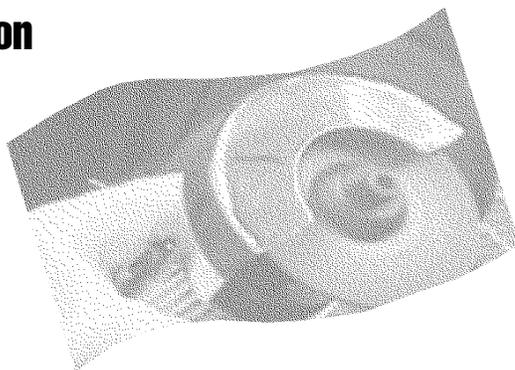


**Détermination de la concentration
d'isocyanates aéroportés
pendant la dégradation
thermique de peinture
automobile dans les ateliers
de réparation de carrosserie**

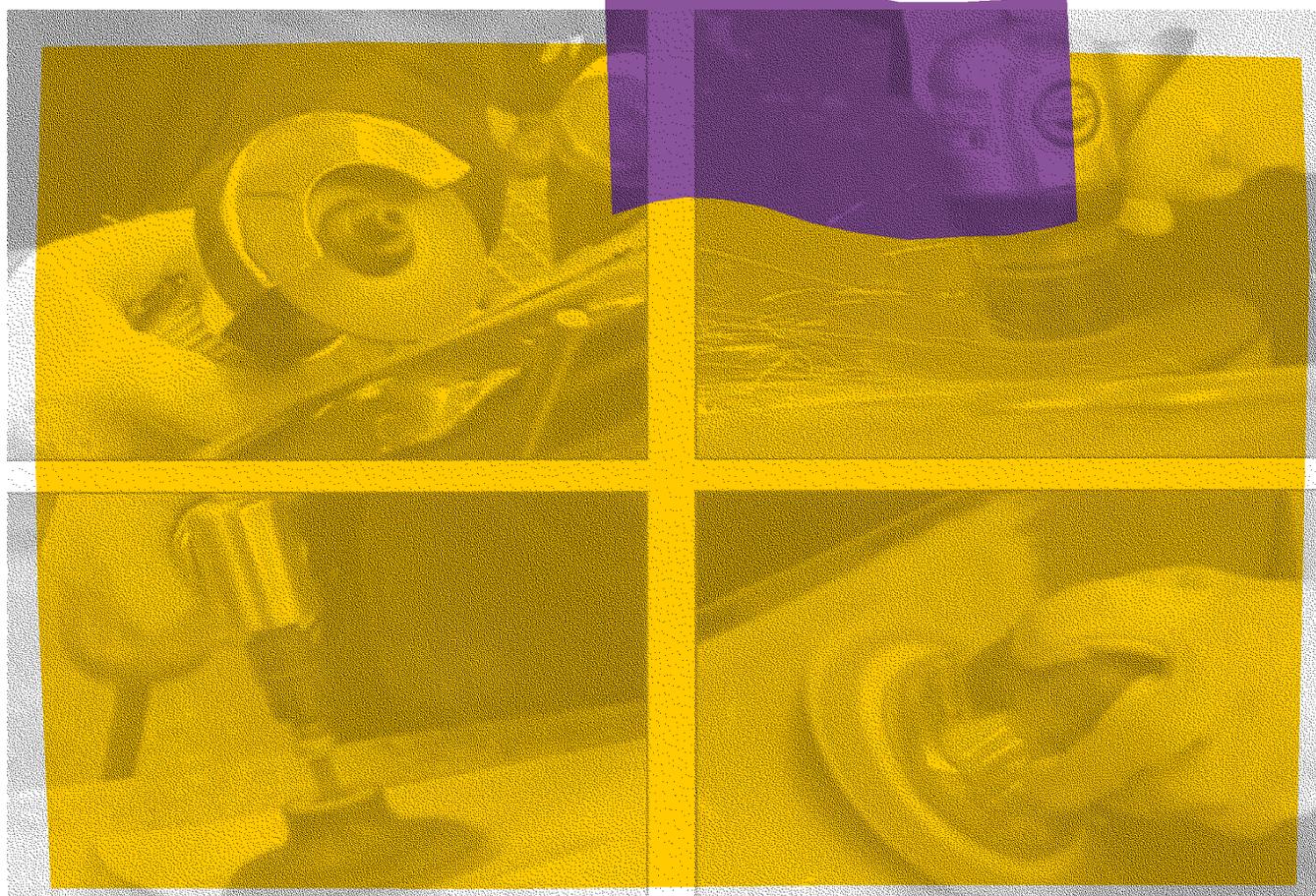


**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

Michel Boutin
Claude Ostiguy
André Dufresne
Martine Charette
Jacques Lesage

R-456

RAPPORT





Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES *travaillent pour vous !*

MISSION

- ▶ Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.
- ▶ Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.
- ▶ Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

POUR EN SAVOIR PLUS...

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.

www.irsst.qc.ca

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

Abonnement : 1-877-221-7046

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2

Téléphone : 514 288-1551
Télécopieur : 514 288-7636

publications@irsst.qc.ca

www.irsst.qc.ca

Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
avril 2006

Détermination de la concentration d'isocyanates aéroportés pendant la dégradation thermique de peinture automobile dans les ateliers de réparation de carrosserie

ÉTUDES ET RECHERCHES

Michel Boutin¹, Claude Ostiguy²,
André Dufresne¹, Martine Charette³ et Jacques Lesage⁴

¹Département de santé au travail, Université McGill

²Service soutien à la recherche et à l'expertise, IRSST

³Hygiène industrielle, Association sectorielle paritaire - Secteur services automobiles

⁴Services et expertises de laboratoire, IRSST

RAPPORT

Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



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

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSSST

**Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.**

SOMMAIRE

Les isocyanates sont grandement utilisés dans la formulation de la peinture automobile afin de former des polymères de polyuréthanes. Lors d'une dégradation thermique, ces systèmes polymériques peuvent régénérer une partie des isocyanates qui sont des agents sensibilisants puissants conduisant à l'asthme professionnel. Dans les ateliers de réparation de carrosseries, l'utilisation d'un procédé abrasif sur des peintures de polyuréthanes peut générer suffisamment de chaleur pour occasionner la libération d'isocyanates dans l'air ambiant.

Une campagne d'échantillonnage en milieu environnemental a été réalisée dans deux centres de formation professionnelle et dans un atelier de recyclage de pièces d'automobiles afin de valider la méthode développée en laboratoire et évaluer l'exposition des travailleurs aux isocyanates lors des opérations de coupe, de meulage à disque et le ponçage de finition de pièces de carrosserie. Pour les prélèvements d'air, deux procédures ont été utilisées : 1) des cassettes contenant deux membranes de fibres de verre imprégnées (FVI) avec ≈ 5 mg de MOPIP (1-(2-méthoxyphényle)-pipérazine) et 2) des barboteurs contenant 15 mL d'une solution de MOPIP dans du toluène ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) à la sortie desquels une cassette contenant deux FVI est branchée en série. Les dérivés MOPIP des isocyanates présents dans les échantillons collectés en milieu de travail ont été analysés à l'aide d'un système de chromatographie liquide à haute performance (CLHP) couplé à un spectromètre de masse utilisant une source d'ionisation de type électronébulisation (ESI) et un piège à ions (MSD Trap) comme analyseur de masse. Les dérivés MOPIP analysés étaient l'acide isocyanique (HNCO), les monoisocyanates aliphatiques allant de l'isocyanate de méthyle (Me-i) à l'isocyanate d'hexyle (Hex-i), les monoisocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'hexylène, le diisocyanate du 1,6-hexaméthylène (HDI), les *cis*- et *trans*-diisocyanate d'isophorone (IPDI), les 2,4- et 2,6-diisocyanate de toluène, les 2,4'-; 2-2'- et 4,4'-méthylène *bis*(phénylisocyanate), l'isocyanate de phényle (Ph-i) et l'isocyanate de *p*-toluène (*p*-Tol-i). Les deux méthodes de prélèvement ont conduit à des résultats équivalents, démontrant ainsi la performance de la méthode d'échantillonnage sur cassette.

Les limites de détection instrumentales mesurées se situaient dans la fourchette $0,13 - 0,75 \mu\text{g(NCO)} \text{ m}^{-3}$ pour des volumes d'air de 15 L, une fois convertis en échantillons liquides de 3 mL. Les concentrations d'isocyanates détectées dans la zone respiratoire des travailleurs se situaient dans la fourchette $1,07 - 9,80 \mu\text{g(NCO)} \text{ m}^{-3}$ dans le cas du procédé de coupe, $0,63 - 3,62 \mu\text{g(NCO)} \text{ m}^{-3}$ dans le cas du meulage à disque et $0 - 1,29 \mu\text{g(NCO)} \text{ m}^{-3}$ dans le cas du ponçage de finition. Parmi l'ensemble des isocyanates qui ont été détectés, les plus abondants furent les monomères (MDI, HDI, TDI et IPDI) et le Me-i.

1. Introduction

Lors d'une dégradation thermique, les peintures à base de polyuréthane peuvent générer des isocyanates [Karlsson et al. 2000, 2002; Henriks-Eckerman et al. 2002; Boutin et al. 2005a, 2005c, 2004, 2003a, 2003b; Tinnerberg et al. 1997]. Ces substances sont des irritants et des sensibilisants cutanés et pulmonaires dont la manifestation la plus sévère est l'asthme professionnel [Sari-Minodier et al. 1999; Kraw et al. 1999; Woellner et al. 1997; Ferguson et al. 1996; Baur 1995; Bernstein 1996]. Une surexposition aux isocyanates peut aussi causer des dermatites, des conjonctivites, des intoxications aiguës et de l'hyperactivité asthmatique [Raulf-Heimsoth et Baur 1998]. Le Health and Safety Executive (HSE) de Grande-Bretagne a établi une valeur d'exposition moyenne pondérée sur 8 heures (VEMP), de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les isocyanates dans l'air (HSE, 1997). Une valeur d'exposition de courte durée (VECD) de $70 \mu\text{g m}^{-3}$, pour une période de référence de 15 minutes, a aussi été spécifiée. Ces limites sont exprimées en « masse de NCO équivalent ». Il a aussi été observé que les isocyanates n'ont pas exactement la même toxicité. Par exemple, le LC_{50} (mort de 50 % des animaux) pour des rats mâles exposés quatre heures à l'isocyanate de méthyle (Me-i) est de 18mg(NCO) m^{-3} alors qu'il est de 77mg(NCO) m^{-3} pour l'isocyanate de propyle (Prop-i) (Pauluhn, 1989). De plus, certains chercheurs ont montré des évidences selon lesquelles des travailleurs sensibilisés aux isocyanates peuvent réagir à des concentrations en diisocyanates aussi basses que 1,0 ppb ($3,4 \mu\text{g(NCO) m}^{-3}$), ce qui est significativement inférieur à la VEMP québécoise (Mapp et al. 1999).

Des études d'hygiène du travail effectuées en Suède [Karlsson et al. 2000] et en Finlande [Henriks-Eckerman et al. 2002] ont confirmé l'émission d'isocyanates lors de différents procédés industriels comme la soudure, le meulage et la coupe de pièces de carrosserie. Toutefois, les chercheurs ont observé que la nature et l'abondance des isocyanates générés lors de la dégradation thermique de peintures à base de polyuréthane dépend grandement des conditions de dégradation ainsi que de la formulation de la peinture. À titre d'exemple, lors d'opérations de soudure dans un atelier de réparation automobile, les principaux isocyanates détectés par Karlsson et al. (2000) étaient le Me-i, l'isocyanate de toluène (TDI) et le diisocyanate du 1,6-

hexaméthylène (HDI) alors que ceux détectés par Henriks-Eckerman et al. (2002) étaient le 4,4'-méthylène *bis*-(phénylisocyanate) (MDI), le TDI et le HDI.

Au cours de la première phase de la programmation de recherche [Boutin et al. 2003b, 2004, 2005a, 2005c], la dégradation thermique d'une peinture à base de polyuréthane de HDI a été étudiée en laboratoire. À cette fin, une approche systémique permettant d'étudier la dégradation thermique des polymères en général [Boutin et al. 2003a, 2005a, 2005c] a été développée et utilisée de manière à identifier les isocyanates susceptibles d'être générés lors de la dégradation thermique de la peinture et ainsi pouvoir expliquer éventuellement les résultats obtenus lors des études en milieu de travail. Des expériences de pyrolyse sous vide couplée à la spectrométrie de masse (Py/MS) ont ainsi permis d'identifier les principaux isocyanates générés lors du craquage thermique du polymère de HDI : l'acide isocyanique (HNCO), l'isocyanate de méthylène, l'isocyanate d'éthylène, l'isocyanate de propyle (Prop-i) et l'isocyanate de butyle (But-i) [Boutin et al. 2003b, 2005a, 2005c]. Dans une seconde étape, la combustion de la peinture automobile a été effectuée à 473 °C dans une fournaise de laboratoire de type DIN 53436 (German Institute for Standardization, 1986, 1981) de manière à observer comment les isocyanates générés lors du craquage thermique se transforment suite à des réactions secondaires survenant à pression atmosphérique et en présence d'air. Du HNCO, du HDI, tous les isocyanates aliphatiques allant du Me-i à l'isocyanate d'hexyle (Hex-i), tous les isocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'hexylène ainsi que différents isomères de structures de ces isocyanates ont été détectés [Boutin et al. 2004, 2005a, 2005c]. Selon les résultats obtenus lors de cette expérience de combustion, les isocyanates alcéniques ont été émis à de plus faibles concentrations que les isocyanates aliphatiques. La concentration des isocyanates alcéniques n'était toutefois pas négligeable et était rapportée pour la première fois dans la littérature scientifique.

Une technique d'échantillonnage permettant de collecter efficacement les huit isocyanates émis le plus abondamment selon les expériences effectuées avec la fournaise DIN 53436 (HNCO, HDI, Me-i à Hex-i) a été élaborée et validée en laboratoire [Boutin et al. 2005a, 2005b, 2005c]. Cette technique repose sur une cassette contenant deux filtres de fibre de verre imprégnés avec du 1-(2-méthoxyphényl)-pipérazine (MOPIP) comme agent de dérivation. Ces cassettes sont

beaucoup plus pratiques que les barboteurs utilisés jusqu'à présent lors des études d'hygiène du travail dans les ateliers de réparation automobile par les équipes s'intéressant à la dégradation thermique, car elles sont plus légères, moins fragiles, et elles ne contiennent pas de solvants toxiques et inflammables.

Lors de la combustion de la peinture automobile, une fraction des isocyanates générés peut se retrouver sous forme d'aérosols de condensation. Les cassettes perdent de leur efficacité de dérivation en présence d'aérosols supérieurs à 10 μm [Brenner et al. 2003] d'où la nécessité de retirer les filtres de la cassette et de les transférer en solution immédiatement après la période de prélèvement afin de compléter la réaction de dérivation des isocyanates prélevés et d'éviter des pertes importantes. Pour cette raison, les cassettes développées à l'IRSSST ont été validées en laboratoire en les comparant à une technique d'échantillonnage du HSE [Health and Safety Executive 1999] reconnue pour son efficacité de collection nonobstant la granulométrie des aérosols. La technique d'échantillonnage du HSE utilise un barboteur suivi par une cassette en série. Le barboteur collecte efficacement les isocyanates sous forme vapeur ainsi que les isocyanates présents dans des aérosols de diamètre supérieur à 2 μm (Streicher, 1994) alors que la cassette retiendra la fraction des aérosols de diamètre inférieur à 2 μm qui réussit à passer à travers le barboteur. Pour la validation en laboratoire, la méthode d'échantillonnage développée à l'IRSSST a été utilisée en parallèle avec la méthode standardisée du HSE (1999) pour collecter les isocyanates générés lors de la dégradation thermique de peinture automobile dans la fournaise DIN 53436. La cassette développée à l'IRSSST s'est avérée être aussi efficace que le système d'échantillonnage du HSE pour collecter les isocyanates, ce qui suggère que la concentration d'isocyanates dans des aérosols supérieurs à 10 μm n'était pas significative ou sa stabilité suffisante pour éviter des pertes mesurables. Toutefois, différents facteurs comme le procédé de dégradation thermique, la température et la ventilation peuvent affecter la granulométrie des aérosols ainsi que leur contenu en isocyanates. Pour cette raison, il était pertinent que la technique d'échantillonnage développée à l'IRSSST et validée en laboratoire puisse être validée en milieu de travail, lors de différents procédés couramment utilisés dans les ateliers de carrosserie du Québec comme le meulage à disque, le ponçage de finition et la coupe de pièces de carrosserie.

2. Objectif de la recherche

Le but principal de cette recherche est de valider en milieu de travail une méthode développée en laboratoire afin de fournir aux intervenants du réseau de santé et de sécurité au travail du Québec des outils permettant d'évaluer l'exposition des travailleurs aux isocyanates émis lors de la dégradation thermique de peintures à base de polyuréthane dans différents secteurs d'activités liés à la réparation ou la fabrication de véhicules routiers (automobile, camions, autobus), aériens ou ferroviaires.

Les objectifs spécifiques sont :

- Vérifier, par comparaison avec une méthode reconnue, si les cassettes développées à l'IRSST pour l'échantillonnage des isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile conservent leur efficacité de collection lorsqu'elles sont utilisées en conditions réelles.
- Évaluer l'exposition aux isocyanates des travailleurs effectuant des opérations de coupe et de meulage de pièces de carrosseries dans des conditions relativement contrôlées (centres de formation professionnelle) afin de cibler les opérations présentant le plus de risque d'exposition aux isocyanates pour les travailleurs.
- Déterminer si un indicateur d'exposition basé sur un nombre restreint d'isocyanates plutôt que sur tous les isocyanates générés peut être développé à partir des résultats de validation obtenus. Cet indicateur doit tenir compte des concentrations générées et des toxicités relatives des produits de décomposition, ce qui permettra une évaluation représentative de l'ensemble tout en limitant le travail de laboratoire lors d'analyses de routine.

3. Matériel et méthodes

Les mesures de la concentration de produits émis dans l'air ont été réalisées dans trois milieux de travail : il s'agit de deux centres de formation professionnelle et d'un atelier de recyclage de pièces d'automobiles. La coupe de métal, le meulage à disque et le ponçage de finition sont des procédés usuels dans cette industrie. Les opérations ont été réalisées en continu pendant toute la période d'échantillonnage de quinze minutes de telle sorte que les concentrations mesurées soient maximales et que les résultats puissent être comparés entre eux. Pour chaque milieu de travail, chaque procédé abrasif a été répété à deux reprises, l'exception étant le centre de formation A où le ponçage de finition n'a été effectué qu'une seule fois. Aucune application de peinture n'a été faite dans le milieu de travail pendant les périodes d'échantillonnage afin de prévenir la contamination de l'air par des monomères d'isocyanates.

Les peintures dégradées au cours de cette étude provenaient d'une Honda Civic 2000 de couleur verte au centre de formation A, d'un Isuzu Rodeo 4WD 2001 de couleur grise au centre de formation B et d'une Honda Civic 2000 de couleur rouge chez le recycleur de pièces d'automobiles. Les trois voitures possédaient leur peinture d'origine.

Les opérations de coupe ont été réalisées à l'aide d'une scie «Cut Off Tool», modèle CP861 de la firme Chicago Pneumatic (Morton Grove IL) équipée d'un disque «3M Green Corps Cut Off», 3'' x 1/16'' x 3/8'' (7,6 cm x 0,160 cm x 0,95 cm), de 3 M Automotive (St-Paul, MN) (Figure 1a). Pour les opérations de meulage, une meule «High Speed Sander Heavy Duty», modèle CP-778 de Chicago Pneumatic, équipée d'un disque «3M Green Corps Fibre Disc», grain 24, 5'' x 7/8'' (62 cm x 2,22 cm), de 3M Automotive (Figure 1B) a été utilisé. Au centre de formation A et à l'atelier de recyclage, le ponçage de finition a été effectué à l'aide d'une meule «Ingersoll Rand Air Angle Die Grinder» de la compagnie Nortorn Tool + Equipment (Burnsville, MN) équipée d'un disque «3M Scotch Brite Roloc Surface Conditioning», 3'' (7,6 cm), de 3M Automotive (Figure 1C) tandis qu'au centre B, une meule de marque «Hutchins 8650-Multi-Option Random Orb de S&J's Discount Tools» (Lewis Center, OH) équipée d'un disque «3M Imperial Hookit Dust-Free», 6'' (15 cm), de 3M Automotive (Figure 1D) a été utilisée.

Figure 1 : Différentes opérations conduisant à de la dégradation thermique de peintures



1A : opération de coupe

1B : opération de meulage

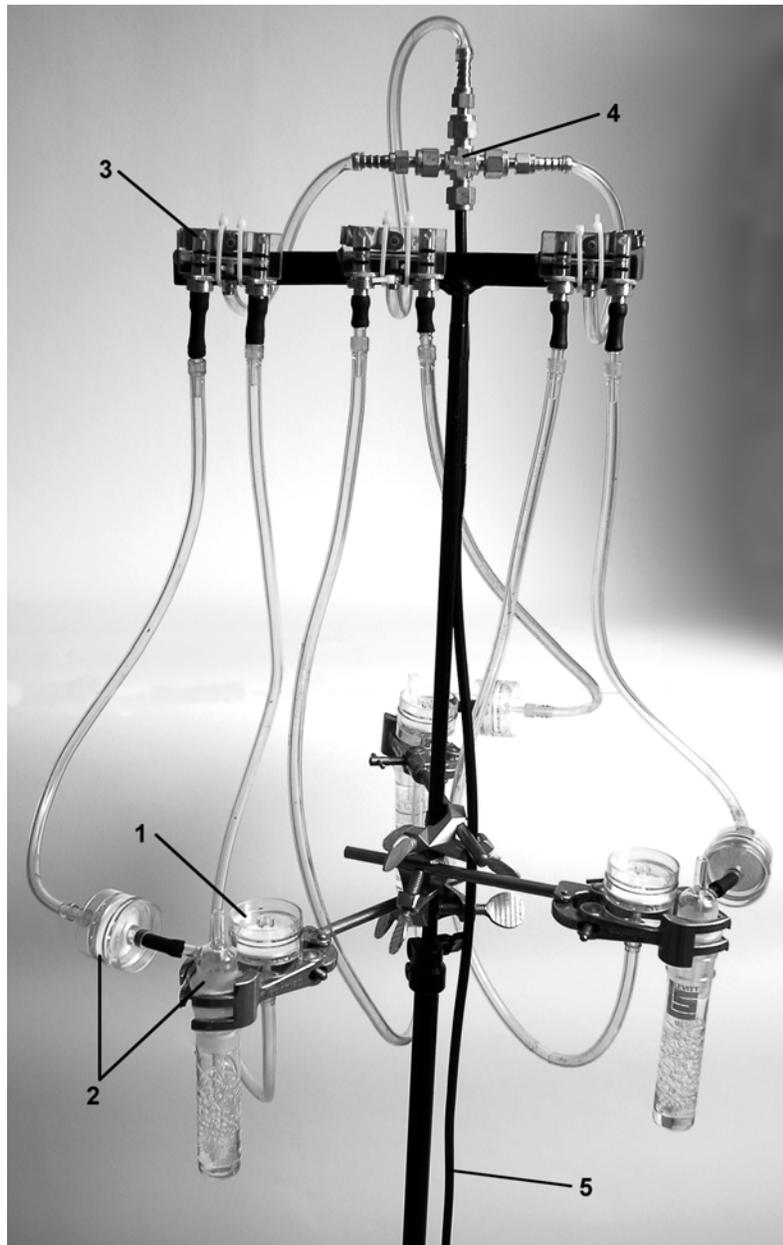
1C et 1D : opérations de ponçage de finition

L'échantillonnage des isocyanates dans l'air ambiant lors des opérations de coupe, de meulage et de ponçage de finition a été réalisé à l'aide des cassettes développées par Boutin et al. [2005a, 2005b, 2005c] à l'IRSSST. Ces cassettes contiennent deux filtres de fibre de verre imprégnés individuellement avec ≈ 5 mg de MOPIP (1-(2-méthoxyphényle)-pipérazine) (FVI). Afin de vérifier si les aérosols potentiellement présents dans l'air lors de l'échantillonnage ont un effet sur l'efficacité de collection des cassettes développées à l'IRSSST, le système barboteur/cassette du HSE, non affecté par la présence d'aérosols, a aussi été utilisé à titre comparatif. Ce système est constitué d'un barboteur contenant 15 mL d'une solution de MOPIP dans du toluène ($1,0 \text{ mg mL}^{-1}$) à la sortie duquel une cassette contenant deux FVI est branchée en série. La connexion entre le barboteur et la cassette est assurée à l'aide d'un tube en Fluran, un élastomère fluoré (Integra Companies, Inc. Devens MA) qui assure un transfert quantitatif des isocyanates entre le barboteur et la cassette.

Pendant chaque séance d'échantillonnage, deux échantillons d'air étaient prélevés à environ 15 cm de la source d'émission et deux autres dans la zone respiratoire des travailleurs à l'aide de cassettes contenant 2 FVI. Les barboteurs contenant un solvant inflammable n'étaient pas utilisés dans ces zones situées près de la source d'émission pour éviter les risques d'explosion. Des pompes Aircheck de SKC Inc., modèle 224-52 (Eighty Four, PA) ont été utilisées à un débit de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. Des prélèvements à 2 m de la source d'émission ont été réalisés en utilisant un support auquel étaient accrochés trois cassettes contenant 2 FVI et trois barboteurs avec leur cassette contenant 2 FVI à leur sortie ont été utilisés. L'arbre d'échantillonnage est montré à la figure 2; il se composait d'une pompe (petite turbine) «Motor Mounted Rotatory Vane», modèle 1351, de Gast Manufacturing Inc. (Benton Harbor, MI) qui était relié à un connecteur en «croix», lequel était branché à trois diviseurs de débit (Low Flow Dual Tube Holders, SKC Inc.) dont chacune des deux entrées d'air était ajustable individuellement. Dans le but de comparer leur efficacité de collection, les deux systèmes d'échantillonnage comparés (FVI et barboteur/FVI) ont été utilisés en parallèle à chacun des trois diviseurs de débit. L'échantillonnage était effectué à $1,0 \text{ L min}^{-1}$. L'étalonnage du débit de tous les systèmes d'échantillonnage qui ont été utilisés fut fait au site d'échantillonnage avec un étalon primaire de type «DryCal DC2 Primary Flow Calibrator» de Bios International Corporation (Butler, NJ).

Immédiatement après l'échantillonnage, les FVI étaient transférés dans une jarre contenant du toluène afin de permettre de compléter la réaction de dérivation des isocyanates avec le MOPIP, stabilisant ainsi les isocyanates prélevés en vue de leur analyse ultérieure en laboratoire.

Figure 2



Train d'échantillonnage en parallèle

- 1) Cassette
- 2) Barboteur et cassette en série
- 3) Diviseur de débit ajustable
- 4) Connecteur en croix
- 5) Tube relié à la pompe

Les dérivés MOPIP des isocyanates présents dans les échantillons collectés en milieu de travail avec les systèmes de prélèvement IRSST et HSE ont été analysés à l'aide d'un chromatographe liquide à haute performance série 1100 d'Agilent Technologies Inc. (Palo Alto, CA), couplé à un spectromètre de masse série VL (Agilent Technologies Inc.) utilisant une source d'ionisation de type électrobulbion (ESI) et un piège à ions (MSD Trap) comme analyseur de masse. Les dérivés MOPIP du HNCO, des monoisocyanates aliphatiques allant du Me-i à l'Hex-i, des monoisocyanates alcéniques allant de l'isocyanate de propylène à l'isocyanate d'hexylène, du HDI, des *cis*- et *trans*-IPDI, 2,4- et 2,6- TDI, des 2,4'-; 2,2'- et 4,4'-MDI, du Ph-i de même que le *p*-Tol-i ont ainsi été analysés. Afin d'obtenir un maximum de sensibilité et de sélectivité, les analyses de spectrométrie de masse ont été effectuées selon un mode à deux dimensions (SM/SM). Pour ce faire, l'appareil isole un ion parent correspondant ici au dérivé MOPIP d'un isocyanate à partir de son rapport masse sur charge (m/z). Par la suite, l'ion parent est fragmenté de manière à générer un fragment MOPIP ($m/z = 193$), appelé ion fille, qui sera ensuite détecté et quantifié. Cette technique est très sélective, car il est très peu probable qu'une molécule d'interférence ait exactement le même rapport m/z que l'ion parent et qu'elle génère, lors de la fragmentation, un ion fille ayant exactement le même rapport m/z que le fragment MOPIP. Dans le cas des dérivés MOPIP des monoisocyanates, l'ion parent sélectionné était l'ion moléculaire simplement chargé $(M+H)^+$, alors que pour les dérivés MOPIP des diisocyanates, c'était le doublement chargé $(M+2H)^{2+}$. Dans les deux cas, l'ion fille était le fragment MOPIP ($m/z = 193$). En l'absence de standards purs pour les dérivés MOPIP des isocyanates alcéniques, on a assumé que les facteurs de réponse de ces derniers étaient comparables aux facteurs de réponse correspondant à leur équivalent aliphatique. De plus, on a également assumé des facteurs de réponse similaires pour les dérivés des isomères du MDI (4,4'-; 2,4'- et 2,2') et des isomères de l'IPDI (*cis*- et *trans*-).

Dans le contexte de l'utilisation du piège à ions, il n'était pas possible de différencier les ions filles ($m/z = 193$) sur la base de leur ion parent. Pour obtenir une analyse spécifique quantitative, il a donc fallu séparer tous les dérivés MOPIP des isocyanates avec la chromatographie liquide avant d'en faire l'analyse par spectrométrie de masse. Deux méthodes CLHP/SM (I et II) ont dû être utilisées pour séparer et analyser les dérivés MOPIP des 18 isocyanates mesurés au cours de la présente étude. Les détails de ces méthodes sont colligés au Tableau 1.

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées à l'aide de quatre solutions contenant respectivement 0,0050; 0,025; 0,10 et 1,0 $\mu\text{g}(\text{NCO}) \text{ mL}^{-1}$ du dérivé MOPIP de chacun des isocyanates analysés. Les limites de détection (LOD), définies comme étant trois fois l'écart-type du bruit de fond, ont été évaluées au point le plus bas de la courbe ($n = 8$).

Le toluène et l'eau de qualité CLHP provenaient de Merck (Darmstadt, Germany), l'acétonitrile de qualité CLHP de Fisher Chemicals (Fair Lawn, NJ) et le dichlorométhane de qualité CLHP ainsi que le diméthylformamide (DMF) de qualité réactif de J.T. Baker (Phillipsburg, NJ). L'acide formique (96%), le 2,4-TDI (98%), le 2,6-TDI (97%), l'IPDI (mélange des isomères *cis*- et *trans*-, 98%), le Ph-i (98%) et le *p*-Tol-i (99%) provenaient tous de Aldrich (Milwaukee, WI).

Les dérivés MOPIP standards du HNCO, du HDI, et du Me-i ont été préparés en laboratoire tel que décrit dans l'article de Boutin et al. (2004b). Pour synthétiser les dérivés MOPIP de l'IPDI, du 2,4- et du 2,6-TDI, du 4,4'-MDI, du Ph-i et du *p*-Tol-i, 4,5 mmol de MOPIP ont été dissoutes dans 10 mL de toluène et 2,25 mmol de diisocyanate (IPDI; 2,4-TDI; 2,6-TDI or 4,4'-MDI) ou 4,5 mmol de monoisocyanate (Ph-i ou *p*-Tol-i) ont ensuite été ajoutées. Après une heure d'agitation, le mélange réactionnel a été placé au réfrigérateur pour 12 heures afin d'optimiser la précipitation. Le solide obtenu a ensuite été filtré et lavé avec du toluène froid. Finalement une recristallisation a été effectuée en utilisant le minimum de toluène bouillant, excepté pour le dérivé MOPIP du 4,4'-MDI où du dichlorométhane a été utilisé.

Tableau 1
Conditions expérimentales CLHP

Colonne:	Phenomenex, Luna, C ₁₈ (2) Longueur: 150 mm Diamètre interne: 2,00 mm Diamètre du support: 3 µm	Injection:	1,00 µL
		Phases mobiles:	ACN + 0,12% acide formique H ₂ O + 0,12% acide formique
Débit:	0.20 mL min ⁻¹		
Gradient: (Méthode I)	0 à 10 min → 10% ACN 10 à 35 min → 10 à 25% ACN 35 à 55 min → 25 à 30% ACN 55 à 70 min → 30 à 52% ACN 70 à 71 min → 52 à 10% ACN 71 à 85 min → 10% ACN	Gradient: (Méthode II)	0 à 25 min → 30 à 50% ACN 25 à 30 min → 50 à 90% ACN 30 à 31 min → 90 à 30% ACN 31 à 40 min → 30% ACN

Conditions expérimentales SM

Débit gaz asséchant:	8,0 L min ⁻¹	Température du gaz asséchant:	350 °C
Nébuliseur:	40,0 psi	Tension du capillaire:	-5500 V

Paramètres SM/SM

Contrôle de charge ionique :	40000	Temps d'accumulation maximum :	300 ms
Bande passante :	2,0 uma	Amplitude d'excitation :	0,60

Méthode I			Méthode II		
Segment (min)	Ion parent (m/z)	Composé analysé	Segment (min)	Ion parent (m/z)	Composé analysé
10,0-16,0	236,1	HNCO-MOPIP	11,3-12,8	280,2	2,6-TDI-MOPIP
16,0-20,0	250,2	Me-i-MOPIP	12,8-15,0	312,2	Ph-i-MOPIP
20,0-29,0	264,2	Et-i-MOPIP	15,0-17,0	280,2	2,4-TDI-MOPIP
29,0-34,0	276,2	Propylene-i-MOPIP	17,0-19,5	326,2	<i>p</i> -Tol-i-MOPIP
34,0-37,0	278,2	Prop-i-MOPIP	19,5-26,5	304,2	IPDI-MOPIP
37,0-44,0	290,2	Butylene-i-MOPIP			(<i>trans</i> ; <i>cis</i>)
44,0-48,0	292,2	But-i-MOPIP	26,5-32,0	318,2	MDI-MOPIP
48,0-54,0	304,2	Pentylene-i-MOPIP			(2,4'; 2,2'; 4,4')
54,0-58,0	277,2	HDI-MOPIP			
58,0-61,0	306,2	Pent-i-MOPIP			
61,0-68,0	318,2	Hexylene-i-MOPIP			
68,0-74,0	320,2	Hex-i-MOPIP			

4. Résultats et discussion

Les figures 3 et 4 montrent des exemples de chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'échantillons collectés à la source d'émission lors d'opérations de coupe avec les deux méthodes CLHP/SM utilisées (Tableau 1).

Figure 3 : Chromatogramme obtenu selon la méthode I : opération de coupe, école A, prélèvement à la source

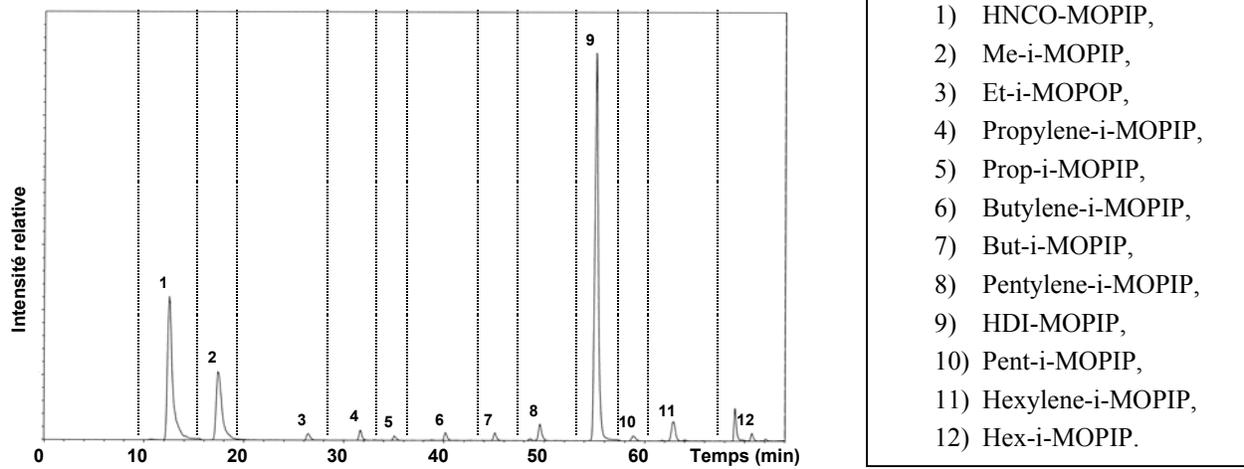
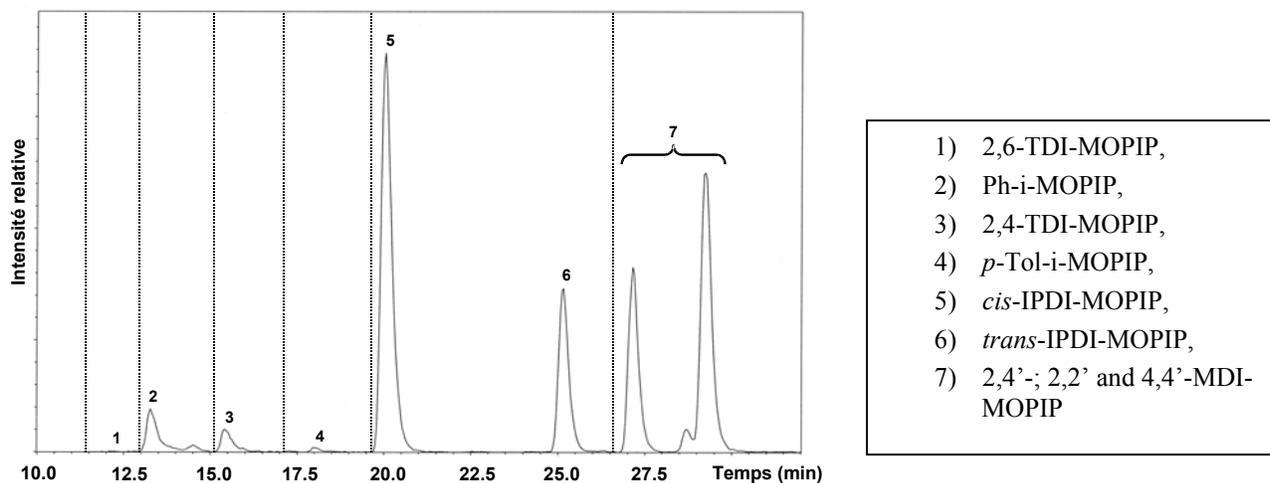


Figure 4 : Chromatogramme obtenu selon la méthode II : opération de coupe, recycleur de pièces d'autos, prélèvement à la source



L'ensemble des monoisocyanates aliphatiques linéaires se situant entre le Me-i et l'Hex-i- ainsi que les monoisocyanates alcéniques se situant entre l'isocyanate de propylène et l'isocyanate d'hexylène a été décelé tel que cela avait préalablement été observé en laboratoire par Boutin et al. (2004a, 2005a, 2005c) lors de la dégradation thermique de peinture automobile à base de HDI.

Les concentrations d'isocyanate mesurées pendant les procédés de coupe et de meulage dans les trois établissements visités et les limites de détection de ces isocyanates sont colligées dans les tableaux 2 et 3 en annexe. Toutes les concentrations inférieures à la demie de la LOD furent considérées comme non-décelées (nd). L'étendue des écarts-types relatifs (écart-type divisé par la moyenne) observée à l'égard des concentrations d'isocyanates est expliquée par plusieurs facteurs qui n'étaient pas vraiment sous notre contrôle. À titre d'exemples de facteurs qui auraient pu affecter l'émission d'isocyanates, il faut compter la pression appliquée par les travailleurs sur l'outil permettant l'abrasion et les courants d'air qui n'étaient certainement pas comparables dans les trois environnements étudiés.

Bien que l'HNCO ne soit pas considéré comme étant de la famille des isocyanates, nous avons considéré son analyse et sa quantification parce que l'émission de cet acide, pendant la dégradation thermique de peinture automobile, semble être reliée à l'émission des isocyanates. On suggère dans la littérature (Aigner al. 1995) que l'HNCO à température élevée s'hydrolyse (en présence de vapeur d'eau) dans l'air sous forme de CO₂ et NH₃. Nonobstant la réaction d'hydrolyse, une meilleure compréhension de l'émission de HNCO suite à une dégradation thermique de matériau à base de polyuréthane est certainement désirée puisque nous avons observé que sa concentration était plus élevée que les isocyanates dans certains scénarios d'échantillonnage présentés aux Tableaux 2 et 3.

Les concentrations les plus élevées d'isocyanates furent observées pendant le procédé de coupage (Tableau 2). En dépit des concentrations élevées d'isocyanates observées tout près de la source d'émission, la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) du Health and Safety Executive (HSE), (20 µg (NCO) m⁻³), n'a jamais été atteinte dans la zone respiratoire des travailleurs où les concentrations totales d'isocyanates variaient entre 5 et 49 % de la VEMP pendant la période de prélèvement. De plus, lors de situations réelles en milieu de travail, les procédés étudiés sont

rarement exécutés continuellement sur une période de temps aussi longue que 15 minutes comme cela fut le cas dans la présente étude. Si on se fie aux résultats des concentrations d'isocyanates et de leur écart-type divisé par la moyenne (RSD) mesurés à 2 mètres de la source d'émission, on peut avancer que l'efficacité des cassettes contenant deux FVI ne semblait pas inférieure à l'efficacité des barboteurs couplés à leur sortie avec une cassette contenant deux FVI. Cependant, il faut admettre que des concentrations plus élevées d'isocyanates auraient été nécessaires pour confirmer avec plus de certitude que les cassettes contenant deux FVI ont une aussi bonne efficacité de collection que les systèmes barboteur/FVI en milieu de travail. Néanmoins, ces résultats, de même que ceux réalisés antérieurement au laboratoire suggèrent que le système de prélèvement sur cassette de l'IRSST est équivalent à celui du HSE utilisant un barboteur et une cassette en série. Toutefois, il offre quelques avantages importants. En effet, une cassette est beaucoup plus simple et pratique à utiliser qu'un barboteur et surtout, la cassette permet de réaliser des prélèvements en conditions réelles et de façon sécuritaire à proximité de sources d'allumage, ce qui est impensable avec un barboteur contenant un solvant inflammable.

Même s'ils étaient observés à la source d'émission, les composés Prop-i à Hex-i, les monoisocyanates alcéniques, le Ph-i, le *p*-Tol-i et le 2,6-TDI ne furent pas détectés dans la zone respiratoire des travailleurs. De façon inattendue, des concentrations élevées d'IPDI furent mesurées à la source d'émission pendant la coupe de la voiture Honda Civic 2000 de couleur rouge (atelier de recycleur de pièces automobiles) mais l'IPDI ne fut pas détecté lors de la coupe de la Honda Civic verte 2000 (centre de formation A), ce qui semble indiquer qu'il y a des différences de composition des matériaux de recouvrement pour deux autos du même fabricant produites la même année, soit au niveau de l'apprêt (primer), de la peinture ou de la couche de finition (clear-coat) qui peuvent tous contenir des polyuréthanes.

Lors du procédé de meulage à disque (Tableau 3), les concentrations totales d'isocyanates mesurées dans la zone respiratoire du travailleur ont varié entre 3 % et 18 % de la VEMP du HSE. Elles étaient ainsi inférieures aux concentrations détectées lors du procédé de coupe. Finalement, pendant le ponçage de finition, aucun isocyanate n'a été détecté dans la zone respiratoire des travailleurs. Cependant, les concentrations totales d'isocyanates à la source d'émission lors du procédé de ponçage de finition furent respectivement de 1,29, nd et 0,90 µg

(NCO) m^{-3} pour le centre de formation A, le centre de formation B et l'atelier de recyclage de voitures.

Les déterminations en milieu de travail ont également permis de mettre en évidence la présence de monomères de MDI en quantités relativement importantes et de TDI en moindres quantités. Ces isocyanates, sensibles à la détérioration par le rayonnement ultraviolet, ne sont normalement pas utilisés comme partie constituante des peintures de surface. Les expériences antérieures en laboratoire [Boutin et al. 2003, 2005a, 2005c] à partir de peinture à base de HDI, n'avaient pas permis de détecter ni le TDI, ni le MDI. Ces isocyanates, retrouvés en milieu de travail en quantités relatives importantes par rapport aux autres isocyanates suite à la dégradation thermique de peintures automobiles, proviennent alors possiblement des apprêts utilisés avant l'application de la couche de peinture contenant les pigments.

Afin de faciliter le travail d'analyse en laboratoire tout en permettant l'évaluation globale du risque pour les travailleurs exposés aux isocyanates produits par la dégradation thermique des polymères de polyuréthanes, il aurait été intéressant de développer un indicateur simplifié d'exposition qui soit basé sur une liste réduite d'isocyanates à quantifier. Ainsi, un des objectifs de l'étude consistait à déterminer s'il était possible d'analyser une fraction seulement des isocyanates générés et d'estimer, avec une relativement bonne précision, la concentration des isocyanates non dosés. Cet indicateur, pour être utile pour les milieux de travail, doit être applicable à différents contextes et opérations de travail. La comparaison des différentes séries de résultats obtenus en milieu de travail montre une grande variabilité du profil des isocyanates générés en fonction du procédé utilisé et de la formulation de la peinture dégradée. Dans un tel contexte, il ne semble donc pas possible, avec notre connaissance actuelle, de proposer une liste réduite, un indicateur d'exposition, permettant une analyse de quelques isocyanates seulement, tout en pouvant estimer le niveau d'exposition aux autres substances afin de pouvoir éventuellement établir le niveau de risque total relié à l'exposition à l'ensemble des isocyanates émis.

5. Conclusion

La présente étude a conduit à la validation, en conditions réelles, du système de prélèvement et de la stratégie d'analyse de toute une série d'isocyanates aliphatiques, alcéniques et aromatiques émis lors de la dégradation thermique de peintures automobiles à base de polyuréthanes. Cette étude a donc permis de démontrer la validité du modèle antérieurement développé en laboratoire et l'applicabilité du système de prélèvement et de la stratégie d'analyse mise au point.

Ainsi, les concentrations les plus abondantes d'isocyanates, générées pendant la dégradation thermique de peintures automobiles à base de polyuréthane à l'aide des procédés d'abrasion utilisés dans la présente étude, correspondent aux monomères (MDI, HDI, TDI et IPDI) et au Me-i. La présente recherche n'avait pas été structurée pour caractériser l'intensité et la distribution de la chaleur à l'interface de l'outil et de la pièce traitée. Quoiqu'il en soit, les résultats observés suggèrent une sorte de relation de proportionnalité entre la concentration d'isocyanates émise dans l'air et la quantité d'étincelles générées (température plus élevée et/ou plus grande surface de contact) par le procédé d'abrasion appliqué sur les peintures d'automobile à base de polyuréthane. En effet, l'exposition des opérateurs aux isocyanates fut maximum pendant le procédé de coupe et minimum pendant le procédé de ponçage de finition. La concentration la plus élevée mesurée dans la zone respiratoire des opérateurs se situait approximativement à la demie de la VEMP établie par le HSE. Sous les conditions expérimentales présentées, le risque pour la santé des travailleurs pourrait être considéré comme faible par les hygiénistes industriels sauf, peut être, pour des travailleurs déjà sensibilisés qui pourraient réagir à des concentrations d'isocyanates bien inférieures à celles mesurées. Les auteurs croient qu'une évaluation plus raffinée du risque requiert l'établissement des courbes dose-réponse pour chaque isocyanate détecté de même que la prise en compte de l'ensemble des isocyanates produits puisque, comme ils l'ont mentionné dans l'introduction, ces produits n'ont pas des toxicités comparables et qu'un indicateur réduit ne peut être utilisé pour l'instant. Finalement, il faut rappeler aux lecteurs que la portée de l'étude demeure limitée par le faible échantillonnage de véhicules utilisés. L'étude de véhicules d'âge différent et ayant par exemple subi des modifications à leur peinture originale (les peintures refaite en atelier n'ont pas les mêmes cycles de cuisson que les peintures d'origine) pourrait produire des résultats différents.

6. Remerciements

Cette étude a été subventionnée par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) (Montréal, Québec, Canada). Les auteurs tiennent à remercier le Centre de formation professionnelle de Verdun (Verdun, Québec, Canada), le Centre de formation Qualitech (Trois-Rivières, Québec, Canada) et Pièces d'auto M. Robert Inc. (Ste-Madeleine, Québec, Canada) pour avoir permis la campagne d'échantillonnage à l'intérieur de leur établissement. Nous tenons à remercier tout particulièrement M^{me} Lucie René (IRSST) pour sa collaboration lors de l'échantillonnage dans les milieux de travail.

7. Bibliographie

- Aigner M, Zeilinger M, Hofbauer H, (1995). Kinetic study of the hydrolysis of isocyanic acid in the gas phase. *Chem Eng Proc* 34 : 515-520.
- Baur X, (1995). Hypersensitivity Pneumonitis (Extrinsic Allergic Alveolitis) Induced by Isocyanates, *J. Allergy Clin Immunol* 95 : 1004.
- Bernstein JA, (1996). Overview of diisocyanate occupational asthma, *Toxicology*, 111:181-189.
- Boutin M, Lesage J, Ostiguy C, Bertrand MJ, (2005a). Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile à base de polyuréthane, rapport d'activité IRSST, # R-418, 55 pages.
- Boutin M, Lesage J, Ostiguy C, Bertrand MJ, (2005b). Validation of a Solvent-Free Sampler for the Determination of Low Molecular Weight Aliphatic Isocyanates Under Thermal Degradation Conditions. *J Occup Env Hyg* 2 : 456-461.
- Boutin M, (2005c). Identification et quantification des isocyanates générés lors de la dégradation thermique de la peinture automobile à base de polyuréthane Thèse de doctorat, Université de Montréal.
- Boutin M, Lesage J, Ostiguy C, Pauluhn J, Bertrand MJ, (2004). Identification of the Isocyanates Generated During the Thermal Degradation of a Polyurethane Car Paint, *J Anal Appl Pyrolysis* 71 : 791-802.
- Boutin M, Lesage J, Ostiguy C, Bertrand MJ, (2003a). Investigating the Thermal Degradation of Polymers : A Systematic Approach, *Appl Occup Environ Hyg* 18 : 724.
- Boutin M, Lesage J, Ostiguy C, Bertrand MJ, (2003b). Comparison of EI and Metastable Atom Bombardment Ionization for the Identification of Polyurethane Thermal Degradation Products, *J Anal Appl Pyrolysis* 70 : 505.
- Brenner KS, Dharmarajan V, Maddison P, (2003). Sampling and Analysis. In Allport DC, Gilbert DS and Outterside SM eds, *MDI & TDI Safety, Health and the Environment*. John Wiley & Sons: Chichester, England. pp. 358-430.
- Ferguson K, Gallie A, Ahmad D, Morgan W, (1996). Asthma in Isocyanate Workers: How Often is it Related to Occupation? *J Occup Health Safety* 12 : 31.
- German Institute for Standardisation (DIN): DIN 53436: Generation of thermal degradation products of materials under air supply and their toxicological examination. Part I-Degradation apparatus and determination of the test temperature. Berlin: DIN, 1981. (Document en allemand)
- German Institute for Standardisation (DIN): DIN 53436: Part II-Procedure for thermal decomposition. Berlin: DIN, 1986. (Document en allemand)

Henriks-Eckerman M-J, Välimaa J, Rosenberg C *et al.*, (2002). Exposure to Airborne Isocyanates and Other Thermal Degradation Products at Polyurethane-Processing Workplaces. *J Environ Monit* 4 : 717-21.

HSE, (1997). Control of Substances Hazardous to Health Regulations 1994: Approved Codes of Practice L5, 2nd edn. HSE Books, Sheffield, UK: Health and Safety Executive General COSHH ACOP.

HSE (Health and Safety Executive), Health and Safety Laboratory, (1999). *Methods for the Determination of Hazardous Substances. Organic Isocyanates in Air. MDHS 25/3*, HSE Books: Sheffield, UK.

Karlsson D, Dahlin J, Skarping G *et al.*, (2002). Determination of Isocyanates, Aminoisocyanates and Amines in Air Formed During Thermal Degradation of Polyurethane. *J Environ Monit* 4(2) : 216-22.

Karlsson D, Spanne M, Dalene M *et al.*, (2000). Airborne Thermal Degradation Products of Polyurethane Coatings in Car Repair Shops. *J Environ Monit* 2 : 462-69.

Kraw M, Tarlo SM, (1999). Isocyanate Medical Surveillance: Respiratory Referrals From a Foam Manufacturing Plant Over a Five-Year Period, *Am J Ind Med* 35 : 87.

Mapp CE, Butcher BT, Fabbri LM, (1999). Polyisocyanates and Their Prepolymers. In Bernstein IL, Chan-Yeung M, Malo J-L *et al.* eds, *Asthma in the Workplace*. 2nd edn. Marcel Dekker: New York. pp. 457-78.

Pauluhn J, (1989). A Mechanistic Approach to Assess the Inhalation Toxicity and Hazard of Methylisocyanate and Related Aliphatic Monoisocyanates. In Mohr U, Bates DV, Dungworth DL *et al.* eds, *Assessment of Inhalation Hazards*. Springer-Verlag: New York. pp. 119-28.

Raulf-Heimsoth M, Baur X, (1998). Pathomechanisms and Pathophysiology of Isocyanate-Induced Diseases-Summary of Present Knowledge. *Am J Ind Med* 34 : 137-143.

Sari-Minodier I, Charpin D, Signouret M, Poyen D, Vervloet D, (1999). Prevalence of Self-Reported Respiratory Symptoms in Workers Exposed to Isocyanates, *J Occup Environ Med* 41 : 582.

Streicher RP, Kennedy ER, Lorberau CD, (1994). Strategies for the Simultaneous Collection of Vapours and Aerosols with Emphasis on Isocyanate Sampling. *Analyst* 119 : 89-97.

Tinnerberg H, Spanne M, Dalene M *et al.*, (1997). Determination of Complex Mixtures of Airborne Isocyanates and Amines. Part 3. Methylendiphenyl Diisocyanate, Methylendiphenylamino Isocyanate and Methylendiphenyldiamine and Structural Analogues after Thermal Degradation of Polyurethane. *Analyst* 122 : 275-78.

Woellner RC, Hall S, Greaves I, Schoenwetter WF, (1997). Epidemic of Asthma in a Wood Products Plant Using Methylene Diphenyl Diisocyanate, *Am J Ind Med* 31 : 56.

Tableau 2

Procédé de la coupe

Isocyanates	LOD µg(NCO) m ⁻³	Concentration (µg(NCO) m ⁻³) (*)															
		École A						École B						Atelier			
		Source c n = 4	ZR c n = 4	Poste fixe			Source c n = 4	ZR c n = 4	Poste fixe			Source c n = 2	ZR c n = 2	Poste fixe			
		c	c	c	b	b+cb	c	c	c	b	b+cb	c	c	c	b	b+cb	
Aliphatiques																	
IPDI(<i>trans</i> ; <i>cis</i>)	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9,58	1,36	0,47(58)	0,58(57)	0,58(57)	
HDI	0,17	54,83(116)	1,86(133)	1,61(117)	2,00(119)	2,00(119)	2,06(71)	nd	nd	nd	nd	2,09	0,27	0,12(66)	0,17(75)	0,17(75)	
Me-i	0,23	44,10(13)	2,83(53)	1,08(31)	1,24(42)	1,26(41)	76,82(32)	0,61(51)	0,27(30)	0,22(36)	0,30(24)	8,49	1,09	0,52(19)	0,56(13)	0,56(13)	
Et-i	0,16	1,60(7)	0,10(35)	nd	nd	nd	3,45(35)	nd	0,10(135)	nd	nd	0,5	nd	nd	nd	nd	
Prop-i	0,18	0,51(37)	nd	nd	nd	nd	0,52(42)	nd	nd	nd	nd	0,13	nd	nd	nd	nd	
But-i	0,14	0,57(74)	nd	nd	nd	nd	1,46(50)	nd	nd	nd	nd	0,17	nd	nd	nd	nd	
Pent-i	0,13	0,35(76)	nd	nd	nd	nd	0,21(46)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Hex-i	0,16	0,30(116)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Alcéniques																	
Propylene-i	0,18	1,52(14)	nd	nd	nd	nd	1,95(52)	nd	0,16(242)	nd	nd	0,42	nd	nd	nd	nd	
Butylene-i	0,14	0,49(85)	nd	nd	nd	nd	0,43(52)	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd	nd	
Pentylene-i	0,13	0,95(87)	nd	nd	nd	nd	0,38(53)	nd	nd	nd	nd	0,16	nd	nd	nd	nd	
Hexylene-i	0,16	1,42(113)	nd	nd	nd	nd	0,15(61)	nd	nd	nd	nd	0,27	nd	nd	nd	nd	
Aromatiques																	
Ph-i	0,22	2,00(30)	nd	nd	nd	nd	4,08(22)	nd	0,14(245)	nd	nd	1,04	nd	nd	nd	nd	
p-Tol-i	0,19	0,57(34)	nd	nd	nd	nd	0,56(43)	nd	nd	nd	nd	0,21	nd	nd	nd	nd	
2,6-TDI	0,16	0,41(34)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,09	nd	nd	nd	nd	
2,4-TDI	0,32	12,77(15)	0,81(81)	0,39(22)	0,37(46)	0,37(46)	3,31(29)	nd	nd	nd	nd	2,89	0,44	nd	nd	nd	
MDI(2,4'; 2,2'; 4,4')	0,31	69,08(21)	4,20(97)	0,97(25)	0,69(32)	0,93(45)	71,13(42)	0,46(44)	nd	nd	nd	26,97	2,13	0,25(63)	0,20(32)	0,28(52)	
HNCO	0,75	165,20(36)	6,91(62)	1,31(120)	9,80(48)	13,22(41)	437,08(44)	2,61(35)	0,78(113)	2,82(168)	2,82(168)	60,57	nd	nd	nd	nd	
Total (**)		191,47(40)	9,80(49)	4,05(60)	4,30(69)	4,56(72)	166,51(37)	1,07(47)	0,67(130)	0,22(36)	0,30(24)	53,2	5,29	1,36(36)	1,51(44)	1,59(47)	

*Écart-type relatif (RSD, %) entre parenthèse; ** Excluant HNCO

c = cassette; b = barboteur; cb = cassette insérée à la sortie du barboteur; n = le nombre d'analyses; nd = non décelé

ZR: Zone respiratoire

Tableau 3

Procédé de meulage

Isocyanates	LOD µg(NCO) m ⁻³	Concentration (µg(NCO) m ⁻³) (*)															
		École A						École B						Atelier			
		Source c n = 4	ZR c n = 4	Poste fixe			Source c n = 4	ZR c n = 4	Poste fixe			Source c n = 2	ZR c n = 2	Poste fixe			
		c	c	c	b	b+cb	c	c	c	b	b+cb	c	c	c	b	b+cb	
Aliphatiques																	
IPDI(<i>trans</i> ; <i>cis</i>)	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,02	nd	nd	0,10(30)	0,10(30)	
HDI	0,17	3,56(121)	0,10(101)	0,10(111)	0,12(114)	0,12(114)	5,43(41)	nd	nd	nd	nd	0,44	nd	nd	0,12(47)	0,12(47)	
Me-i	0,23	7,05(74)	0,30(39)	0,20(61)	0,32(22)	0,43(35)	5,56(48)	0,17(52)	0,13(43)	0,14(81)	0,18(88)	0,64	0,28	0,32(41)	0,45(22)	0,45(22)	
Et-i	0,16	0,38(51)	nd	nd	nd	nd	0,38(40)	nd	nd	nd	nd	0,12	nd	nd	nd	nd	
Prop-i	0,18	0,11(36)	nd	nd	nd	nd	0,11(31)	nd	nd	nd	nd	0,09	nd	nd	nd	nd	
But-i	0,14	0,12(97)	nd	nd	nd	nd	0,15(45)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Pent-i	0,13	nd	nd	nd	nd	nd	0,11(33)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Hex-i	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Alcéniques																	
Propylene-i	0,18	0,25(65)	nd	nd	nd	nd	0,24(56)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Butylene-i	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	0,20(39)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Pentylene-i	0,13	0,08(129)	nd	nd	nd	nd	0,28(57)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Hexylene-i	0,16	nd	nd	nd	nd	nd	0,39(53)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
Aromatiques																	
Ph-i	0,22	0,48(74)	nd	nd	nd	nd	0,44(21)	nd	nd	nd	nd	0,18	nd	nd	0,18(62)	0,18(62)	
<i>p</i> -Tol-i	0,19	nd	nd	nd	nd	nd	0,17(43)	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	nd	
2,6-TDI	0,16	0,11(33)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
2,4-TDI	0,32	5,12(23)	0,38(25)	0,38(34)	0,43(29)	0,43(29)	1,33(12)	nd	nd	nd	nd	2,45	0,3	0,23(36)	0,32(21)	0,32(21)	
MDI(2,4'; 2,2'; 4,4')	0,31	48,06(17)	1,47(51)	2,07(54)	2,67(50)	3,24(55)	46,35(15)	0,46(41)	nd	nd	nd	33,12	3,04	1,65(40)	1,22(31)	1,80(39)	
HNCO	0,75	33,59(64)	nd	nd	3,24(71)	4,61(177)	31,99(45)	nd	nd	nd	nd	1,96	nd	nd	6,00(102)	8,83(77)	
Total (**)		65,32(30)	2,25(35)	2,75(50)	3,54(45)	4,22(45)	61,14(18)	0,63(39)	0,13(43)	0,14(81)	0,18(88)	38,16	3,62	2,20(26)	2,39(25)	2,97(29)	

Écart-type relatif (RSD, %) entre parenthèse; ** Excluant HNCO

c = cassette; b = barboteur; cb = cassette insérée à la sortie du barboteur; n = le nombre d'analyses; nd = non décelé

ZR = zone respiratoire