

PRELEVEMENT DES AEROSOLS DE DIISOCYANATES DANS L'AIR DES LIEUX DE TRAVAIL

M. Guillemot*, C. Ravera, S. Melin, X. Simon, E. Langlois

Département de Métrologie des polluants, INRS-Institut National de Recherche et de Sécurité, 1 rue du Morvan, 54500 Vandœuvre-lès-Nancy, France
*marianne.guillemot@inrs.fr

TITLE

Diisocyanates aerosols sampling in workplaces

RESUME

Les dispositifs actuels de prélèvements des isocyanates dans l'air ne permettent pas de prélever l'ensemble des fractions gazeuse et particulaire sur 8 heures ou nécessitent l'utilisation d'un barboteur en verre non compatible avec des prélèvements individuels. Cet article présente les résultats de notre étude sur l'utilisation du CIP 10-I pour le prélèvement des diisocyanates, la détermination de la répartition granulométrique des particules d'isocyanates en entreprise et l'efficacité du CIP 10-I sur ces fractions granulométriques.

ABSTRACT

Current devices for sampling isocyanates do not allow the entire gaseous and particulate fraction to be sampled over 8 hours or require the use of an impinger not compatible with personal sampling. This article deals with the study of CIP 10-I for isocyanates sampling, the determination of the particle size distribution of isocyanates particles in companies, and the effectiveness of CIP 10-I on these particle size fractions.

MOTS-CLÉS : diisocyanates, aérosols, granulométrie, dispositif de prélèvement / **KEYWORDS**: diisocyanates, particles size, aerosols, sampling

1. CONTEXTE

Les composés isocyanates sont des agents chimiques irritants et sensibilisants pour les voies respiratoires et la peau, notamment par le développement de dermatites. Ils sont également à l'origine de développement d'allergies et peuvent conduire à l'asthme professionnel en fonction de la fréquence, des concentrations, de la voie de pénétration dans l'organisme et de la prédisposition du salarié (Reeb-Whitaker (2013), Robert (2007), Im-Saroeun (2007), Maitre (2004)). Plusieurs études toxicologiques ont permis de déterminer l'origine de cette toxicité portée par la fonction chimique isocyanate (NCO). En France, la circulaire du 5 mai 1986 fixe les valeurs limites d'exposition professionnelles pour différents diisocyanates :

. Tableau 1. Valeurs limites d'exposition professionnelles en France des principaux diisocyanates

Diisocyanates	Abréviation	VLEP-8h ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	VLCT-15 min ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
4,4'-diisocyanate de diphénylméthane	MDI	100	200
Diisocyanate de Toluylène	TDI	80	160 (5 min)
Diisocyanate d'hexaméthylène	HDI	75	150

En fonction de leur pression de vapeur, les diisocyanates sont susceptibles d'être présents à la fois sous forme gazeuse et particulaire dans l'atmosphère, formant ainsi un aérosol. Du fait de leur forte réactivité, il est nécessaire de stabiliser les diisocyanates prélevés par réaction avec un agent dérivant présent sur le support de prélèvement.

Les dispositifs actuels de prélèvements des diisocyanates dans l'air ne permettent pas de prélever l'ensemble des fractions gazeuse et particulaire sur 8 heures ou nécessitent l'utilisation d'un barboteur en verre non compatible avec des prélèvements individuels (Afnor (2008), Sennbro (2004)). L'objectif de notre étude est par conséquent de développer une méthode de prélèvement individuel des diisocyanates dans l'air, permettant la collection de toutes les fractions.

2. METHODOLOGIE

Il existe peu d'informations sur la répartition granulométrique des isocyanates dans l'air des lieux de travail. Pour évaluer l'efficacité d'un dispositif de prélèvement d'aérosols il est nécessaire de connaître la fraction granulométrique sur laquelle il sera évalué. La première étape de cette étude a donc porté sur la détermination de la distribution granulométrique des diisocyanates sur le terrain. Dans un second temps, l'efficacité du CIP 10-I sur ces fractions granulométriques a été évaluée.

2.1. Détermination de la distribution granulométrique

La détermination de la distribution granulométrique en entreprise a été réalisée à l'aide de trois impacteurs en cascade, le DLPI+, l'Andersen et le MiniMoudi 135-8 (MMi). Sur chaque étage est placé un filtre imprégné d'un dérivé, la MPP (1-(2-méthoxy-phényl)pipérazine), respectivement en fibre de quartz de 25 mm de diamètre, en fibres de verre de 80 cm de diamètre et en fibres de quartz de 37 mm de diamètre.

Au laboratoire, la granulométrie des particules générées est déterminée à l'aide du MiniMoudi 135-8 équipé de filtres en fibres de quartz de 37 mm imprégnés de MPP.

2.2. Génération d'atmosphères contrôlées de diisocyanates

L'aérosol de diisocyanates est généré dans le banc présenté dans la figure 1 à l'aide d'un nébuliseur AGK2000.

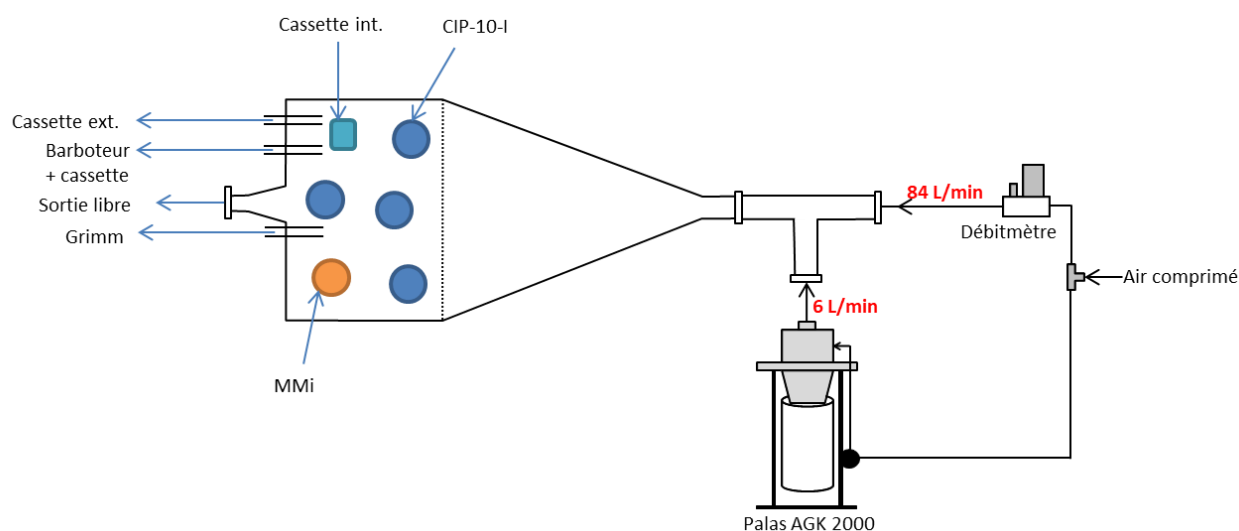


Figure 1. Banc de génération des aérosols de diisocyanates

Le débit dans l'enceinte est de 90 L/min. L'AGK2000 est rempli d'une solution de TDI et HDI à différentes concentrations dans l'acétonitrile. L'humidité est régulée à environ 50%. A l'intérieur de l'enceinte sont placés entre 2 et 5 CIP 10-I, une cassette et, pour certaines expériences, un impacteur Minimoudi. A l'extérieur de l'enceinte des prélèvements peuvent également être réalisés sur un barboteur associé à une cassette et sur une cassette seule. La granulométrie est mesurée en continu à l'aide d'un compteur optique de particules Grimm.

Les CIP 10 sont équipés d'une tête de prélèvement de la fraction inhalable et d'une mousse imprégnée de MPP. Les cassettes sont en polypropylène et contiennent un filtre en fibres de verre de 37 mm imprégnés de MPP. Le barboteur est rempli d'une solution de MPP dans le toluène.

Les différents supports de prélèvements sont analysés en HPLC/UV. La quantité de diisocyanates sur chaque support est déterminée à partir d'un étalonnage réalisé sur la même matrice de prélèvement.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

La distribution granulométrique dans les entreprises visitées a été déterminée pour différents diisocyanates et différents procédés de mise en œuvre.

La figure 2 reporte la distribution granulométrique des particules de MDI générées lors de la pulvérisation de mousse polyuréthane pour l'isolation de maison individuelle, des particules de HDI générées lors de la pulvérisation des peintures et des particules de TDI générées lors de la fabrication de mousse polyuréthane pour la production de matelas.

Les diamètres aérodynamiques médians en masse (MMAD) déterminés à partir de ces données sont reportés dans le tableau 2. Les particules générées par ces procédés sont majoritairement de diamètre supérieur à 1

μm . X. Simon *et al.* (2022) ont montré que l'efficacité de collecte du CIP 10-I est supérieure à 60% pour des particules de diamètre supérieur à 1 μm .

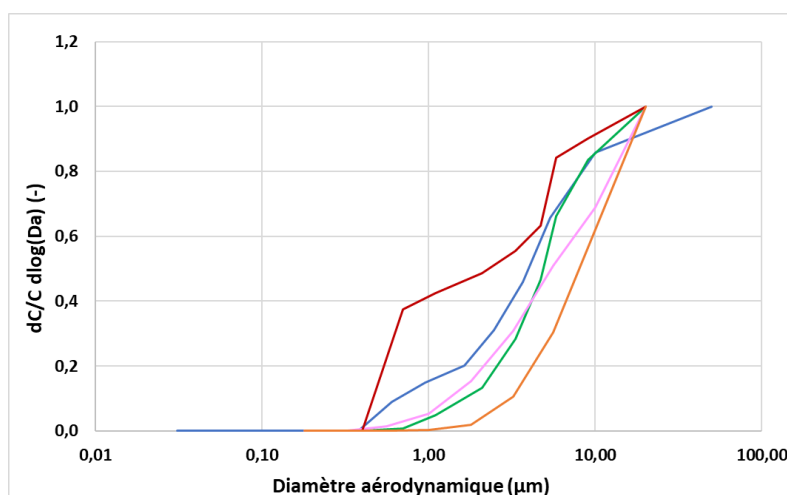


Figure 2. Distribution granulométrique des particules de MDI (—Andersen— DLPI+—MMi), TDI-MMi (—) et HDI-Andersen (—)

Tableau 2. Diamètres aérodynamiques médians en masse des particules de diisocyanates prélevées en entreprise

Diisocyanates	MMAD (μm)
MDI	4,8
HDI	2,3
TDI	8,3

La granulométrie des particules générées au laboratoire est contrôlée de manière à obtenir des MMAD proches de ceux observés en entreprise.

Les performances des CIP 10-I, en comparaison à la cassette et au barboteur associé à la cassette, sont évaluées dans l'enceinte de génération décrite plus haut, à différentes concentrations de diisocyanates, sous air sec (figure 3a) et sous air humide (figure 3b).

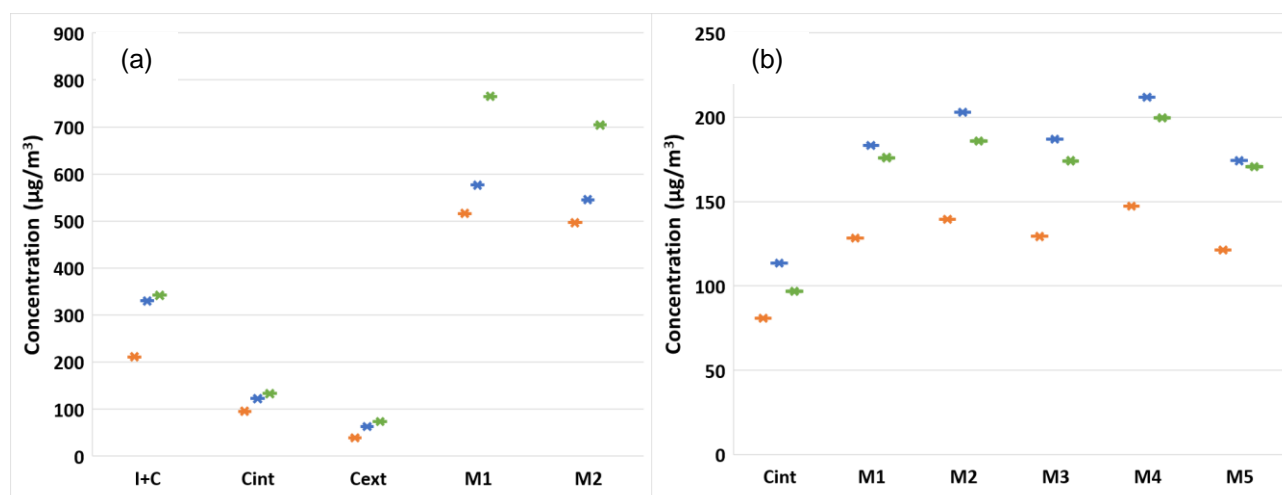


Figure 3. Concentrations de 2,4-TDI (■), 2,6-TDI (■), HDI (■) mesurées sur la cassette placée dans l'enceinte (Cint), la cassette placée à l'extérieur de l'enceinte (Cext), sur barboteur+cassette (I+C) et sur CIP 10-I (M) : (a) sous air sec (b) à 50 % d'humidité relative

Sous air sec ou sous air humide, les concentrations mesurées sur le CIP 10-I sont très supérieures à celles mesurées par les autres dispositifs de prélèvement. Les mesures réalisées en entreprise confirment ces résultats. La figure 4 reporte les concentrations de TDI et HDI mesurées par le CIP 10-I et la cassette sur un poste et une durée de prélèvement identique.

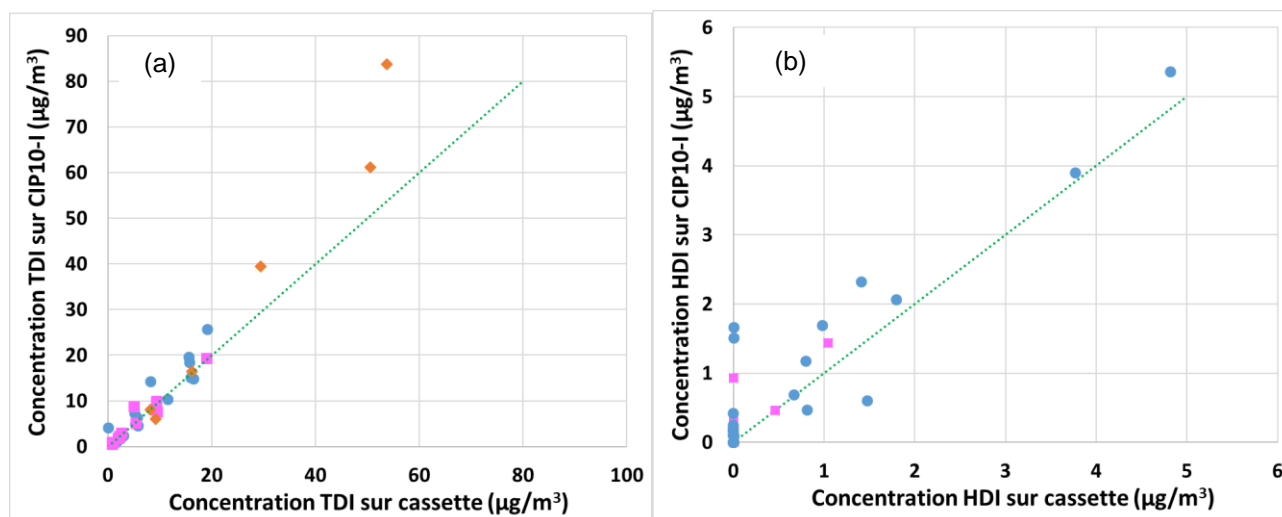


Figure 4. Comparaison des concentrations de TDI (a) et HDI (b) sur CIP-10 vs cassette : prélèvement individuel (●), prélèvement ambiant (■), prélèvement à la source (◆)

Pour la majorité des prélèvements, le CIP 10-I mesure des concentrations plus élevées que la cassette, notamment aux fortes concentrations de TDI, ce qui permet de supposer une meilleure efficacité de captage du CIP 10-I par rapport à la cassette. Le débit de prélèvement plus élevé du CIP 10-I, 10L/min contre 2L/min pour la cassette, permet également une meilleure sensibilité ; ainsi, pour certains prélèvements, du HDI est mesuré sur le CIP 10-I alors qu'il n'est pas détecté sur la cassette correspondante, il s'agit des points sur l'axe des ordonnées sur la figure 4b.

4. CONCLUSION

L'étude de la granulométrie des particules de diisocyanates en entreprise a montré que le MMAD était supérieur à $1 \mu\text{m}$. En entreprise et au laboratoire, le CIP 10-I est plus performant que la cassette et la combinaison barboteur +cassette, surtout pour les temps de prélèvements longs et les fortes concentrations. Une meilleure sensibilité peut être atteinte sur le CIP 10-I par rapport à la cassette. Ce travail sera complété par l'étude des performances du CIP 10-I sur les aérosols de MDI.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Reeb-Whitaker, C., Anderson, N. J., and Bonauto, D. K. (2013) *J. Occup. Environ. Hyg.* 10(11), 597–608.
- Robert, A., Ducos, P., Francin, J. M., Marsan, P. (2007) *Hygiène et Sécurité du Travail*, ND 2272, 208, pp. 7–17.
- Im-Saroeun, C., Hasni-Pichard, and H., Lauzier, F.(2007) *Documents pour le Médecin du Travail*, TF 162, 111, pp. 349–364.
- Maitre, A., and Perdrix, A. (2004) *Isocyanates. EMC - Toxicologie-Pathologie*, 2004, 1(4), 186–193.
- NF ISO 16702. (2008) *Dosage des groupements isocyanates organiques totaux dans l'air par dérivatisation avec la 1-(2-méthoxy-phényl)pipérazine et par chromatographie en phase liquide*. La Plaine Saint- Denis, AFNOR.
- Sennbro, C. J., Ekman, J., Lindh, C. H., Welinder, H., Jönsson, B. A. G., and Tinnerberg, H. (2004) *Ann. Occup. Hyg.* 48(5), 415–424.
- Simon X., Boivin A., Sutter B., Witschger O., and Bau S. (2022) *AIRMON, 10th International Symposium on modern principles of air monitoring and biomonitoring*, Bristol, UK.