00443g>
- Bayer, O. (1947). Das Di-Isocyanat-Polyadditionsverfahren (Polyurethane). *Angewandte Chemie*, 59(9), 257–272. <https://doi.org/10.1002/ange.19470590901>
- Bello, A., Xue, Y., Gore, R., Woskie, S., & Bello, D. (2020). Exposures and urinary biomonitoring of aliphatic isocyanates in construction metal structure coating. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 226. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2020.113495>
- Bello, D., Herrick, C. A., Smith, T. J., Woskie, S. R., Streicher, R. P., Cullen, M. R., Liu, Y., & Redlich, C. A. (2007). Skin exposure to isocyanates: Reasons for concern. In *Environmental Health Perspectives* (Vol. 115, Issue 3, pp. 328–335). <https://doi.org/10.1289/ehp.9557>

- Bello, D., Sparer, J., Redlich, C. A., Ibrahim, K., Stowe, M. H., & Liu, Y. (2007). Slow curing of aliphatic polyisocyanate paints in automotive refinishing: A potential source for skin exposure. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(6), 406–411. <https://doi.org/10.1080/15459620701341199>
- Bello, D., Woskie, S. R., Streicher, R. P., Liu, Y., Stowe, M. H., Eisen, E. A., Ellenbecker, M. J., Sparer, J., Youngs, F., Cullen, M. R., & Redlich, C. A. (2004). Polyisocyanates in occupational environments: A critical review of exposure limits and metrics. In *American Journal of Industrial Medicine* (Vol. 46, Issue 5, pp. 480–491). <https://doi.org/10.1002/ajim.20076>
- Boutin, M., Dufresne, A., Ostiguy, C., & Lesage, J. (2006). Determination of airborne isocyanates generated during the thermal degradation of car paint in body repair shops. *Annals of Occupational Hygiene*, 50(4), 385–393. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mei075>
- Boutin, M., Lesage, J., Ostiguy, C., & Pauluhn, J. (2005). Validation of a solvent-free sampler for the determination of low molecular weight aliphatic isocyanates under thermal degradation conditions. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2(9), 456–461. <https://doi.org/10.1080/15459620500240626>
- Carlton, G. N., & England, E. C. (2000). Exposures to 1,6-hexamethylene diisocyanate during polyurethane spray painting in the U.S. air force. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 15(9), 705–712. <https://doi.org/10.1080/10473220050110121>
- Ceballos, D. M., Whittaker, S. G., Yost, M. G., Dills, R. L., Bello, D., Thomasen, J. M., Nylander-French, L. A., Reeb-Whitaker, C. K., Peters, P. M., Weiland, E. C., & Suydam, W. W. (2011). A laboratory comparison of analytical methods used for isocyanates. *Analytical Methods*, 3(11), 2478–2487. <https://doi.org/10.1039/c1ay05225j>
- Cocker, J. (2007). Biological monitoring for isocyanates. In *Occupational Medicine* (Vol. 57, Issue 6, pp. 391–393). <https://doi.org/10.1093/occmed/kql148>
- Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail. (2024). *Asthme professionnel*. https://Reptox.Cnesst.Gouv.Qc.ca/Asthme/Info_medicale/Latence/Pages/02-Latence.AspX. https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/asthme/info_medicale/latence/Pages/02-latence.aspx
- Dahlin, J., Spanne, M., Karlsson, D., Dalene, M., & Skarping, G. (2008). Size-separated sampling and analysis of isocyanates in workplace aerosols. Part I. Denuder - Cascade impactor sampler. *Annals of Occupational Hygiene*, 52(5), 361–374. <https://doi.org/10.1093/annhyg/men017>
- Delebecq, E., Pascault, J. P., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the versatility of urethane/urea bonds: Reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. In *Chemical Reviews* (Vol. 113, Issue 1, pp. 80–118). <https://doi.org/10.1021/cr300195n>
- Diller, W. F. (2002). Frequency and trends of occupational asthma due to toluene diisocyanate: A critical review. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 17(12), 872–877. <https://doi.org/10.1080/10473220290107075>

- Domnick, J., Scheibe, A., & Ye, Q. (2005). The simulation of the electrostatic spray painting process with high-speed rotary bell atomizers. Part I: Direct charging. *Particle and Particle Systems Characterization*, 22(2), 141–150. <https://doi.org/10.1002/ppsc.200400968>
- Ekman, J., Levin, J. O., Lindahl, R., Sundgren, M., & Östin, A. (2002). Comparison of sampling methods for 1,6-hexamethylene diisocyanate, (HDI) in a commercial spray box. *Analyst*, 127(1), 169–173. <https://doi.org/10.1039/b108249c>
- England, E., Key-Schwartz, R., Lesage, J., Carlton, G., Streicher, R., & Song, R. (2000). Comparison of sampling methods for monomer and polyisocyanates of 1,6-hexamethylene diisocyanate during spray finishing operations. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 15(6), 472–478. <https://doi.org/10.1080/104732200301250>
- Fournier, S., Lanaudière, D., Gignac, S., & Québec, D. (2000). *Symposium sur les isocyanates et l'asthme professionnel Plan d'action du réseau Projet provincial isocyanates Automne 2000*.
- Gagné, S., Lesage, J., Ostiguy, C., Cloutier, Y., & Van Tra, H. (2005). Quantitative determination of hexamethylene diisocyanate (HDI), 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) and 2,6-toluene diisocyanate (2,6-TDI) monomers at ppt levels in air by alkaline adduct coordination ionspray tandem mass spectrometry. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(2), 145–150. <https://doi.org/10.1039/b412078g>
- Giavarina D. Understanding Bland Altman analysis. *Biochem Med*. 2015;25(2):141-51.
- Guglya, E. B. (2000). Determination of Isocyanates in Air. In *Translated from Zhurnal Analiticheskoi Khimii* (Vol. 55, Issue 6).
- Guillemot, M., Mellin, S., & Ravera, C. (2022). Isocyanates aerosols sampling for occupational exposure assessment. *Isocyanates Aerosols Sampling For Occupational Exposure Assessment*.
- Hahn, S., Meyer, J., Roitzsch, M., Delmaar, C., Koch, W., Schwarz, J., Heiland, A., Schendel, T., Jung, C., & Schlüter, U. (2021). Modelling exposure by spraying activities—status and future needs. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(15). <https://doi.org/10.3390/ijerph18157737>
- Halpenny M, & Brown J. (2013). *ASSET™ EZ4-NCO Dry Sampler Extraction Procedure: Sigma-Aldrich*. https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Instructions/1/ASSET_EZ4-NCO_Extraction.pdf
- Harper, M. (2004). Assessing workplace chemical exposures: The role of exposure monitoring. *Journal of Environmental Monitoring*, 6(5), 404–412. <https://doi.org/10.1039/b314697a>
- Heath, R. (2017). Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers. In *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition* (pp. 799–835). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00028-1>
- Heitbrink, W. A., Verb, R. H., Fischbach, T. J., & Wallace, M. E. (1996). A Comparison of Conventional and High Volume-Low Pressure Spray-Painting Guns. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 57(2), 304–310. <https://doi.org/10.1080/15428119691015043>

- Hendricks, W., Stones, F., & Lillquist, D. (2009). On wiping the interior Walls of 37-mm closed-face cassettes: An OSHA perspective. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 6(12), 732–734. <https://doi.org/10.1080/15459620903012028>
- Henneken, H., Vogel, M., & Karst, U. (2007). Determination of airborne isocyanates. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387(1), 219–236. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0901-8>
- Hext, P. M., Booth, K., Dharmarajan, V., Karoly, W. J., Parekh, P. P., & Spence, M. (2003). A comparison of the sampling efficiencies of a range of atmosphere samplers when collecting polymeric diphenylmethane di-isocyanate (MDI) aerosols. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 18(5), 346–357. <https://doi.org/10.1080/10473220301363>
- Hornung, R. W., & Reed, L. D. (1990). Estimation of Average Concentration in the Presence of Nondetectable Values. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*, 5(1), 46–51. <https://doi.org/10.1080/1047322X.1990.10389587>
- Huynh, C. K., Vu-Duc, T., & Savolainen, H. (1992). Design and Evaluation of a Solid Sampler for the Monitoring of Airborne 1,6-Hexamethylene Diisocyanate (HDI) and its Prepolymers in Two-Component Spray Painting. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 53(3), 157–162. <https://doi.org/10.1080/15298669291359447>
- Inrs. (2022). *Études & Recherche, Rapport 2022/2023*, p39. www.inrs.fr
- IFA. (2024). IFA. *GESTIS database: International limit values for chemical agents (Occupational exposure limits, OELs)*. IFA. GESTIS Database: International Limit Values for Chemical Agents (Occupational Exposure Limits, OELs). <http://limitvalue.ifa.dguv.de/>
- ISO. (2008). *ISO/TR 17737 - Workplace atmospheres — Guidelines for selecting analytical methods for sampling and analysing isocyanates in air*. International Organization for Standardization (ISO).
- ISO. (2007). *ISO 16702 - Workplace air quality — Determination of total organic isocyanate groups in air using the 1-(2-methoxyphenyl)piperazine and liquid chromatography*. International Organization for Standardization (ISO).
- ISO. (2008). *ISO 17734-1 - Workplace atmospheres - Determination of organonitrogen compounds in air using liquid chromatography and mass spectrometry — Part 1: Isocyanates using dibutylamine derivatives*. International Organization for Standardization (ISO).
- Janko, M., McCarthy, K., Fajer, M., & Raalte, J. van. (1992). Occupational exposure to 1,6-hexamethylene diisocyanate-based polyisocyanates in the state of Oregon, 1980–1990. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 53(5), 331–338. <https://doi.org/10.1080/15298669291359735>
- Karoly, W. J. (1998). Stability studies of diphenylmethane diisocyanate (MDI) on glass fiber filters. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 59(9), 645–647. <https://doi.org/10.1080/15428119891010839>

- Labrecque, M., Malo, J. L., Alaoui, K. M., & Rabhi, K. (2011). Medical surveillance programme for diisocyanate exposure. *Occupational and Environmental Medicine*, 68(4), 302–307. <https://doi.org/10.1136/oem.2010.055129>
- Labrecque, Manon., IRSST (Québec), & Gibson Library Connections. (2009). *Comparaison de deux approches différentes pour identifier les sujets atteints d'asthme professionnel aux isocyanates*. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.
- Lefkowitz, D., Pechter, E., Fitzsimmons, K., Lumia, M., Stephens, A. C., Davis, L., Flattery, J., Weinberg, J., Harrison, R. J., Reilly, M. J., Filios, M. S., White, G. E., & Rosenman, K. D. (2015). Isocyanates and work-related asthma: Findings from California, Massachusetts, Michigan, and New Jersey, 1993-2008. *American Journal of Industrial Medicine*, 58(11), 1138–1149. <https://doi.org/10.1002/ajim.22527>
- Lesage, J., Goyer, N., Desjardins, F., Vincent, J. Y., & Perrault, G. (1992). Workers' exposure to isocyanates. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 53(2), 146–153. <https://doi.org/10.1080/15298669291359410>
- Lesage, J., & Perrault, G. (1990). *Sampling device (no US 4,961,916)*.
- Lesage, J., Stanley, J., Karoly, W. J., & Lichtenberg, F. W. (2007). Airborne methylene diphenyl diisocyanate (MDI) concentrations associated with the application of polyurethane spray foam in residential construction. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(2), 145–155. <https://doi.org/10.1080/15459620601133779>
- Lockey, J. E., Redlich, C. A., Streicher, R., Pfahles-Hutchens, A., Hakkinen, P. J., Ellison, G. L., Harber, P., Utell, M., Holland, J., Comai, A., & White, M. (2015). Isocyanates and human health: Multistakeholder information needs and research priorities. *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 57(1), 44–51. <https://doi.org/10.1097/JOM.0000000000000278>
- Maître, A., Leplay, A., Perdrix, A., Ohl, G., Boinay, P., Romazini, S., & Aubrun, J. C. (1996). Comparison between Solid Sampler and Impinger for Evaluation of Occupational Exposure to 1,6-Hexamethylene Diisocyanate Polyisocyanates during Spray Painting. In *American Industrial Hygiene Association Journal* (Vol. 57, Issue 3, pp. 153–160). American Industrial Hygiene Association. <https://doi.org/10.1080/15428119691015089>
- Maître, A., & Perdrix, A. (2004). Isocyanates. In *EMC - Toxicologie-Pathologie* (Vol. 1, Issue 4, pp. 186–193). Elsevier Masson SAS. <https://doi.org/10.1016/j.emctp.2004.06.001>
- Mao, I.-F., Chen, M.-L., & Lin, Y.-C. (2000). *Sampling efficiency of a modified closed-face cassette sampler for airborne toluene diisocyanate determination*.
- Marand, A. (2004). *Isocyanates and amines, sampling and analytical procedures*. Doctoral thesis, Stockholm university.
- Marand, Å., Karlsson, D., Dalene, M., & Skarping, G. (2005). Solvent-free sampling with di-n-butylamine for monitoring of isocyanates in air. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(4), 335–343. <https://doi.org/10.1039/b414761h>

- Massinissa, H., & Mhamed, H. (2020). Analyse d'un écoulement monophasique turbulent en présence d'un mélangeur statique de type Kenics. *Journal of Renewable Energies*, 23(2). <https://doi.org/10.54966/jreen.v23i2.46>
- Mattke, T., & Olbert, G. (2012). *Process for preparing isocyanates* (Patent US 2012/0095255A1). U.S. Patent Application Publication.
- McConnachie, G., & Johnson, P. (2023). Total Reactive Isocyanate Group (TRIG) Measurement: A Commentary. In *Annals of Work Exposures and Health* (Vol. 67, Issue 5, pp. 553–558). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxad007>
- Métropol. (2022). Prélèvement des aérosols par le dispositif CIP 10. *INRS*. <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-cip10/metropol-prelevement-cip10.pdf>
- Myer, E. H., O'Block, S. T., & Dharmarajan, V. (1993). A Survey of Airborne HDI, HDI-Based Polyisocyanate and Solvent Concentrations in the Manufacture and Application of Polyurethane Coatings. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 54(11), 663–670. <https://doi.org/10.1080/15298669391355206>
- National Library of Medicine. (2022). *National Center for Biotechnology Information*. PubChem. pubchem.ncbi.nlm.nih.gov
- Nordqvist, Y., Nilsson, U., Colmsjö, A., Dahl, A., & Gudmundsson, A. (2005). A chemisorptive cylindrical denuder designed for personal exposure measurements of isocyanates- evaluation on generated aerosols of 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate. *Journal of Environmental Monitoring*, 7(5), 469–474. <https://doi.org/10.1039/b414047h>
- Pedata, P., Corvino, A. R., Lamberti, M., Petrarca, C., Di Giampaolo, L., Sannolo, N., & Di Gioacchino, M. (2017). *Non Pulmonary Effects of Isocyanates* (pp. 129–141). https://doi.org/10.1007/978-981-10-0351-6_10
- Pisaniello, D. L., & Muriale, L. (1989). *THE USE OF ISOCYANATE PAINTS IN AUTO REFINISHING-A SURVEY OF ISOCYANATE EXPOSURES AND RELATED WORK PRACTICES IN SOUTH AUSTRALIA* (Vol. 33, Issue 4). <http://annhyg.oxfordjournals.org/>
- Pronk, A., Preller, L., Raulf-Heimsoth, M., Jonkers, I. C. L., Lammers, J. W., Wouters, I. M., Doekes, G., Wisnewski, A. V., & Heederik, D. (2007). Respiratory symptoms, sensitization, and exposure-response relationships in spray painters exposed to isocyanates. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 176(11), 1090–1097. <https://doi.org/10.1164/rccm.200702-215OC>
- Pronk, A., Tielemans, E., Skarping, G., Bobeldijk, I., Van Hemmen, J., Heederik, D., & Preller, L. (2006). Inhalation exposure to isocyanates of car body repair shop workers and industrial spray painters. *Annals of Occupational Hygiene*, 50(1), 1–14. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mei044>
- Pronk, A., Yu, F., Vlaanderen, J., Tielemans, E., Preller, L., Bobeldijk, I., Deddens, J. A., Latza, U., Baur, X., & Heederik, D. (2006). Dermal, inhalation, and internal exposure to 1,6-HDI and its

- oligomers in car body repair shop workers and industrial spray painters. *Occupational and Environmental Medicine*, 63(9), 624–631. <https://doi.org/10.1136/oem.2005.023226>
- Puscasu, S., Aubin, S., Cloutier, Y., Sarazin, P., Tra, H. V., & Gagné, S. (2015). CIP10 optimization for 4,4-methylene diphenyl diisocyanate aerosol sampling and field comparison with impinger method. *Annals of Occupational Hygiene*, 59(3), 347–357. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meu100>
- Puscasu, S., Aubin, S., Cloutier, Y., Sarazin, P., Van Tra, H., & Gagné, S. (2014). Comparison between the ASSET EZ4 NCO and Impinger Sampling Devices for Aerosol Sampling of 4,4'-Methylene Diphenyl Diisocyanate in Spray Foam Application. *Annals of Occupational Hygiene*, 59(7), 872–881. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mev025>
- Puscasu, S., Aubin, S., Van Tra, H., & Gagné, S. (2014). Adaptation of CIP10 for the sampling of 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate aerosols. *Analytical Methods*, 6(4), 1101–1107. <https://doi.org/10.1039/c3ay41679h>
- Rando, R. J., & Poovey, H. G. (1999). Development and application of a dichotomous vapor/aerosol sampler for HDI-derived total reactive isocyanate group. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 60(6), 737–746. <https://doi.org/10.1080/00028899908984496>
- Reeb-Whitaker, C., Anderson, N. J., & Bonauto, D. K. (2013). Prevention guidance for isocyanate-induced asthma using occupational surveillance data. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 10(11), 597–608. <https://doi.org/10.1080/15459624.2013.818236>
- Roberge, Brigitte., Aubin, Simon., Ostiguy, Claude., & Lesage, Jacques. (2013). *Guide de prévention pour une utilisation sécuritaire des isocyanates : démarche d'hygiène du travail : RG-764*. IRSST.
- Rosenberg, C., & Tuomi, T. (1984). Airborne Isocyanates in Polyurethane Spray Painting: Determination and Respirator Efficiency. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 45(2), 117–121. <https://doi.org/10.1080/15298668491399479>
- Rother, D., & Schlüter, U. (2021). Occupational Exposure to Diisocyanates in the European Union. In *Annals of Work Exposures and Health* (Vol. 65, Issue 8, pp. 893–907). Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/annweh/wxab021>
- RSST Québec (Province). (2014). *Regulation respecting occupational health and safety, [S-2.1, r.19.01]*.
- Rudzinski, W. E., Dahlquist, B., Svejda, S. A., Richardson, A., & Thomas, T. (1995). Sampling and analysis of isocyanates in spray-painting operations. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 56(3), 284–289. <https://doi.org/10.1080/15428119591017132>
- Sabty-Daily, R. A., Hinds, W. C., & Froines, J. R. (2005). Size distribution of chromate paint aerosol generated in a bench-scale spray booth. *Annals of Occupational Hygiene*, 49(1), 33–45. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meh080>

- Schroeter, J. D., Kimbell, J. S., Asgharian, B., Tewksbury, E. W., Sochaski, M., Foster, M. L., Dorman, D. C., Wong, B. A., & Andersen, M. E. (2013). Inhalation dosimetry of hexamethylene diisocyanate vapor in the rat and human respiratory tracts. *Inhalation Toxicology*, 25(3), 168–177. <https://doi.org/10.3109/08958378.2013.768314>
- Silk, S. J., & Hardy, H. L. (1983). *CONTROL LIMITS FOR ISOCYANATES** Downloaded from (Vol. 27, Issue 4). <http://annhyg.oxfordjournals.org/>
- Simon, X., Duquenne, P., Koehler, V., Piernot, C., Coulais, C., & Faure, M. (2011). Aerosolisation of *Escherichia coli* and associated endotoxin using an improved bubbling bioaerosol generator. *Journal of Aerosol Science*, 42(8), 517–531. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.05.002>
- Six, C., & Richter, F. (2003). Isocyanates, Organic. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley. https://doi.org/10.1002/14356007.a14_611
- S.P. Levine K.J.D. Hillig, V. D. M. W. S., & Baker, M. D. (1995). Critical Review of Methods of Sampling, Analysis, and Monitoring for TDI and MDI. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 56(6), 581–589. <https://doi.org/10.1080/15428119591016818>
- Spanne, M., Grzybowski, P., & Bohgard, M. (1999). Collection efficiency for submicron particles of a commonly used impinger. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 60(4), 540–544. <https://doi.org/10.1080/00028899908984476>
- Sparer, J., Stowe, M. H., Bello, D., Liu, Y., Gore, R. J., Youngs, F., Cullen, M. R., Redlich, C. A., & Woskie, S. R. (2004). Isocyanate exposures in autobody shop work: The SPRAY study. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 1(9), 570–581. <https://doi.org/10.1080/15459620490485909>
- Streicher, R. P., Reh, C. M., Key-Schwartz, R. J., Schlecht, P. C., Ellen, M., Paula, C., & O'Connor, F. (2000). Determination of airborne isocyanate exposure: Considerations in method selection. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 61(4), 544–556. <https://doi.org/10.1080/15298660008984567>
- TECORA. (2021). *Capteur Individuel de Polluants CIP10*. <https://www.tecora.com/wp-content/uploads/2024/07/HS-3.200.01-CIP10f-V2.pdf>
- Thomassen, J. M., Fent, K. W., Reeb-Whitaker, C., Whittaker, S. G., & Nylander-French, L. A. (2011). Field comparison of air sampling methods for monomeric and polymeric 1,6-hexamethylene diisocyanate. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 8(3), 161–178. <https://doi.org/10.1080/15459624.2011.555711>
- Tinnerberg, H., Dalene, M., & Skarping, G. (1997). Air and biological monitoring of toluene diisocyanate in a flexible foam plant. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 58(3), 229–235. <https://doi.org/10.1080/15428119791012883>
- Tremblay P, Lesage J, Ostiguy C, Van Tra H. Investigation of the competitive rate of derivatization of several secondary amines with phenylisocyanate (PHI), hexamethylene-1,6-diisocyanate (HDI), 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate) (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) in liquid medium. *Analyst*. 2003;128(2):142-9. <https://doi.org/10.1039/b209779f>

- Verschoor, L., & Verschoor, A. H. (2014). Nonoccupational and occupational exposure to isocyanates. In *Current Opinion in Pulmonary Medicine* (Vol. 20, Issue 2, pp. 199–204). <https://doi.org/10.1097/MCP.0000000000000029>
- White, J. (2006). MDHS 25 revisited; development of MDHS 25/3, the determination of organic isocyanates in air. *Annals of Occupational Hygiene*, 50(1), 15–27. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mei036>
- White J, Coldwell M, Davies T, Helps J, Piney M, Rimmer D, & et al. (2006). Isocyanate exposure, emission and control in small motor vehicle repair premises using spray rooms: Phase 1. *Health and Safety Executive*.
- Word, L. J., McAden, E. P., Poole, C., & Nylander-French, L. A. (2022). The genetics of occupational asthma development among workers exposed to diisocyanates: A systematic literature review with meta-analysis. In *Frontiers in Genetics* (Vol. 13). Frontiers Media S.A. <https://doi.org/10.3389/fgene.2022.944197>
- Woskie, S. R., Sparer, J., Gore, R. J., Stowe, M., Bello, D., Liu, Y., Youngs, F., Redlich, C., Eisen, E., & Cullen, M. (2004). Determinants of isocyanate exposures in auto body repair and refinishing shops. *Annals of Occupational Hygiene*, 48(5), 393–403. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meh021>