

Université de Montréal

**Amélioration de la justesse des modèles d'hygiène du travail utilisés pour estimer les
expositions professionnelles aux vapeurs de solvants**

Par

Spéro Franck Aimé Abattan

Département de santé environnementale et santé au travail

École de santé publique de l'Université de Montréal

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Ph.D en

Santé Publique, option Toxicologie et Analyse du Risque

Septembre 2023

© Spéro Franck Aimé Abattan, 2023

Université de Montréal

Département de santé environnementale et santé au travail

École de santé publique de l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée

Amélioration de la justesse des modèles d'hygiène du travail utilisés pour estimer les expositions professionnelles aux vapeurs de solvants

Présentée par

Spéro Franck Aimé Abattan

A été évaluée par un jury composé des personnes suivantes

Ludwig Vinches

Président-rapporteur

Maximilien Debia

Directeur de recherche

Jérôme Lavoué

Codirecteur

Gérald Zagury

Membre du jury

Susan Arnold

Examineur externe

Résumé

Contexte :

Les modèles physico-chimiques sont de plus en plus utilisés en hygiène du travail pour estimer l'exposition aux contaminants chimiques de l'air. Ils prédisent l'exposition à l'aide d'équations mathématiques qui relient les caractéristiques de l'émission des contaminants et leur dispersion dans l'air aux concentrations qui en résultent. La mise en œuvre de ces modèles est rapide, moins coûteuse que l'échantillonnage de l'air, et particulièrement indiquée pour les évaluations d'expositions passées et/ou futures. Les estimations de ces modèles, quoique généralement satisfaisantes, peuvent être, dans certains cas, biaisées du fait des incertitudes associées à l'estimation des paramètres d'entrée, notamment, le taux d'émission des contaminants, qui peut être particulièrement difficile à estimer.

Objectifs :

L'objectif principal de cette thèse était de proposer des améliorations aux modèles physico-chimiques utilisés en hygiène du travail afin de permettre des estimations plus fiables des concentrations de solvants dans l'air des milieux de travail. Trois objectifs spécifiques étaient définis pour l'étude : (1) effectuer une revue critique de la littérature existante sur le modèle à deux compartiments ; (2) améliorer l'estimation du taux d'émission des contaminants en situations de petits déversements de solvants organiques purs ou de mélanges idéaux de solvants ; (3) améliorer l'estimation du taux d'émission des contaminants en situations de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques.

Méthodes :

Pour le premier objectif, une revue documentaire des publications scientifiques ayant utilisé le modèle à deux compartiments pour évaluer l'exposition aux vapeurs de solvants a été effectuée. Les données d'exposition (scénarios, solvants, conditions d'études), de modélisation (paramètres d'entrée, résultats) et d'évaluation des performances prédictives du modèle ont été compilées et analysées afin d'identifier les forces et les facteurs potentiels d'amélioration du modèle.

Pour le deuxième objectif, trois équations d'estimation des constantes de taux d'évaporation de contaminants alphas (α) ont été développées, en se basant sur des modèles de régression statistiques mettant en relation des alphas expérimentaux mesurés pour cinq solvants purs lors de 183 tests d'évaporation simulant des petits déversements de solvants, et divers déterminants de alpha étudiés. La capacité prédictive des trois équations a été évaluée en comparant les alphas estimés avec des données expérimentales internes et externes à l'étude.

Pour le troisième objectif, deux équations dérivées de la Loi de Raoult ont été proposées pour estimer les constantes de taux d'évaporation alphas lors de petits déversements de 12 mélanges aqueux binaires non-idéaux de solvants, en corrigeant ou non, pour la non-idéalité des mélanges. Les concentrations atmosphériques de contaminants, corrigées ou non, ont été prédites à l'aide d'un modèle de petit déversement proposé par le logiciel IHMOD. La qualité des estimations du modèle a été évaluée en comparant, graphiquement et numériquement, les concentrations prédites corrigées ou non, avec des mesures de concentrations réelles.

Résultats :

Pour le premier objectif, la revue de littérature a démontré l'efficacité du modèle à deux compartiments pour l'évaluation des expositions chimiques sur la base de ses performances de prédiction qui étaient globalement dans un facteur de 0,3 à 3,7 fois les concentrations réelles avec 93 % des valeurs comprises entre 0,5 et 2. Le modèle surestimait les concentrations réelles dans 63 % des évaluations, ce qui témoigne de son utilité à faire prendre, généralement, des décisions conservatrices au profit des travailleurs. L'estimation adéquate des paramètres d'entrée, notamment, du taux d'émission des contaminants, et l'inclusion d'autres facteurs influents tels que la géométrie de la source d'émission, le type et la position du système de ventilation, la présence et l'orientation du travailleur dans une pièce, ont été identifiés parmi les points majeurs d'amélioration du modèle.

Pour le deuxième objectif, les alphas expérimentaux mesurés pour les cinq solvants purs variaient entre 0,002 et 0,448 min⁻¹ avec une moyenne de 0,076 min⁻¹. Les principaux déterminants de alpha identifiés étaient la pression de vapeur du solvant, le volume de solvant déversé, la surface de déversement, le ratio de surface de déversement/volume de déversement, la vitesse d'air au-dessus du déversement et la forme du récipient de déversement. Les trois équations développées dans notre étude ont prédit les alphas expérimentaux externes avec un degré élevé d'exactitude et de précision. Les pourcentages moyens d'erreur étaient de -32,9, -32,0 et -25,5 %, respectivement, avec des écarts-types associés aux pourcentages moyens d'erreur de 17,7, 33,3 et 26,0 %, respectivement, et des R² de 0,92, 0,65 et 0,87, respectivement.

Pour le troisième objectif, concernant l'évaluation des mélanges de solvants, les alphas estimés corrigés pour la non-idéalité des mélanges (médiane = 0,0318 min⁻¹) étaient supérieurs à ceux non corrigés (médiane = 0,00632 min⁻¹). Les concentrations modélisées en utilisant les alphas corrigés concordaient raisonnablement avec les concentrations mesurées, avec un ratio médian des

concentrations maximales prédites/mesurées de 0,92 (0,81 à 1,32) et une différence médiane entre les temps d'atteinte des concentrations maximales prédites et mesurées de -5 min. Sans correction pour la non-idéalité, le ratio médian des concentrations maximales prédites/mesurées était de 0,31 (0,08 à 0,75) et la différence médiane entre les temps d'atteinte des concentrations maximales prédites et mesurées était de +33 min, ce qui démontre l'importance de considérer la non-idéalité des mélanges lors du processus d'estimation des expositions aux mélanges non-idéaux de solvants.

Conclusion :

Cette thèse a permis de développer une base de données de scénarios d'exposition et de valeurs des paramètres d'entrée du modèle à deux compartiments, de même que, des équations pratiques et performantes pour estimer des taux d'émission de contaminants en situations de petits déversements de solvants purs ou de mélanges de solvants. En cela, nos résultats constituent un renforcement quantitatif et qualitatif des outils de modélisation existants et une avancée dans l'amélioration des modèles physico-chimiques utilisés en hygiène du travail pour estimer les expositions chimiques.

Mots-clés : évaluation de l'exposition professionnelle; modélisation mathématique; modèle à deux compartiments; IHMOD; émission décroissante; taux d'évaporation; mélange aqueux; non-idéalité; petits déversements; solvant.

Abstract

Context :

Physico-chemical models are increasingly used in occupational hygiene to estimate airborne contaminant concentrations. They predict exposure concentrations through mathematical equations that relate the characteristics of the contaminants' mass emission and their dispersion in the air to the resulting concentrations. These models are quick to use, low cost, and exclusively indicated for past and/or future exposure assessments. Their estimates have been shown to be, generally, in a good agreement with actual air contaminant concentrations. But, sometimes, these models' outcomes can be substantially biased due to the uncertainty associated with the estimation of the input parameters, notably, the contaminant mass emission rate, which can be particularly challenging to estimate.

Objectives :

The main objective of this thesis was to propose some improvements to the physico-chemical models used in occupational hygiene in order to allow for more reliable estimates of solvents' concentrations in the air of the workplaces. Three specific objectives were defined for the study : (1) to perform a critical review of the existing literature on the two-zone model; (2) to improve the estimation of the contaminants' mass emission rate in exposure scenarios involving small spills of pure organic solvents or ideal solvent mixtures; (3) to improve the estimation of the contaminants' mass emission rate in exposure scenarios involving small spills of non-ideal organic solvent mixtures.

Methods :

For the first objective, a literature review based on scientific publications that used the two-zone model to assess exposures to solvent vapours was performed. Data on the exposures (scenarios, solvents, study conditions), the modeling processes (input parameters, results) and on the predictive performance of the model were compiled and analyzed to identify the strengths and the potential areas for the improvement of the model.

For the second objective, three equations for estimating the contaminants evaporation rate constants alphas (α) were developed, based on statistical regression models, relating experimental alphas measured for five pure organic solvents during 183 evaporation tests simulating small spills of solvents, and various determinants of alpha. The predictive ability of the three equations was assessed by comparing the estimated alphas with both internal and external experimental measured alphas.

For the third objective, two equations derived from Raoult's Law were proposed to estimate the contaminants evaporation rate constants alphas during small spills of 12 non-ideal binary aqueous mixtures, correcting or not for the non-ideality of the mixtures. Corrected and non-corrected air contaminants concentrations were predicted using a small spill model proposed by the IHMOD modeling tool. The quality of the model estimates was assessed by comparing, graphically and numerically, the corrected and non-corrected predicted contaminants concentrations to measured contaminants concentrations.

Results :

For the first objective, the literature review demonstrated the effectiveness of the two-zone model for assessing chemical exposures based on its predictive performance which was globally

within a factor of 0.3 to 3.7 times the actual concentrations, with 93 % of the values being between 0.5 and 2. The model overestimated the actual concentrations in 63 % of the evaluations, which underlines the usefulness of the model for, generally, leading to make conservative decisions that would be beneficial to the workers. The adequate estimation of input parameters, notably, the contaminant mass emission rate, and inclusion of other influential factors such as the geometry of the emission source, the type and position of the ventilation system, the presence and orientation of a worker in a room were the major avenues identified for the improvement of the model.

For the second objective, the measured experimental alpha values varied from 0.002 to 0.448 min⁻¹ with an average value of 0.076 min⁻¹. The main determinants identified for alpha were the vapor pressure of the solvent, the spill volume, the spill surface area, the spill surface area-to-spill volume ratio, the air speed above the spill, and the shape of the spill container. The three equations developed in our study predicted the external experimental alphas with a high degree of accuracy and precision. The mean percentages of error were -32.9, -32.0 and -25.5 %, respectively, with associated standard deviations of the percentages of error of 17.7, 33.3 and 26.0 %, respectively, and associated R² of 0.92, 0.65 and 0.87, respectively.

For the third objective, regarding the evaluations of the solvent mixtures, the estimated alpha values which were corrected for the non-ideality of the mixtures (median = 0.0318 min⁻¹) were higher than those which were not corrected (median = 0.00632 min⁻¹). Modeled concentrations using the corrected alphas reasonably agreed with measured concentrations, with a median predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratio of 0.92 (0.81 to 1.32) and a median difference between the predicted and the measured peak times of -5 min. Without correction for non-ideality, the median predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratio was 0.31 (0.08 to 0.75) and the median difference between the predicted and

the measured peak times was +33 min, which demonstrates the importance of accounting for the non-ideality effect during the process of estimating exposures related to non-ideal solvent mixtures.

Conclusion :

In this thesis, we developed a database of exposure scenarios and values for the input parameters of the two-zone model, as well as, new practical and efficiently robust equations for estimating contaminants' mass emission rates in exposure scenarios involving small spills of pure and mixed volatile liquids. Our results constitute a quantitative and qualitative reinforcement of the existing modeling tools and a step further in the improvement of the physico-chemical models used in occupational hygiene to estimate chemical exposure levels.

Keywords : occupational exposure assessment; mathematical modeling; two-zone model; IHMOD; decreasing emission; evaporation rate; aqueous mixture; non-ideality; small spills; solvent.

Table des matières

Résumé	3
Abstract	7
Table des matières	11
Liste des tableaux	18
Liste des figures	20
Liste des sigles et abréviations	22
Remerciements	33
Chapitre 1 – Introduction Générale	36
1.1 Mise en contexte.....	36
1.2 Organisation de la thèse	38
Chapitre 2 – État des connaissances.....	40
2.1 Exposition professionnelle aux solvants organiques.....	40
2.1.1 Utilisation des solvants organiques	40
2.1.2 Portrait des expositions professionnelles aux solvants	41
2.2 Évaluation de l’exposition professionnelle aux vapeurs de solvants	42
2.3 Modélisation physico-chimique de l’exposition professionnelle aux solvants.....	45
2.3.1 Modèles d’émission de contaminants	46
2.3.1.1 Facteurs d’émission.....	46
2.3.1.2 Approche basée sur la modélisation du bilan massique	47
2.3.1.3 Modèle de pression de vapeur saturante dans une pièce étanche sans ventilation.....	47
2.3.1.4 Modèle d’évaporation totale dans une pièce étanche sans ventilation.....	48
2.3.1.5 Taux d’évaporation des sources à surfaces ouvertes.....	49
2.3.1.6 Méthodes par gaz traceur	49

2.3.1.7 Modèles d'émission variable dans le temps	50
2.3.1.8 Modèles d'émission pour les mélanges de solvants	51
2.3.2 Modèles de dispersion de contaminants	54
2.3.2.1 Modèle de ventilation nulle ou « zéro ventilation »	54
2.3.2.2 Modèle à un compartiment	55
2.3.2.3 Modèle à deux compartiments	57
2.3.2.4 Modèles de diffusion turbulente	61
2.3.2.5 Modèles basés sur la mécanique des fluides numérique	62
2.3.3 Avantages et limites des modèles physico-chimiques	64
2.3.4 Identification des lacunes dans la littérature existante et des avenues d'amélioration des modèles physico-chimiques	67
Chapitre 3 – Objectifs de la thèse	69
3.1 Objectif général	69
3.2 Objectifs spécifiques	69
3.2.1 Effectuer une revue critique de la littérature existante sur le modèle à deux compartiments	69
3.2.2 Améliorer l'estimation du taux d'émission des contaminants en situation de petits déversements de solvants organiques purs ou de mélanges idéaux de solvants	70
3.2.3 Améliorer l'estimation du taux d'émission des contaminants en situation de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques	70
Chapitre 4 – Méthodologie de recherche	71
4.1 Aperçu des méthodes	71
4.2 Description des outils de modélisation utilisés dans l'étude	74
4.2.1 Le logiciel IHMOD	74
4.2.2 Le modèle UNIFAC	76

Chapitre 5 – Revue de la littérature portant sur la modélisation de l'exposition professionnelle aux vapeurs de solvants à l'aide du modèle à deux compartiments	80
5.1 Abstract	82
5.2 Introduction	83
5.3 Methods	87
5.3.1 Research strategy and data collection	87
5.3.2 Selection of publications	87
5.4 Results	88
5.4.1 Data analysis	88
5.4.2 Exposure scenarios	88
5.4.3 Input parameters of the model.....	89
5.4.3.1 Emission rate	89
5.4.3.2 Near-field : Geometry, dimensions, and volumes	90
5.4.3.3 Far-field	91
5.4.3.4 Interzonal air flow rate (β)	91
5.4.3.5 General ventilation rate (Q).....	92
5.4.4 Two-Zone model predictive performance testing	93
5.5 Discussion	96
5.5.1 Input parameters	96
5.5.1.1 The emission rate	96
5.5.1.2 Near-field	98
5.5.1.3 Interzonal air flow rate (β)	98
5.5.2 Two-Zone model predictive performance	99
5.5.3 Limitations	101
5.5.3.1 The Two-Zone model.....	101

5.5.3.2 The review.....	102
5.6 Conclusion.....	103
5.7 Funding.....	104
5.8 References	104
5.9 Figures and Tables	112
5.10 Supplemental Materials.....	128
5.10.1 Equations for Two-Zone Model.....	128
5.10.2 Figures and Tables	130
5.10.3 References (Supplemental Materials)	155
Chapitre 6 – Prédiction de la constante du taux d'évaporation alpha (α) à partir de petits déversements de solvants organiques en environnement contrôlé.....	158
6.1 Abstract	160
6.2 Introduction	161
6.3 Methods.....	164
6.3.1 Experimental design.....	164
6.3.2 Data analysis	167
6.4 Results	169
6.4.1 Determination of the evaporation rate constant alpha (α).....	169
6.4.2 General descriptive data analysis	170
6.4.3 Bivariate analyses.....	170
6.4.3.1 Vapor pressure, spill volume, spill surface area, and spill surface area-to-spill volume ratio.....	170
6.4.3.2 Air speed across the liquid pool	171
6.4.3.3 Shape of the containers	171
6.4.4 Predicting the evaporation rate constant alpha (α).....	172
6.4.5 Validation of the predictive models	173

6.5 Discussion	174
6.5.1 Determinants of the evaporation rate constant alpha (α).....	175
6.5.2 Predicting the evaporation rate constant alpha (α).....	177
6.5.3 Limitations	179
6.6 Conclusion.....	180
6.7 Acknowledgments.....	181
6.8 Funding.....	181
6.9 Data availability statement	182
6.10 References	182
6.11 Figures and Tables	186
6.12 Supplemental Materials.....	195
6.12.1 Figures and Tables	195
6.12.2 Reference (Supplemental Materials).....	221
Chapitre 7 – Estimation des taux d'évaporation et des concentrations de contaminants dans l'air résultant de petits déversements de mélanges aqueux non-idéaux de solvants organiques dans un environnement contrôlé.....	222
7.1 Abstract	224
7.2 Introduction	225
7.3 Methods.....	227
7.3.1 Overview of the study	227
7.3.2 Theoretical background.....	227
7.3.2.1 Emission rates from small spills of solvents	227
7.3.2.2 Estimation of emission rates from solvent mixtures	228
7.3.3 Experimental design.....	231
7.3.3.1 Estimating contaminant evaporation rates from small spills of non-ideal solvent mixtures.....	231

7.3.3.1.1 Determining the evaporation rate constant alpha (α) for five organic solvents	231
.....	
Solvents used.....	231
Gravimetric measurement of evaporation rate constant alpha (α).....	232
7.3.3.1.2 Estimating evaporation rates for the solvents released from selected mixtures	233
.....	
Solvent mixtures used	233
Evaporation rates for the chemicals released from the mixtures.....	233
7.3.3.2 Modeling contaminant air concentrations from the solvent mixtures.....	233
7.3.3.3 Real-time contaminant air concentrations in the experimental chamber	235
7.3.3.4 Model performance evaluations and data analysis.....	236
7.4 Results	237
7.4.1 Estimating contaminant evaporation rates from small spills of non-ideal solvent mixtures	237
.....	
7.4.1.1 Determining the evaporation rate constant alpha (α) for the five organic solvents	237
.....	
7.4.1.2 Estimating evaporation rates for the solvents released from the mixtures.....	237
7.4.2 Modeling contaminant air concentrations and model performance evaluations.....	238
7.4.2.1 For the binary ideal mixture	238
7.4.2.2 For the 12 binary non-ideal aqueous mixtures	239
7.5 Discussion	240
7.5.1 Estimating contaminant evaporation rates from small spills of non-ideal solvent mixtures	240
.....	
7.5.2 Modeling contaminant air concentrations and model performance evaluations.....	241
7.6 Conclusion.....	244
7.7 Funding.....	245
7.8 Data availability statement	245

7.9 References	245
7.10 Figures and Tables	251
7.11 Supplemental Materials.....	265
7.11.1 Figures and Tables	265
7.11.2 References (Supplemental Materials)	271
Chapitre 8 – Synthèse et discussion générale des résultats.....	272
8.1 Revue critique de la littérature sur le modèle à deux compartiments	276
8.2 Estimation du taux d'émission de contaminants en situation de petits déversements de solvants organiques	279
8.3 Estimation du taux d'émission de contaminants en situation de petits déversements de mélanges de solvants organiques	281
8.4 Portée et contributions du projet de recherche	284
8.5 Limites des travaux et perspectives de recherche	285
Chapitre 9 – Conclusion Générale	290
Références bibliographiques	291

Liste des tableaux

Table 5-1. List of scientific publications that used the Two-Zone model for estimating occupational exposure to solvent vapors.	113
Table 5-2. Types of emission and methods of determination.....	121
Table 5-3. Two-Zone model performance testing using Predicted-to-Measured concentration ratios.	124
Table 5-4. Predicted-to-Measured concentration ratios according to different parameters for controlled studies.....	126
Table 5-S1. List of the tested solvents and number of exposure scenarios in which the solvents were used.	133
Table 5-S2. Constant emission rates or models reported in the scientific publications.	135
Table 5-S3. First order loss rate constants (α) reported in the scientific publications.	137
Table 5-S4. Geometries and dimensions of the Near-fields.	138
Table 5-S5. Volumes of the Near-fields and corresponding tasks.	140
Table 5-S6. Interzonal air flow rates (β) and air speeds (s) reported in the scientific publications.	143
Table 5-S7. General ventilation rates (Q) reported in the scientific publications.	145
Table 5-S8. Two-Zone model performance testing using the Near-field Predicted-to-Measured concentration ratios (controlled studies).	147
Table 5-S9. Two-Zone model performance testing using the Far-field Predicted-to-Measured concentration ratios (controlled studies).	149
Table 5-S10. Two-Zone model performance testing using other approaches.	151
Table 5-S11. Predicted-to-Measured concentration ratios according to different parameters for controlled studies (without the Robbins et al. 2012 study data).	153
Table 6-1. Physico-chemical characteristics of the five solvents used in the study.	191
Table 6-2. Final experimental design.	192
Table 6-3. Overview of the alpha values for the five solvents and for the full experimental database.	193
Table 6-4. Predictive performance metrics using predicted-measured differences.....	194

Table 6-S1. Evaporation rate constant α (min^{-1}) and test conditions (full experimental database, n = 183).	198
Table 6-S2. List of the 24 plausible models showing the different explanatory variables.....	210
Table 6-S3. Internal validation dataset (subset of experimental data from the present study, n = 60).....	212
Table 6-S4. External validation dataset (experimental data from Keil and Nicas (2003), n = 60).	215
Table 6-S5. List of the 24 models and their information criteria values.	219
Table 7-1. Physico-chemical characteristics of the five solvents used in the study.	256
Table 7-2. Solvent mixtures used in the study.....	257
Table 7-3. Alpha values for the five solvents according to the spill volumes.....	258
Table 7-4. Values for the molar fractions, the activity coefficients, and the estimated alphas for each test (exposure scenario).....	259
Table 7-5. Model performance evaluations using predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratios.....	261
Table 7-6. Model performance evaluations using the differences between the predicted and the measured peak times.	263
Table 7-S1. Input parameters used for the IHMOD spill model (also known as the well-mixed room model with exponentially decreasing emission rate).	269
Tableau 8-1. Synthèse des principaux résultats issus des travaux de recherche.	273
Tableau 8-2. Synthèse des valeurs des paramètres d'entrée du modèle à deux compartiments.	277

Liste des figures

Figure 2-1. Schéma conceptuel du modèle à un compartiment.	55
Figure 2-2. Schéma conceptuel du modèle à deux compartiments.	59
Figure 4-1. Interface graphique du logiciel IHMOD présentant les modèles d'évaluation de l'exposition et les approches de modélisation disponibles.....	75
Figure 4-2. Paramètres d'entrée du modèle d'exposition et courbes des concentrations prédites pour l'acétone dans le cadre du déversement d'un mélange aqueux binaire d'acétone (10 %) et d'eau (90 %).	76
Figure 4-3. Interface graphique du calculateur UNIFAC proposé par Choy et Reible (1996) montrant le calcul des coefficients d'activité pour les composants du mélange binaire idéal de toluène (46 %) et de butan-2-one (54 %).	78
Figure 5-1. Concept of the Two-Zone model.....	112
Figure 5-S1. Predicted-to-Measured concentration ratios per group of studies using the overall controlled studies data.	130
Figure 5-S2. Predicted-to-Measured concentration ratios per group of studies using the Near-field controlled studies data.	131
Figure 5-S3. Predicted-to-Measured concentration ratios per group of studies using the Far-field controlled studies data.	132
Figure 6-1. Evaporation data for the five solvents using a spill volume of 1 mL in a watch glass of 12.4 cm diameter.	186
Figure 6-2. Evaporation rate constants α according to vapor pressure, spill volume, spill surface area, and spill surface area-to-spill volume ratio for the five solvents.	187
Figure 6-3. Evaporation rate constants α according to air speed across the liquid pool.	188
Figure 6-4. Evaporation rate constants α for acetone, n-hexane, and MEK according to spill volume and shape of containers.	189
Figure 6-5. Comparison of the predicted and measured alpha values using equations based on regression models 24-24, 8-24, and 16-24 (blue line represents the perfect agreement line)....	190
Figure 6-S1. Residual plots for the full model 16-24 (linear model).	195
Figure 6-S2. Residual plots for the full model 16-24 (log-log model).....	197

Figure 7-1. Process diagram presenting the major steps of the study’s experimental design.251

Figure 7-2. Experimental test chamber viewed from the inside (A) and gas chromatography system showing the GC, the air sampling pump and the ventilation pump (B).252

Figure 7-3. Evaporation data for methanol (MeOH) using a spill volume of 0.5 mL in a petri dish of 10 cm in diameter.253

Figure 7-4. Time-varying concentrations predicted (IHMOD) and measured (GC) for toluene (TOL) and butan-2-one (MEK) in an ideal mixture.254

Figure 7-5. Time-varying concentrations predicted (IHMOD) and measured (GC) for methanol (MeOH), butan-2-one (MEK), propan-2-ol (IPA), and acetone (ACE) for the 12 binary non-ideal aqueous mixtures.255

Figure 7-S1. Concept of the Well-Mixed Room Model (Reinke and Keil 2009).265

Figure 7-S2. IHMOD interface for the Well Mixed Room Model with Exponentially Decreasing Emission Rate.266

Figure 7-S3. Calculation of the activity coefficients for the components of the binary ideal mixture of Toluene (46 %) and Butan-2-one (54 %) using the UNIFAC calculator proposed by Choy and Reible, 1996 (Choy and Reible 1996).267

Figure 7-S4. Calibration curve for Toluene (TOL).268

Liste des sigles et abréviations

% : Pourcent

$\sum_{i=1}^n PE_i$: Sum of all percentages of error from the first value to the n^{th} value

°C : Degré Celcius

α : Constante du taux d'évaporation des contaminants

α_i : Constante du taux d'évaporation d'un composant i du mélange

γ^C : Terme combinatoire pour le calcul des coefficients d'activité

γ^R : Terme résiduel pour le calcul des coefficients d'activité

γ_i : Coefficient d'activité de la substance chimique i dans le mélange

5th : 5^{ème} percentile d'une distribution

10th : 10^{ème} percentile d'une distribution

25th : 25^{ème} percentile d'une distribution

50th : 50^{ème} percentile d'une distribution

75th : 75^{ème} percentile d'une distribution

90th : 90^{ème} percentile d'une distribution

95th : 95^{ème} percentile d'une distribution

ACE : Acetone

ACH : air changes per hour

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienists

ACS : American Chemical Society

AIC : Akaike Information Criterion

AIC_i : Akaike Information Criterion for the i^{th} model

AIC_{min} : Akaike Information Criterion with the minimal value

AIHA : American Industrial Hygiene Association

AIOMFAC : Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients

al. : Alii, locution latine signifiant littéralement « (les) autres »

ART : Advanced REACH Tool

ASTM : American Society for Testing and Materials

atm : Atmosphère

BEI : Biological Exposure Indices

BIC : Bayesian Information Criterion

CAH : Changement d'Air par Heure

C_C : Concentration de contaminant

$C_{C,\text{moy}}$: Concentration moyenne de contaminant

C_{FF} (équilibre) : Concentration de contaminants dans la zone éloignée à la phase d'équilibre

$C_{FF}(t)$: Concentration de contaminants dans la zone éloignée en fonction du temps

$C_{FF}(SS)$: Predicted steady-state concentration for Far-Field

CFD : Computational Fluid Dynamics

cm : Centimètre

cm/s : Centimètre par seconde

cm^{-1} : Par centimètre

C_{max} : Concentration maximale de contaminants

$C_{NF}(\text{équilibre})$: Concentration de contaminants dans la zone rapprochée à la phase d'équilibre

$C_{NF}(t)$: Concentration de contaminants dans la zone rapprochée en fonction du temps

$C_{NF}(SS)$: Predicted steady-state concentration for Near-Field

CNESST : Commission des Normes, de l'Équité, de la Santé et de la Sécurité du Travail

CO : Carbon monoxide

COV : Composés Organiques Volatils

$C_{(pièce, t)}$: Concentration du contaminant dans la pièce en fonction du temps

$C_{(pièce), \text{équilibre}}$: Concentration du contaminant dans la pièce à la phase d'équilibre

Cr : Chrome

CRCHUM : Centre de Recherche du Centre Hospitalier de l'Université de Montréal

CRéSP : Centre de Recherche en Santé Publique

C_{sat} : Concentration de vapeur saturante

$C_{sat,i}$: Concentration de vapeur saturante de la substance chimique i dans le mélange

C_T : Concentration du gaz traceur

C_0 : The contaminant concentration at $t = 0$

DOI : Digital Object Identifier

EASC : Exposure Assessment Strategies Committee

EBM : Evidence-Based Medicine

E_C : Taux d'émission de contaminant

E_T : Taux d'émission du gaz traceur

ex : Exemple

exp : Exponentiel

f : Fonction mathématique

FB : Fractional Bias

FF : Far-Field

FID : Flame Ionization Detector

FSA : Free Surface Area

FTIR : Fourier Transform Infra Red spectroscopy

g : Gramme

g/m^3 : Gramme par mètre cube

g/ml : Gramme par millilitre

g/mol : Gramme par mole

g.mol⁻¹ : Gramme par mole

GC : Gas Chromatography

GSD : Geometric Standard Deviation

h : height

H_i : Constante de la Loi de Henry de la substance chimique *i* dans le mélange

HSELINE : Health and Safety Executive Library and Information Service

i.e. : id est, expression latine signifiant « c'est-à-dire »

IHMOD : Industrial Hygiene MODeling

Inc. : Incorporated

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

IPA : Isopropyl alcohol

IQR : Inter Quartile Range

IRSST : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail

JOEH : Journal of Occupational and Environmental Hygiene

K : Kelvin

kg : Kilogramme

K_T : Coefficient de transfert du gaz traceur

L : Litre

L/min : Litre par minute

ln : Logarithme népérien

$\ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right)$: the remaining contaminant mass to the contaminant initial mass ratio

LN : Lognormal distribution

log : Logarithme

[M] : Measured concentrations

m : Mètre

m² : Mètre carré

m³ : Mètre cube

m/min : Mètre par minute

m/sec : Mètre par seconde

m³/min : Mètre cube par minute

m³/sec⁻¹ : Seconde par mètre cube ou inverse de mètre cube par seconde

m³atmK⁻¹mol⁻¹ : Mètre cube × atmosphere par Kelvin par mole

Max : Maximum

MEK : Methyl Ethyl Ketone

MeOH : Methanol

Min : Minimum

min : Minute

min⁻¹ : Par minute

mg : Milligramme

mg/min : Milligramme par minute

mg/sec : Milligramme par seconde

mg/m³ : Milligramme par mètre cube

mL : Millilitre

ml/min : Millilitre par minute

mmHg : Millimètre de mercure

mmol m⁻² s⁻¹ : Millimole par mètre carré par seconde

mN/m : Millinewton par mètre

MPE : Mean Percentage of Error

msec : Milliseconde

M_t : the remaining contaminant mass according to time

MW : Molecular Weight

M₀ : The contaminant mass at $t = 0$

N : Normal distribution

NA : Not Applicable

NF : Near-Field

NIOSH : National Institute for Occupational Safety and Health

NMSE : Normalized Mean Square Error

NRC : National Research Council

NRTL : Non-Random Two-Liquid

OEL : Occupational Exposure Limit

OSF : Open Science Framework

OSHA : Occupational Safety and Health Administration

[P] : Predicted concentrations

P_{atm} : Pression atmosphérique

[P]/[M] : Predicted-to-Measured concentrations

PE : Percentages of Error

Ph. D : Philosophiæ Doctor

PID : PhotoIonization Detector

ppm : Partie par million

P_{sat} : Pression de vapeur saturante

P_{vapeur} : Pression de vapeur d'une substance chimique

$P_{vapeur,i}$: Pression de vapeur de la substance chimique i dans le mélange

r : Radius

RatioPM : Predicted-to-Measured concentration ratio

REACH : Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals

SA : Spill surface Area

SA/Vol : Spill surface area-to-spill volume ratio

SdPE : Standard deviation of the Percentages of Error

sec : Seconde

SGH : Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques

SMC : Simulation Monte Carlo

ST : Surface Tension

SUMER : SURveillance Médicale des Expositions des salariés aux Risques professionnels

t : Temps écoulé

TCD : Thermal Conductivity Detector

TLV : Threshold Limit Values

TLV-TWA : Threshold Limit Values–Time Weighted Average

T_{max} : Temps requis pour atteindre les concentrations maximales de contaminants

TOL : Toluene

TRA : Targeted Risk Assessment

TSI : Turbocharged Stratified Injection

TWA : Time Weighted Average

TZM : Two-Zone Model

UNIFAC : UNIquac Fonctional group Activity Coefficient

UNQUAC : Universal QUAsiChemical

US-EPA : United States Environmental Protection Agency

V_{FF} : Volume de la zone éloignée

V_{liq} : Volume de liquide

V_{NF} : Volume de la zone rapprochée

Vol : Spill volume

VOL : Volume

V_p : Volume de la pièce

VP : Vapor Pressure

vs. : Versus

WMR : Well-Mixed Room

w/w : Weight by weight

X_{95} : 95^{ème} percentile de la distribution d'une variable X

X_i : Fraction molaire de la substance chimique i dans le mélange

Remerciements

Je voudrais vivement remercier le Professeur Maximilien Debia, qui a dirigé cette thèse. Apprendre sous votre direction et votre supervision a été, pour moi, une réelle opportunité de progression intellectuelle, de découverte d'un champ d'expertise, l'hygiène du travail, qui m'était inconnu, et d'acquisition et de développement des capacités scientifiques nécessaires pour la pratique et la recherche dans le domaine de l'hygiène du travail. Votre disponibilité, votre dévouement pour la recherche scientifique, votre exigence de performance à toutes les étapes de la thèse, et surtout vos encouragements, notamment, dans les moments d'incertitudes, ont rendu possible la concrétisation et la finalisation de ce travail. Merci aussi, Professeur, pour m'avoir mis le pied à l'étrier de l'enseignement universitaire, en m'offrant, plusieurs années plus tôt, l'opportunité de participer aux enseignements universitaires. J'y ai découvert une vocation, désormais bien ancrée, que j'espère accomplir pleinement dans le futur.

Je remercie également le Professeur Jérôme Lavoué, qui a co-dirigé cette thèse, et dont la disponibilité, la pédagogie efficace et constructive, la rigueur scientifique dans la conduite et l'évaluation des travaux de recherche, ainsi que les précieux conseils en statistique et analyse des données, ont été déterminants pour le bon déroulement et l'achèvement heureux de ce travail de thèse. Merci, Professeur, pour cet impact remarquable dans mon parcours académique et professionnel.

Je remercie aussi les autres co-auteurs des articles scientifiques publiés, notamment, le Professeur Stéphane Hallé, Ali Bahloul, Daniel Drolet et Patrick Eddy Ryan pour leurs soutiens scientifiques et/ou techniques dans le cadre de ce projet de recherche de doctorat.

Je voudrais, particulièrement, exprimer ma profonde gratitude à l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) pour avoir supporté financièrement ce projet de recherche et m'avoir accordé une bourse de doctorat afin de soutenir mes études. Mes sincères remerciements vont aussi à l'Institut de recherche en santé publique de l'Université de Montréal (IRSPUM) pour les diverses bourses octroyées durant mon parcours de doctorat.

Je remercie, de tout cœur, toute l'équipe du Département de santé environnementale et santé au travail (DSEST), constituée de personnes remarquables dont la disponibilité, le dynamisme, et le professionnalisme ont permis de créer un écosystème favorable à l'inventivité, au développement et au partage des connaissances scientifiques, et à la mobilisation des énergies nécessaires pour l'atteinte des objectifs académiques ou départementaux fixés. Grâce à cette belle équipe, mes études dans ce département universitaire ont été des plus enrichissantes.

Je remercie Denis Bégin, pour son accueil inoubliable et les précieux conseils qu'il m'a prodigués dès le premier jour de démarrage de cette thèse de doctorat, et aussi, pour son accompagnement scientifique durant une partie de cette aventure exigeante, mais ô combien exaltante. Merci également à Charles Beaudry pour sa contribution importante à ma formation en hygiène du travail et pour ses encouragements tout au long de cette thèse de doctorat.

J'adresse, un merci tout spécial, à la Professeure Nolwenn Noisel, pour sa disponibilité, ses conseils avisés, son soutien permanent durant ces années de thèse, et aussi, pour la confiance renouvelée quant à mon implication, chaque année, dans les programmes d'enseignements universitaires. Merci, Professeure, pour votre contribution significative à l'enrichissement de ma carrière professionnelle.

Mes sincères remerciements, à mes collègues doctorant(e)s et à toute l'équipe du laboratoire d'hygiène du travail, pour leur disponibilité et leur soutien durant mes études et mes travaux de recherche de doctorat.

À ma famille et à mes proches, que puis-je vous dire, si ce n'est MERCI, pour être restés fidèles, compréhensifs, aimables, aimants et encourageants, même à des moments où les défis apparaissaient immenses et que le stress et la tension étaient palpables. Vous êtes la pierre angulaire, sur laquelle, je me suis reposé pour accomplir cette œuvre. Merci pour vos sacrifices et votre soutien inconditionnels.

Chapitre 1 – Introduction Générale

1.1 Mise en contexte

L'utilisation de solvants organiques est très répandue en milieu industriel. Dans les pays occidentaux industrialisés, environ 8 à 15 % des travailleurs sont exposés aux solvants organiques sur les lieux de travail (Arnaudo et al., 2004; Coutrot et al., 2006; Dick, 2006; Schroeder, 2011; Vézina et al., 2011), notamment, à travers la fabrication et/ou l'utilisation des produits tels que les peintures, les adhésifs, les colles, les colorants, les encres d'imprimerie, les agents de dégraissage et de nettoyage ou dans la production de produits agricoles, pharmaceutiques et cosmétiques.

Les risques pour la santé associés à l'exposition aux solvants sont multiples et de gravité variable en fonction de la nature du solvant, de la voie d'exposition, de la quantité ou de la dose d'exposition, de la durée d'exposition, de l'adéquation de la ventilation et/ou de l'équipement de protection individuelle utilisé. Les effets sur la santé dus à l'exposition aux solvants comprennent les irritations oculaires et cutanéomuqueuses, les atteintes hépatiques, rénales, cardio-vasculaires, hématologiques, neurologiques, les effets sur la reproduction et le développement du fœtus et les cancers de divers organes (Gérin, 2002; INRS, 2017).

L'évaluation de l'exposition est une phase importante de l'évaluation des risques. Elle informe les professionnels de la santé au travail (par exemple l'hygiéniste du travail) sur les niveaux des expositions professionnelles, ce qui permet de s'assurer que les travailleurs ne sont pas surexposés aux contaminants chimiques dangereux et d'implémenter les mesures correctives appropriées le cas échéant.

Traditionnellement, l'évaluation de l'exposition professionnelle était fondée sur la mesure des concentrations des substances toxiques présentes dans la zone respiratoire du travailleur ou dans l'environnement de travail (Keil & Murphy, 2006; Nicas, 2003b; Spencer & Plisko, 2007).

Cependant, la mesure des concentrations atmosphériques de contaminants peut être coûteuse en temps et en ressources, et parfois, impossible à mettre en œuvre, notamment, dans le cadre de l'évaluation des scénarios d'exposition passés ou futurs ou dans des situations d'exposition impliquant des substances chimiques pour lesquelles il n'existe pas de méthodes de mesure valides (Bertrand & Vincent, 2010; Drolet et al., 2010; Lennert et al., 1997; Persoons, 2011).

Pour pallier ces limites, des modèles mathématiques de type physico-chimique ont été proposés (Keil et al., 2009; Nicas, 2003b). Ces modèles, basés sur le principe de la conservation de la masse, utilisent des paramètres tels que le taux de génération ou d'émission de contaminant, la pression de vapeur du contaminant, le volume de la pièce, le débit de ventilation de la pièce, etc. pour prédire le comportement des contaminants dans l'air de la pièce de travail (Burton, 2004; Elliott, 2008; Keil, 2000b; Nicas, 2003b).

Plusieurs modèles physico-chimiques sont disponibles en fonction des hypothèses sous-jacentes à la nature de l'émission (émission constante ou variable dans le temps) et à la dispersion des contaminants (modèle à un compartiment avec air uniformément mélangé (Well-Mixed Room model), modèle à deux compartiments avec air uniformément mélangé dans les deux compartiments (Two-Zone model), modèles de diffusion turbulente (Diffusion models), ou modèles plus complexes basés sur la mécanique des fluides numérique (Computational Fluid Dynamics (CFD)) (Keil et al., 2009).

Les modèles physico-chimiques offrent l'avantage d'être rapides, flexibles, moins coûteux, et sont capables d'estimer les niveaux d'exposition dans diverses conditions environnementales (Arnold et al., 2017a, 2017b; Drolet et al., 2010).

Toutefois, les estimations issues de ces modèles peuvent, dans certains cas, être biaisées et ne pas refléter exactement les concentrations réelles des contaminants en raison, notamment, des incertitudes associées à l'estimation des paramètres d'entrée des modèles (Keil, 2000b; Nicas & Neuhaus, 2008; Nicas et al., 2006; Persoons et al., 2012; Spencer & Plisko, 2007; Waters et al., 2015).

Une bonne caractérisation des paramètres d'entrée des modèles, notamment, du taux de génération ou d'émission des contaminants, est cruciale pour la qualité des estimations fournies par les modèles physico-chimiques (Jayjock, Logan, et al., 2011a; Persoons et al., 2011, 2012). Ceci fait l'objet du présent projet de recherche.

1.2 Organisation de la thèse

Cette thèse porte sur l'amélioration des modèles physico-chimiques utilisés en hygiène de travail pour estimer les expositions professionnelles aux vapeurs de solvants, à travers l'amélioration de l'estimation des taux de génération ou d'émission des contaminants. Elle est organisée autour de la présentation de trois manuscrits d'articles scientifiques dont les résultats soulignent les principales contributions au domaine de l'évaluation des expositions professionnelles en hygiène du travail. Le chapitre 1 présente le contexte général qui justifie la réalisation de ce travail et la description des étapes qui sous-tendent l'organisation de la thèse. Le chapitre 2 fait le point de l'état actuel des connaissances sur le sujet à travers une revue de la littérature portant sur l'utilisation des solvants organiques en milieu professionnel, les

caractéristiques des expositions associées et l'utilisation de la modélisation mathématique de type physico-chimique en tant qu'approche d'intérêt pour évaluer les expositions professionnelles aux solvants. Le chapitre 3 énonce les objectifs généraux et spécifiques de la thèse et le chapitre 4 décrit les méthodes utilisées tout au long de cette thèse pour répondre aux objectifs de recherche. Le chapitre 5 est consacré au premier article de cette thèse, publié dans le journal de l'American Industrial Hygiene association (AIHA) intitulé Journal of Occupational and Environmental Hygiene (JOEH). L'article présente une revue critique de la littérature scientifique disponible sur le modèle à deux compartiments, un des modèles physico-chimiques les plus utilisés en hygiène du travail pour estimer les expositions professionnelles aux vapeurs de solvants. Le chapitre 6 présente le deuxième article scientifique, publié dans le Journal of Occupational and Environmental Hygiene (JOEH), portant sur l'amélioration de l'estimation du taux d'émission des contaminants en situations de petits déversements de solvants organiques purs. Le chapitre 7 présente le troisième article scientifique, publié dans le Journal of Occupational and Environmental Hygiene (JOEH), proposant des améliorations dans le processus d'estimation du taux d'émission de contaminants et dans la modélisation des concentrations atmosphériques de contaminants résultant de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques. Le chapitre 8 présente la discussion générale des résultats de recherche et le chapitre 9 présente la conclusion générale de la thèse.

Chapitre 2 – État des connaissances

2.1 Exposition professionnelle aux solvants organiques

2.1.1 Utilisation des solvants organiques

À l'échelle mondiale, les fabricants de produits chimiques produisent chaque année vingt millions de tonnes de solvants organiques, dont le quart provient de la production européenne (Bégin et al., 2020; Clark et al., 2015). En France, fin 2004, la consommation globale de solvants était de 550 000 tonnes réparties entre les solvants oxygénés (52 %), les solvants hydrocarbonés (41 %), les solvants halogénés (5 %), et les autres solvants (2 %) (Lafon et al., 2006). De 1995 à 1999, aux États-Unis et au Canada, la consommation annuelle de 12 solvants organiques d'utilisation fréquente (xylènes, toluène, éthanol, isopropanol, acétone, dichlorométhane, 2-butanone, perchloroéthylène, n-hexane, n-butanol, trichloréthylène, méthylisobutylcétone) variait entre 2,2 kilotonnes et 404 kilotonnes en fonction du solvant (Bégin & Gérin, 2002).

Les solvants organiques sont fréquemment utilisés en tant qu'agents dégraissants, adjuvants, purifiants, diluants et décapants pour peinture, intermédiaires dans la synthèse d'autres composés chimiques, agents de nettoyage à sec, extracteurs, et agents de revêtements industriels. De nombreux solvants organiques sont impliqués dans des applications de l'industrie chimique telles que la production de cires, de peintures, de vernis, de laques, d'encres, de colorants, de plastiques, de pesticides, d'adhésifs, de cirage à chaussures, de nettoyants pour sols, de textiles synthétiques, d'articles en caoutchouc, de produits pharmaceutiques, de produits cosmétiques tels que les parfums, de produits agricoles, et de nombreux autres produits d'utilisation quotidienne (Bruckner et al., 2013; Dahlstrom & Snawderand, 2014; NIOSH, 1987).

L'utilisation de solvants organiques purs (solvants à un composant) en milieu professionnel est très rare (Bruckner et al., 2013). En général, les solvants industriels sont des mélanges commerciaux de plusieurs composés chimiques (ex : Stoddard®, Varsol®, Mineral spirit®, White spirit®), ou des mélanges de solvants délibérément réalisés sur les sites de travail en fonction des procédés industriels (Bishop et al., 1982; NIOSH, 1987; Parrish, 1983; WHO, 1985). Il existe de nombreuses formulations de mélanges dont certaines peuvent contenir des centaines de substances chimiques (Bruckner et al., 2013).

2.1.2 Portrait des expositions professionnelles aux solvants

Selon OSHA (Occupational Safety and Health Administration), en 2006, environ 10 millions de personnes étaient potentiellement exposées aux solvants organiques en milieu de travail (Bruckner et al., 2013). En France, l'enquête SUMER (Surveillance Médicale des Expositions des salariés aux Risques professionnels) réalisée en 2003 indiquait que 15% des salariés déclaraient être exposés à au moins un solvant (Arnaudo et al., 2004; Coutrot et al., 2006; Lafon et al., 2006; Schroeder, 2011). Au Québec (Canada), environ 312 000 travailleurs (8,8 %) se déclaraient exposés en 2011 à des vapeurs de solvants à l'occasion de leur emploi principal, soit 11,2 % des hommes et 6,0 % des femmes (Vézina et al., 2011).

Les activités professionnelles susceptibles d'exposer les travailleurs aux solvants organiques sont nombreuses, impliquant des tâches telles que le nettoyage de vernis à ongles dans un salon de manucure (Arnold et al., 2017b), les opérations de décantations et d'extractions dans un laboratoire hospitalo-universitaire de pathologie humaine (Persoons et al., 2011, 2012), le nettoyage de vêtements dans des centres commerciaux de lavage à sec (von Grote et al., 2006), le remplissage de réservoirs de stockage d'essence pouvant contenir un millier de gallons d'essence

(Nicas, 2003b), ou des opérations plus complexes consistant, par exemple, à fabriquer, dans une fonderie de fer, des moules à base de sable en utilisant une résine phénolique (Arnold et al., 2017b).

L'intensité de l'exposition varie en fonction de la profession ou de la tâche réalisée par le travailleur. Selon Dick (2006), des niveaux d'exposition élevés sont associés aux activités professionnelles telles que le nettoyage à sec, la sérigraphie, l'impression par héliogravure ou rotogravure, la peinture industrielle, la fabrication de plastique renforcé de verre, la pose de carrelage. Pour les activités comme la peinture domestique, la réparation mécanique, les procédés d'assemblage nécessitant l'utilisation de solvants, la fabrication de peinture, le dégraissage industriel, les niveaux d'exposition sont modérés. Pour les professions de pompiste de station d'essence ou de pétrole, de menuisier/charpentier, d'opérateur de procédés chimiques, de technicien de laboratoire, de nettoyeur utilisant des produits à base de cirages, l'intensité d'exposition est faible (Dick, 2006).

2.2 Évaluation de l'exposition professionnelle aux vapeurs de solvants

L'évaluation de l'exposition est une composante fondamentale de la démarche de prévention (INRS, 2017), et par ce fait, une tâche importante pour les hygiénistes du travail dont le rôle essentiel est d'anticiper, identifier, évaluer et maîtriser les risques professionnels pouvant nuire à la santé et au bien-être des travailleurs.

Selon le National Research Council (NRC), l'évaluation de l'exposition est le processus qui consiste à mesurer ou estimer l'intensité, la fréquence et la durée des expositions humaines à un contaminant réel ou supposé présent dans l'environnement (NRC, 1983). Dans sa forme la plus complète, l'évaluation de l'exposition décrit, non seulement, l'ampleur, la durée, la périodicité et la voie d'exposition, mais aussi la taille, la nature et les classes des populations exposées, ainsi que

les incertitudes associées à l'estimation de chacun de ces paramètres (NRC, 1983). Elle occupe une place prépondérante dans le processus d'évaluation de risque en ce qu'elle fournit des données objectives ou estimées sur les niveaux d'exposition qui sont comparés aux valeurs de référence à des fins de caractérisation du risque et de mise en œuvre éventuelle de mesures correctives.

Selon l'objectif de l'évaluation de l'exposition et le niveau de certitude souhaité, des approches basées sur la mesure des expositions et celles ne nécessitant pas la mesure directe des expositions ont été développées afin d'évaluer l'exposition des travailleurs aux substances chimiques (Drolet et al., 2010).

L'échantillonnage quantitatif de l'air est la méthode de référence pour évaluer les expositions professionnelles aux contaminants en suspension dans l'air (Keil & Murphy, 2006; Nicas, 2003b). Elle consiste à mesurer la concentration de substances chimiques potentiellement toxiques présentes dans l'air de la zone respiratoire d'un travailleur, à l'aide d'un instrument à lecture directe (ex : détecteurs à photoionisation (PID), dispositifs colorimétriques), ou à prélever l'air contaminé sur des supports (ex : tubes adsorbants, dosimètres passifs) qui sont analysés dans un laboratoire pour déterminer la concentration de contaminants dans l'air (Elliott, 2008; Huey, 1996).

Cependant, dans de nombreuses situations, la mesure des concentrations atmosphériques de contaminants n'est pas toujours possible à réaliser en raison des coûts parfois élevés en ressources humaines, financières, matérielles et en temps. De plus, cette approche est irréalisable dans le cadre de l'évaluation des expositions passées ou futures ou en cas d'absence de méthodes/protocoles de mesure valides pour certaines substances chimiques.

Pour remédier à ces limites, des approches sans prise de mesures ont été proposées pour estimer les niveaux d'exposition aux contaminants chimiques présents dans l'air des milieux de travail. Il s'agit notamment des approches basées sur la gestion graduée des risques (ou « control banding » en anglais) (Money, 2003) et de celles basées sur la modélisation mathématique de l'exposition (Keil et al., 2009).

La gestion graduée des risques permet d'évaluer objectivement le risque chimique et de déterminer les moyens de maîtrise ou de prévention du risque sans recourir à des mesures d'exposition. Elle se déploie en trois étapes principales : la classification des substances selon leur danger, l'estimation de l'exposition et du risque associé, la sélection de l'approche de maîtrise et/ou de prévention du risque (Drolet et al., 2010; Money, 2003; Zalk & Nelson, 2008). La classification des substances selon leur danger tient compte des propriétés physico-chimiques des substances (ex : volatilité, capacité de passage transcutané, etc.), des données toxicologiques des substances (ex : toxicité aiguë, sub-chronique, chronique) et des données fournies par les fiches de sécurité des produits (ex : données du système général harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques (SGH) (Québec), phrases de risque R (Europe), valeurs d'exposition admissibles, etc.) (Drolet et al., 2010). L'estimation de l'exposition du travailleur consiste à intégrer les informations concernant la quantité de substance utilisée (en poids, en volume ou en rapport de consommation) et la fréquence d'utilisation (jour, semaine, mois ou année) pour déterminer la classe d'exposition potentielle à laquelle appartient la substance. L'estimation du niveau du risque est alors réalisée en combinant les informations fournies par les données physico-chimiques (ex : volatilité, capacité d'empoussièrement), la classe de danger, et la classe d'exposition potentielle. Les moyens de maîtrise et de prévention sont déterminés en fonction du niveau de risque évalué (Drolet et al., 2010).

La modélisation mathématique de l'exposition permet d'exprimer l'exposition en fonction de différents paramètres appelés déterminants de l'exposition. Il existe plusieurs approches de modélisation de l'exposition professionnelle parmi lesquelles celles basées sur l'utilisation des modèles physico-chimiques. Ces modèles sont étudiés en détail dans la section suivante.

2.3 Modélisation physico-chimique de l'exposition professionnelle aux solvants

Les modèles physico-chimiques encore appelés modèles physiques mécanistiques sont basés sur le principe selon lequel un contaminant est généré dans l'air d'une pièce, puis est dispersé dans l'environnement de la pièce par les mouvements d'air, avant d'être évacué hors de la pièce par divers mécanismes d'élimination dont la ventilation générale (Drolet et al., 2010; Keil, 2009a). Ces modèles utilisent des paramètres tels que le taux de génération du contaminant, le volume de la pièce, le débit de ventilation générale de la pièce et autres paramètres d'intérêt, pour décrire le système physico-chimique qui produit l'exposition, prédire le comportement des contaminants dans l'air et estimer la concentration de contaminants à laquelle est exposé le travailleur (Elliott, 2008; Keil, 2000b). De façon générale, la conception des modèles physico-chimiques repose sur une combinaison de deux types de modèles : les modèles d'émission de contaminants qui permettent d'estimer la quantité de contaminants émise dans l'air et les modèles de dispersion de contaminants qui prédisent le mode de transport et de dissémination des contaminants dans l'air (Keil & Miller, 2020).

2.3.1 Modèles d'émission de contaminants

Plusieurs modèles d'émission ont été développés pour estimer les taux d'émission de contaminants. Le principe fondamental sur lequel se base ces modèles est celui de la conservation de la masse. Les principaux modèles d'émission de contaminants sont présentés ci-dessous (Drolet et al., 2010; Keil, 2009b) :

2.3.1.1 Facteurs d'émission

Les facteurs d'émission estiment les taux d'émission de contaminants en fonction des caractéristiques du procédé. Ainsi, lorsqu'au cours du procédé de fabrication d'un produit, des informations sont disponibles sur la quantité de contaminants émise par produit et sur le nombre de produits fabriqués par unité de temps, il est possible de déterminer le taux d'émission du procédé en multipliant les deux paramètres (Keil, 2009b).

US-EPA a défini des facteurs d'émission pour estimer les taux d'émission de contaminants dans plusieurs activités professionnelles. Un exemple de scénario d'application de facteur d'émission proposé par US-EPA concerne l'estimation du taux d'émission de monoxyde de carbone (CO) provenant de la combustion d'huile distillée à partir d'une chaudière industrielle qui brûle 90 000 litres d'huile distillée par jour. Selon US-EPA, le facteur d'émission de CO pour les chaudières industrielles brûlant du mazout distillé est de 0,6 kg de CO par 1000 litres de mazout brûlé. Le taux d'émission de CO est alors calculé en multipliant le facteur d'émission de CO (0,6 kg/1000 litres) par la quantité de pétrole distillé brûlé par jour (90 000 litres/jour), ce qui équivaut à 54 kg de CO/jour (US-EPA, 1995).

Des facteurs d'émission ont été également développés pour diverses sources de contaminants spécifiques en milieu de travail (Conroy, Lindsay, et al., 1995; Franke & Wadden,

1987; Keil, 1998; Keil et al., 2001; Scheff et al., 1992; Wadden et al., 1994; Wadden et al., 1991; Wadden et al., 1989; Wadden, Scheff, Franke, Conroy, & Keil, 1995). Ces facteurs d'émission décrivent, par exemple, les émissions en termes de milligrammes (mg) de chrome (Cr) par bac de pièces galvanisées (Wadden et al., 1991), de grammes (g) de trichloroéthylène par panier de pièces dégraissées (Wadden et al., 1989), de grammes (g) de Fréon® par mètre carré de pièces dégraissées (Scheff et al., 1992), de grammes (g) d'éthanol par lot de bonbons glacés (Wadden et al., 1994), de grammes (g) de composés organiques volatils (COV) par nettoyage de presse à imprimer (Wadden, Scheff, Franke, Conroy, & Keil, 1995) et de milligrammes (mg) de formaldéhyde par minute par table de dissection (Keil et al., 2001).

2.3.1.2 Approche basée sur la modélisation du bilan massique

Cette approche consiste à mesurer les concentrations de contaminants dans l'air ainsi que les conditions de ventilation, puis à combiner ces données dans un modèle de dispersion classique (par exemple un modèle à un compartiment). Le taux d'émission des contaminants est alors calculé à rebours par ajustement du modèle sur les données mesurées (Lacey et al., 2006). Cette méthodologie a été utilisée pour estimer des taux d'émission de contaminants dans plusieurs études (Arnold et al., 2020; Conroy, Wadden, et al., 1995; Franke & Wadden, 1987; Keil et al., 2001; Lacey et al., 2006; Raisanen et al., 2001; Selway et al., 1980; Wadden, Scheff, Franke, Conroy, Javor, et al., 1995).

2.3.1.3 Modèle de pression de vapeur saturante dans une pièce étanche sans ventilation

La pression de vapeur saturante d'une substance pure liquide ou solide est la pression à laquelle la phase gazeuse est en équilibre avec la phase liquide ou solide. Dans ces conditions, la

concentration de vapeur saturante du contaminant peut être calculée, à l'aide du modèle de pression de vapeur saturante, selon l'équation 1 (Bertrand & Vincent, 2010) :

$$C_{sat} (ppm) = \frac{P_{sat}}{P_{atm}} \times 10^6 \quad (1)$$

Avec : C_{sat} = Concentration de vapeur saturante de la substance (ppm), P_{sat} = Pression de vapeur saturante de la substance (mmHg), P_{atm} = Pression atmosphérique (mmHg).

Ce modèle suppose que : i) le liquide peut s'évaporer pendant une longue période de temps et qu'il y a suffisamment de liquide pour permettre à toute la pièce d'atteindre une concentration d'équilibre, ii) la pièce est totalement fermée et sans système de ventilation ou d'extraction des contaminants hors de la pièce, iii) il n'y a pas de perte de contaminants par les mécanismes d'adsorption des contaminants aux surfaces et/ou d'absorption des contaminants par transformations chimiques (Drolet et al., 2010; Elliott, 2008; Persoons, 2011). Les concentrations ainsi calculées représentent le « pire scénario ». Elles surestiment les concentrations réelles dans un facteur 10 à 10 000 (Drolet et al., 2010).

Le modèle de pression de vapeur saturante est utilisé pour estimer les concentrations de contaminants dans l'air des contenants ou endroits fermés et pour les scénarios d'exposition impliquant une évaporation incomplète du liquide.

2.3.1.4 Modèle d'évaporation totale dans une pièce étanche sans ventilation

Ce modèle est indiqué dans le cadre des scénarios d'exposition impliquant une évaporation complète du liquide avec une dispersion uniforme de la vapeur dans la pièce. La concentration de contaminants dans la pièce peut être calculée en utilisant l'équation 2 (Drolet et al., 2010) :

$$C (ppm) = \frac{V_{liq} \times D \times R \times T}{M \times P_{atm} \times V_p} \times 10^6 \quad (2)$$

Avec : C = Concentration du contaminant (ppm), V_{liq} = Volume de liquide évaporé (m^3), D = Densité du liquide (g/m^3), R = Constante des gaz parfaits ($\text{m}^3\text{atmK}^{-1}\text{mol}^{-1}$), T = Température (K), M = Masse moléculaire du contaminant (g/mol), P_{atm} = Pression atmosphérique (atm), V_p = Volume de la pièce (m^3).

L'utilisation de ce modèle, conjointement avec celui de la pression de vapeur saturante, peut s'avérer utile dans le processus de diagnostic du pire scénario.

2.3.1.5 Taux d'évaporation des sources à surfaces ouvertes

De nombreux modèles ont été proposés pour estimer les taux d'évaporation (émission) de contaminants à partir des sources d'émission ouvertes à l'air libre (Arnold & Engel, 2001; Fehrenbacher & Hummel, 1996; Gray, 1974; Guo et al., 2008; Hummel et al., 1996; Jayjock, 1994; Lennert et al., 1997; Mackay & Matsugu, 1973; Reinke & Brosseau, 1997). Ces modèles intègrent, pour la plupart, les caractéristiques physico-chimiques de la substance (pression de vapeur, poids moléculaire, viscosité, coefficient de diffusion moléculaire, etc.) ainsi que les paramètres physiques en lien avec l'environnement ou le procédé (vitesse d'air, pression atmosphérique, température, surface du liquide, etc.). Des études d'évaluation de la performance de prédiction de certains de ces modèles sont accessibles dans diverses publications scientifiques (Bubbico & Mazzarotta, 2016; Lennert et al., 1997). Ces modèles sont particulièrement indiqués pour estimer l'exposition dans les situations d'évaporation stable (Persoons, 2011).

2.3.1.6 Méthodes par gaz traceur

Cette méthode consiste à générer un gaz traceur à un taux d'émission constant connu (E_T), à proximité d'une source d'émission d'un contaminant, puis à mesurer simultanément les concentrations du gaz traceur (C_T) et celles du contaminant (C_C) à un même point de la pièce. En

supposant que les schémas de dispersion pour le gaz traceur et le contaminant sont similaires, et en considérant le coefficient de transfert du gaz traceur (K_T), le taux d'émission du contaminant (E_C) peut être déduit du comportement du gaz traceur en utilisant l'équation 3 (Bémer et al., 1999; Bémer et al., 2002; Lecler et al., 2007) :

$$E_C = \frac{C_{C.moy}}{K_T} = \frac{C_{C.moy}}{C_T} \times E_T \quad (3)$$

Avec : E_C = Taux d'émission du contaminant (mg/sec), $C_{C.moy}$ = Concentration moyenne du contaminant (mg/m³), K_T = Coefficient de transfert du gaz traceur (m³/sec⁻¹), C_T = Concentration du gaz traceur (mg/m³), E_T = Taux d'émission du gaz traceur (mg/sec).

La méthode par gaz traceur est plus souvent utilisée en hygiène industrielle pour déterminer les taux d'échange d'air ou pour évaluer l'efficacité des systèmes de ventilation locale (Batterman et al., 2006; Gaffney et al., 2008; Hofstetter et al., 2013; Keil & Murphy, 2006; Nicas & Neuhaus, 2008; Persoons et al., 2011; Robbins et al., 2012; Shaw, 1993). Elle est peu utilisée pour évaluer ou caractériser les sources d'émission de contaminants (Bémer et al., 1999; Bémer et al., 2002).

2.3.1.7 Modèles d'émission variable dans le temps

Tous les modèles d'émission ci-dessus décrits, supposent que l'émission est un phénomène constant dans le temps. Mais dans la réalité, les taux d'émission de contaminants peuvent varier considérablement du fait : i) de la variabilité des conditions environnementales (température ambiante, pression atmosphérique, humidité relative, mouvements d'air au-dessus de la source d'émission, etc.); ii) des changements dans les procédés ou dans les mécanismes des émissions; iii) des modifications dans l'environnement de travail (débit de ventilation générale, nombre et position des travailleurs vis-à-vis de la source d'émission) (Keil & Murphy, 2006; Nicas, 2003b; Spencer & Plisko, 2007). Pour répondre à cette problématique, des fonctions d'émissions variables

dans le temps ont été proposées, soit pour prédire la diminution du taux d'émission de contaminants dans des scénarios de petits déversements accidentels de liquides volatils (fonctions d'émissions à décroissance exponentielle) (Arnold et al., 2020; Jayjock, Logan, et al., 2011a, 2011b; Keil & Nicas, 2003; LeBlanc et al., 2018; Nicas, 2016; Nicas & Neuhaus, 2008; Nicas et al., 2006) ou pour décrire des émissions instables (fonctions d'émissions sinusoïdales) (Nicas & Armstrong, 2003) ou encore pour caractériser des émissions intermittentes ou cycliques (fonctions d'émissions pulsées ou « par bouffées ») (Persoons et al., 2011, 2012).

2.3.1.8 Modèles d'émission pour les mélanges de solvants

Les taux d'émission de contaminants provenant des mélanges de substances chimiques volatiles peuvent être estimés à l'aide de trois approches basées sur la pression de vapeur des substances composant les mélanges : la Loi de Raoult (conditions idéales), la Loi de Raoult modifiée (conditions non idéales) et la Loi de Henry (mélanges aqueux ou mélanges avec dilution infinie) (Popendorf, 2006, 2019).

La Loi de Raoult est utilisée dans le cadre des mélanges dits idéaux, c'est-à-dire, des mélanges composés de substances chimiques structurellement similaires et dans lesquels les interactions moléculaires sont faibles (Popendorf, 2006, 2019). Selon la Loi de Raoult, la pression de vapeur partielle d'une substance chimique i d'un mélange ($P_{vapeur,i}$) est fonction de sa fraction molaire (X_i) et de la pression de vapeur de la forme pure de la substance chimique i (P_{vapeur}). La pression de vapeur partielle et la concentration de vapeur saturante de chaque substance chimique constituant le mélange peuvent être calculées selon les équations 4 et 5 (Popendorf, 2006, 2019) :

$$P_{vapeur,i} = X_i \times P_{vapeur} \quad (4)$$

$$C_{sat,i} (ppm) = \frac{X_i \times P_{vapeur} (mmHg) \times 10^6}{760 mmHg} \quad (5)$$

Avec : $P_{vapeur,i}$ = Pression de vapeur de la substance chimique i dans le mélange; X_i = Fraction molaire de la substance chimique i dans le mélange; P_{vapeur} = Pression de vapeur de la substance chimique i à l'état pur, $C_{sat,i}$ = Concentration de vapeur saturante de la substance chimique i dans le mélange.

Quant à la Loi de Raoult modifiée, elle est indiquée pour les mélanges non-idéaux c'est-à-dire les mélanges composés de substances chimiques structurellement différents, présentant de fortes interactions moléculaires, et dont les comportements dévient par rapport à l'idéalité en raison des coefficients d'activité des substances chimiques impliquées. Dans ce contexte, il est nécessaire de corriger ou d'ajuster la Loi de Raoult par les coefficients d'activité (γ_i) des composants des mélanges. La pression de vapeur partielle et la concentration de vapeur saturante de chaque substance constituant le mélange non-idéal peuvent être calculées selon les équations 6 et 7 (Popendorf, 2006, 2019) :

$$P_{vapeur,i} = \gamma_i \times X_i \times P_{vapeur} \quad (6)$$

$$C_{sat,i} (ppm) = \frac{\gamma_i \times X_i \times P_{vapeur} (mmHg) \times 10^6}{760 mmHg} \quad (7)$$

Avec : $P_{vapeur,i}$ = Pression de vapeur de la substance chimique i dans le mélange; γ_i = Coefficient d'activité de la substance chimique i dans le mélange; X_i = Fraction molaire de la substance chimique i dans le mélange; P_{vapeur} = Pression de vapeur de la substance chimique i à l'état pur, $C_{sat,i}$ = Concentration de vapeur saturante de la substance chimique i dans le mélange.

Il faut noter que le coefficient d'activité est fonction des propriétés physico-chimiques, des concentrations et des interactions qui existent entre les différentes substances constituant le mélange. Son utilisation permet de corriger les erreurs significatives qui pourraient se produire

lorsque l'on prédit l'exposition aux mélanges non-idéaux par la Loi de Raoult (Bishop et al., 1982). Il varie de 1 (mélange idéal) à des valeurs extrêmement élevées (en cas de dilution infinie) (Bishop et al., 1982; Popendorf, 2006, 2019). Les valeurs du coefficient d'activité peuvent être déterminées à partir de tableaux publiés (Grain, 1990; Popendorf, 2006, 2019) ou en utilisant différents outils d'estimation (Tischer & Roitzsch, 2022) dont le plus courant est le modèle UNIFAC (UNIQuac Functional group Activity Coefficient) (Fredenslund et al., 1975; Guo, 2002; Tischer & Roitzsch, 2022).

La Loi de Henry est applicable seulement pour les mélanges dilués. Elle indique que la pression de vapeur partielle d'une substance chimique i du mélange ($P_{vapeur,i}$) est proportionnelle à sa fraction molaire (X_i) via un seul coefficient empirique appelé « constante de la Loi de Henry » ou « coefficient de la Loi de Henry » généralement représenté par le symbole H , selon l'équation 8 (Popendorf, 2006, 2019) :

$$P_{vapeur,i} = H_i \times X_i \quad (8)$$

Avec : $P_{vapeur,i}$ = Pression de vapeur de la substance chimique i dans le mélange; H_i = Constante de la Loi de Henry de la substance chimique i dans le mélange; X_i = Fraction molaire de la substance chimique i dans le mélange.

De nombreuses valeurs pour la constante de la Loi de Henry sont disponibles dans la littérature (Popendorf, 2006, 2019).

Ces trois approches ont été utilisées pour estimer des taux d'émission de contaminants pour des mélanges de solvants dans plusieurs études : la Loi de Raoult (Nicas, 2003b), la Loi de Raoult modifiée par les coefficients d'activité des substances (Nielsen & Olsen, 1995; Okamoto et al., 2010; Smith, 2001; Tischer & Roitzsch, 2022) et la Loi de Henry (Earnest & Corsi, 2013). Pour

d'autres scénarios d'exposition aux mélanges de solvants, les taux d'émission des contaminants ont été estimés, soit en calculant les quantités totales des substances émises par unité de temps, dans le cadre d'émissions supposées constantes (Hofstetter et al., 2013; Robbins et al., 2012), soit en estimant les constantes des taux d'évaporation de contaminants alphas et les masses initiales de substances disponibles pour l'évaporation, dans le cadre d'émissions à décroissance exponentielle (Arnold et al., 2020; LeBlanc et al., 2018; Nicas, 2016; Nicas & Neuhaus, 2008; Nicas et al., 2006).

2.3.2 Modèles de dispersion de contaminants

Différents modèles de dispersion sont disponibles : le modèle de ventilation nulle ou « zéro ventilation », le modèle à un compartiment, le modèle à deux compartiments, les modèles de diffusion turbulente et les modèles basés sur la mécanique des fluides numérique.

2.3.2.1 Modèle de ventilation nulle ou « zéro ventilation »

Le modèle de ventilation nulle permet de prédire la concentration de contaminants dans un environnement de travail, dans lequel, toute la masse d'un produit chimique disponible pour évaporation, est supposée être instantanément libérée et dispersée de façon homogène dans l'air, en l'absence de toute ventilation de la pièce. La concentration de contaminants prédite est calculée selon l'équation 9 (Keil & Murphy, 2006) :

$$\text{Concentration} = \frac{\text{Masse disponible pour évaporation}}{\text{Volume de la pièce}} \quad (9)$$

La masse de contaminants évaporée est exprimée en milligrammes (mg), le volume de la pièce (V) est en mètres cubes (m³) et la concentration de contaminants est en milligrammes par mètres cube (mg/m³).

Le modèle de ventilation nulle surestime généralement les expositions, en particulier, dans les pièces ventilées.

2.3.2.2 Modèle à un compartiment

Dans ce modèle, encore appelé « modèle de pièce avec air uniformément mélangé » ou « Well-Mixed Room/Box Model » (Reinke & Keil, 2009), la pièce de travail est considérée comme une grande boîte de volume (V), dans laquelle une source d'émission libère des contaminants dans l'air à un taux (G). Cette boîte est dotée d'un système de ventilation dont le débit d'air entrant et sortant (Q) permet d'éliminer les contaminants hors de la pièce. Ce modèle suppose un mélange instantané uniforme des contaminants avec l'air de la pièce, ce qui implique que les concentrations de contaminants sont à tout point identiques dans l'environnement de travail (Drolet et al., 2010; Reinke & Keil, 2009).

Le concept du modèle est présenté dans la Figure 2-1.

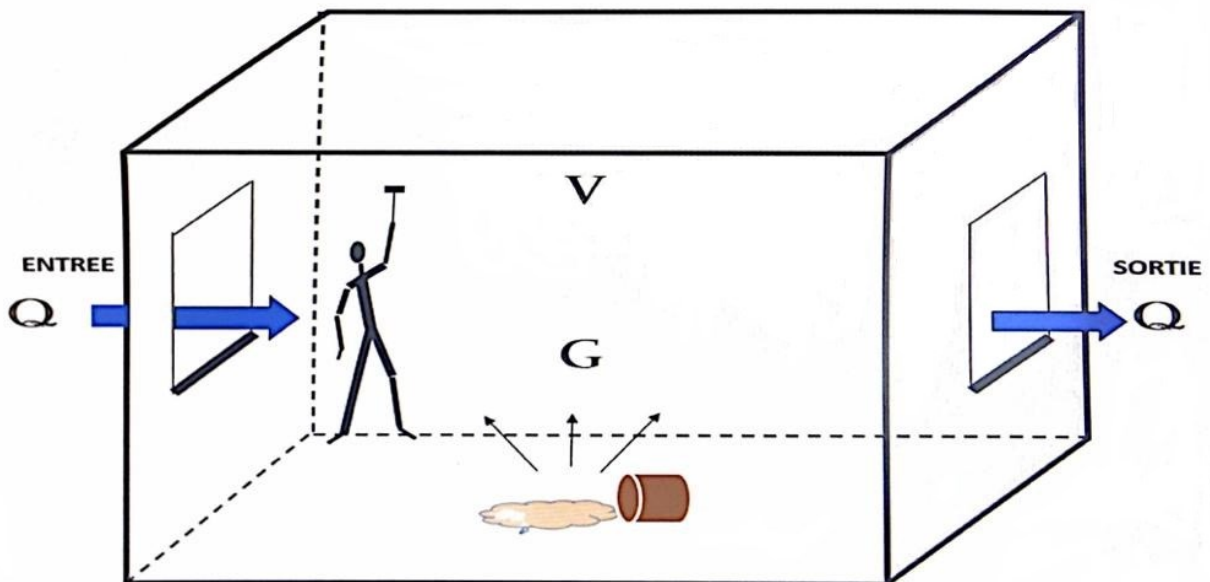


Figure 2-1. Schéma conceptuel du modèle à un compartiment.

Les principaux paramètres d'entrée de ce modèle sont : le taux de génération du contaminant G (mg/min), le débit de ventilation de la pièce Q (m³/min), le volume de la pièce V (m³) et le temps écoulé t (min).

L'évolution des concentrations en fonction du temps jusqu'à l'équilibre est modélisée par l'équation 10 (Drolet et al., 2010; Reinke & Keil, 2009) :

$$C_{(pièce,t)} = \frac{G}{Q} \times \left(1 - e^{-\frac{Q(t-t_0)}{V}} \right) \quad (10)$$

Avec : $C_{(pièce, t)}$ = Concentration du contaminant en fonction du temps (mg/m³), G = Taux de génération du contaminant (mg/min), Q = Débit de ventilation de la pièce (m³/min), t = Temps écoulé (min), t_0 = Temps au début de l'émission (min), V = Volume de la pièce (m³).

À la phase d'équilibre, les concentrations de contaminants dans l'air peuvent être calculées en utilisant l'équation 11 (Reinke & Keil, 2009) :

$$C_{(pièce),équilibre} = \frac{G}{Q} \quad (11)$$

Dans son fonctionnement de base, le modèle suppose un taux d'émission constant et une homogénéité des concentrations dans l'air de la pièce de travail. Mais en situations réelles de travail, les taux d'émission sont rarement constants et le mélange des contaminants dans l'air est souvent hétérogène. Pour résoudre ces problématiques, des approches de raffinement du modèle ont été proposées, par exemple, en substituant le taux d'émission supposé constant par des taux d'émission variables dans le temps (ex : émission à décroissance exponentielle, émission intermittente ou cyclique, etc.) et/ou en utilisant un facteur de correction (appelé facteur de mélange) pour prendre en compte la déviation par rapport à l'homogénéité supposée des concentrations dans l'air (Drolet et al., 2010; Reinke & Keil, 2009). Il importe de noter que, les

critères de sélection des valeurs attribuables au facteur de mélange, de même que, l'incertitude et/ou la variabilité associées à ce facteur ne sont pas bien établis (Keil, 2000b). De plus, les facteurs de mélange ne peuvent être ni prédits avec précision ni généralisés et leur application défie les principes de la conservation de la masse. Pour ces raisons, certains experts déconseillent leur utilisation (Bruzzi, 2007; Heinsohn, 1991; Reinke & Keil, 2009). Des ajustements sont aussi possibles pour prendre en compte les variations dans le débit de ventilation générale de la pièce de travail (Reinke & Keil, 2009).

Le modèle de pièce avec air uniformément mélangé est l'un des premiers outils utilisés, en hygiène du travail, pour estimer les niveaux d'exposition aux contaminants chimiques de l'air (Keil & Murphy, 2006; Keil et al., 2001) ou pour faire une évaluation préliminaire de l'exposition à de nouvelles substances chimiques (Fehrenbacher & Hummel, 1996; Persoons, 2011). Il fournit généralement une estimation adéquate des expositions loin de la source d'émission, mais sous-estime l'intensité de l'exposition à proximité de la source (Drolet et al., 2010; Keil & Murphy, 2006; Nicas, 2009a).

2.3.2.3 Modèle à deux compartiments

Le modèle à deux compartiments encore appelé « Two-Zone/Box Model » ou « Near-Field/Far-Field Model » prend en compte la variabilité spatiale des concentrations en divisant conceptuellement la pièce de travail en deux zones : une zone dite rapprochée (Near-Field) et une zone dite éloignée (Far-Field) (Furtaw et al., 1996; Hemeon, 1955, 1963; Nicas, 1996). La zone rapprochée contient la source d'émission des contaminants et est dimensionnée pour inclure la zone respiratoire du travailleur. La zone éloignée correspond au reste de la pièce. La théorie derrière ce modèle est que la personne qui travaille dans la zone rapprochée est exposée à des concentrations plus élevées que la personne qui travaille dans la zone éloignée (Furtaw et al., 1996; Nicas, 2009a;

Robbins et al., 2012). Ce modèle intègre plusieurs paramètres d'entrée tels que le volume de la zone rapprochée (V_{NF}), le volume de la zone éloignée (V_{FF}), le taux de génération ou d'émission des contaminants (G), le débit d'écoulement d'air entre les deux zones (β) (qui correspond au débit d'air qui transporte les contaminants d'une zone à une autre) et le débit de ventilation générale de la pièce (Q) (qui évacue les contaminants de la pièce vers l'extérieur) (Drolet et al., 2010; Nicas, 2009a). Le débit d'écoulement d'air entre les deux zones (β) est calculé en fonction de la surface libre de la zone rapprochée et de la vitesse aléatoire moyenne d'écoulement d'air (s) à proximité de la zone rapprochée selon l'équation 12 (Nicas, 1996, 2009a) :

$$\beta = \frac{1}{2} \times FSA \times s \quad (12)$$

Avec : β = débit d'écoulement d'air entre les deux zones (m^3/min), FSA = Free Surface Area = surface libre de la zone rapprochée (m^2), s = vitesse aléatoire moyenne de l'air à proximité de la zone rapprochée (m/min).

Le concept de ce modèle est présenté à la Figure 2-2.

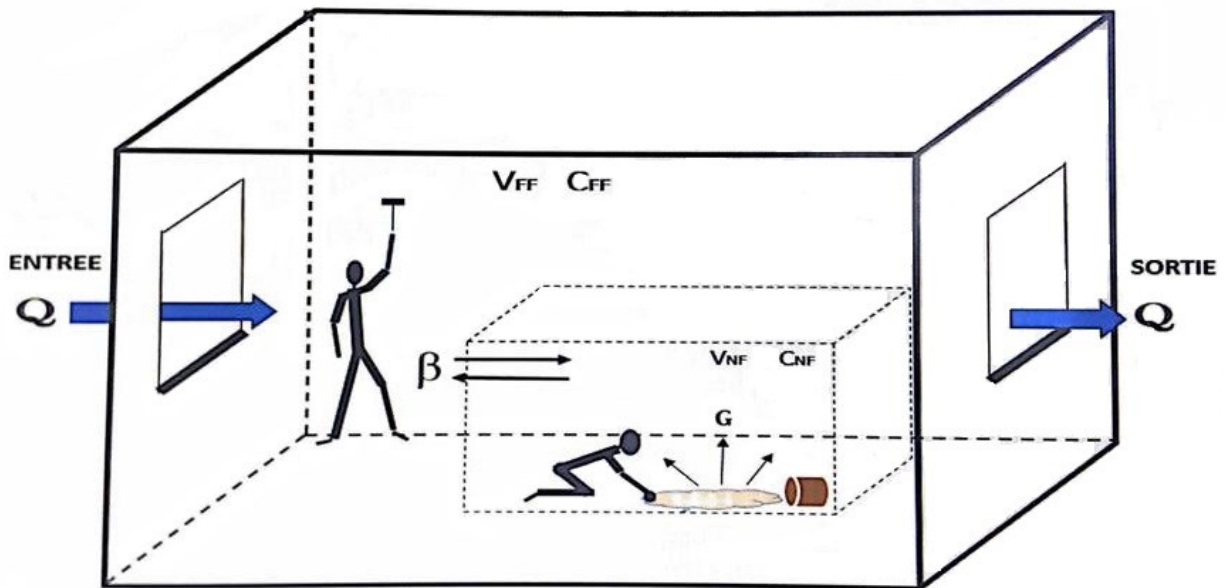


Figure 2-2. Schéma conceptuel du modèle à deux compartiments.

C_{NF} = Concentration de contaminants dans la zone rapprochée, C_{FF} = Concentration de contaminants dans la zone éloignée.

Ce modèle se fonde sur les hypothèses suivantes : les paramètres G (taux de génération des contaminants), β (débit d'écoulement d'air entre les deux zones) et Q (débit de ventilation générale de la pièce) sont connus et constants, le mélange des contaminants avec l'air est instantanément uniforme dans chacune des deux zones (homogénéité des concentrations de contaminants dans chaque zone), il n'y a pas de phénomènes physiques de piégeage des contaminants c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'adsorption (adhérence) des contaminants aux surfaces de la pièce de travail (murs, meubles, instruments, etc.), et il n'y a pas de phénomènes de transformations chimiques (absorption) des contaminants ; ce qui implique que toute la quantité de contaminants émise se retrouve en intégralité dans l'air de la pièce de travail (Nicas, 2000, 2009a).

L'évolution des concentrations en fonction du temps jusqu'à l'équilibre pour les zones rapprochée et éloignée est modélisée par les équations 13 et 14 (Nicas, 2009a) :

- Zone rapprochée (Near-Field)

$$C_{NF}(t) = \frac{G}{Q} + \frac{G}{\beta} + G \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_2 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \times \exp(\lambda_1 \times t) - G \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_1 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \times \exp(\lambda_2 \times t) \quad (13)$$

- Zone éloignée (Far-Field)

$$C_{FF}(t) = \frac{G}{Q} + G \times \left[\frac{\lambda_1 \times V_{NF} + \beta}{\beta} \right] \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_2 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \times \exp(\lambda_1 \times t) - G \times \left[\frac{\lambda_2 \times V_{NF} + \beta}{\beta} \right] \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_1 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \times \exp(\lambda_2 \times t) \quad (14)$$

Avec :

$$\lambda_1 = 0,5 \left[- \left[\frac{\beta \times V_{FF} + V_{NF}(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right] + \sqrt{\left[\frac{\beta \times V_{FF} + V_{NF}(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]^2 - 4 \left[\frac{\beta \times Q}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]} \right] \quad (15)$$

$$\lambda_2 = 0,5 \left[- \left[\frac{\beta \times V_{FF} + V_{NF}(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right] - \sqrt{\left[\frac{\beta \times V_{FF} + V_{NF}(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]^2 - 4 \left[\frac{\beta \times Q}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]} \right] \quad (16)$$

À la phase d'équilibre, les concentrations de contaminants dans l'air peuvent être calculées pour les zones rapprochée et éloignée en utilisant les équations 17 et 18 (Nicas, 2009a) :

- Zone rapprochée (Near-Field)

$$C_{NF}(\text{équilibre}) = \frac{G}{Q} + \frac{G}{\beta} \quad (17)$$

- Zone éloignée (Far-Field)

$$C_{FF}(\text{équilibre}) = \frac{G}{Q} \quad (18)$$

Le modèle à deux compartiments est une approche d'estimation de l'exposition aux contaminants de l'air plus réaliste que le modèle à un compartiment par la prise en compte de la variabilité spatiale des concentrations. Bien que simplifiant la variabilité spatiale de la concentration en seulement deux compartiments, l'utilisation de ce modèle est recommandée en hygiène du travail en raison de sa capacité à estimer de façon séparée l'exposition personnelle d'un travailleur (Nicas, 1996) et à cause de ses bons résultats en matière de prédiction des niveaux d'exposition à différents contaminants de l'air dans une multitude de scénarios d'exposition évalués (Arnold et al., 2017b; Jayjock, Armstrong, et al., 2011; Jones et al., 2011b; Ribalta et al., 2021).

2.3.2.4 Modèles de diffusion turbulente

Tous les modèles de dispersion de contaminants décrits plus haut sont basés sur l'hypothèse de mélange parfaitement uniforme des contaminants dans l'air des espaces de travail de types mono ou multi-compartimentaux, occultant, de ce fait, le gradient continu décroissant de concentrations qui existe au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source d'émission des contaminants (Drolet et al., 2010; Nicas, 2009b). Les modèles de diffusion turbulente ou « Turbulent Eddy Diffusion Models » ont été conçus pour tenir compte, spécifiquement, de ce phénomène (Nicas, 2009b).

Dans ces modèles, le principal mécanisme de dispersion des contaminants dans l'air est la diffusion turbulente, caractérisée par des tourbillons qui transportent des « parcelles » de contaminants d'un point à un autre dans l'environnement de travail (Nicas, 2009b). Ces

tourbillons peuvent être causés par divers facteurs tels que les mouvements des occupants de la pièce de travail, les variations du flux d'air provenant des diffuseurs d'air, la mécanique même du procédé industriel, c'est-à-dire, les turbulences dans les phénomènes d'émission de contaminants (Drolet et al., 2010; Keil, 2000a).

Il existe plusieurs types de modèles de diffusion en fonction : i) de la nature de l'émission (émission sous forme d'impulsion ou « pulse release », émission constante dans le temps); ii) du mode de diffusion (sphérique, hémisphérique, etc.); iii) de l'existence ou non de courant d'air à proximité de la source d'émission.

Les modèles de diffusion turbulente sont appropriés pour modéliser les expositions proches de la source d'émission. Ils ont été utilisés, avec des résultats satisfaisants, dans diverses études (Drivas et al., 1996; Keil, 2000b; Nicas, 2001; Persoons et al., 2011; Shao et al., 2017). La difficulté dans ces modèles est de déterminer le coefficient de diffusion turbulente, dont l'estimation peut se faire, soit de façon expérimentale (au prix de gros efforts techniques et d'un coût élevé en temps (Elliott, 2008)) ou sur la base des données de la littérature; les rares valeurs expérimentales disponibles dans la littérature pour ce paramètre étant de l'ordre de 0,1 à 10 m²/min (Nicas, 2009b; Persoons, 2011).

2.3.2.5 Modèles basés sur la mécanique des fluides numérique

La modélisation basée sur la mécanique des fluides numérique ou « Computational fluid dynamic (CFD) modeling » est une approche de modélisation physico-chimique complexe, fondée sur la résolution simultanée d'un système d'équations non linéaires de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie (équations de Navier-Stokes), en des milliers de points

(nœuds) d'un maillage très serré, préalablement établi, dans une représentation informatique du volume de la pièce de travail étudiée (Anthony, 2009; Furtaw et al., 1996).

Cette méthode sophistiquée de modélisation des expositions permet de prédire les profils d'écoulement d'air et les concentrations de contaminants en tout point d'une pièce de travail, une fois que les paramètres d'intérêt (ex : taux de génération des contaminants, géométrie des conduits d'entrée et de sortie d'air, débit de ventilation de la pièce, conditions thermiques, etc.) sont spécifiés (Anthony, 2009; Bruzzi, 2007; Persoons, 2011).

Les modèles CFD ont été, par exemple, utilisés pour étudier l'influence de divers paramètres (ex : type, position et efficacité du système de ventilation, variation du débit de ventilation, variation de température, densité de gaz, configuration des locaux de travail, présence, position et orientation du travailleur vis-à-vis de la source d'émission, habitudes de travail, etc.) sur la dispersion des contaminants dans l'air et/ou sur les concentrations atmosphériques de contaminants chimiques (Bruzzi, 2007; Chang et al., 2006; Chern & Ma, 2007; Feigley et al., 2002; Flynn & Sills, 2000; Jayaraman et al., 2006; Khan et al., 2006; Lee et al., 2002; Lee, Khan, et al., 2007; Rota et al., 2001). Dans d'autres études, ils ont été utilisés en tant qu'alternatives aux mesures expérimentales dans l'évaluation des performances de prédiction de différents modèles physico-chimiques (Bennett et al., 2000, 2003; Bruzzi, 2007; Feigley et al., 2002).

L'application des modèles CFD requiert des ressources humaines spécialisées et expérimentées en la matière, des outils informatiques à la fine pointe de la technologie, des calculs informatiques complexes, des efforts considérables pour analyser les résultats du modèle, des ressources financières importantes et du temps (Anthony, 2009; Bruzzi, 2007; Bubbico & Mazzarotta, 2016; Furtaw et al., 1996).

2.3.3 Avantages et limites des modèles physico-chimiques

Les avantages des modèles physico-chimiques résident, en général, dans leur simplicité d'utilisation, leur rapidité, leur flexibilité, leur faible coût et leur capacité à estimer adéquatement l'exposition dans de nombreuses situations d'exposition professionnelles. Ils sont applicables à tous les contaminants chimiques de l'air y compris ceux pour lesquels les valeurs de référence ou les protocoles de prélèvement et d'analyse de l'exposition ne sont pas établis. Ils sont particulièrement utiles dans le cadre de l'évaluation de l'exposition pour des activités passées (évaluation rétrospective) ou futures (évaluation prospective) (Drolet et al., 2010). Ils informent les utilisateurs des modèles sur les mécanismes physiques et chimiques qui favorisent l'émission et la dispersion des contaminants dans l'air, et ils facilitent la compréhension des effets de certains déterminants (ex : taux d'émission de contaminants, caractéristiques de la source d'émission (emplacement, taille, forme de la source), conditions de ventilation, conditions environnementales, etc.) sur les niveaux d'exposition (Persoons, 2011). Associés aux approches classiques d'évaluation de l'exposition en hygiène du travail, ils permettent d'optimiser les protocoles de mesure et d'analyse des expositions, de réduire l'incertitude sur les expositions mesurées et de limiter les biais de jugement (Bertrand & Vincent, 2010). Ils permettent de prioriser les actions de prévention et de contrôle des expositions en milieu professionnel.

De plus, des études de validation réalisées en comparant les estimations des deux modèles physico-chimiques les plus courants (modèle à un et à deux compartiments), avec des concentrations mesurées aussi bien en environnements contrôlés qu'en conditions réelles de travail, ont montré une bonne concordance entre les prédictions et les mesures (Arnold et al., 2017a, 2017b; Jayjock, Armstrong, et al., 2011; Jensen et al., 2018; Koivisto et al., 2015; Ribalta et al., 2019;

Ribalta et al., 2021), avec une précision suffisante pour guider une prise de décision appropriée en matière de gestion des expositions et des risques (Arnold et al., 2017b).

Du fait de ces avantages, les modèles physico-chimiques sont de plus en plus utilisés en hygiène du travail pour estimer les niveaux d'exposition professionnelle à divers contaminants de l'air, que ce soit les gaz et les vapeurs, les particules en suspension dans l'air, les bioaérosols ou les rayonnements thermiques (Armstrong & Haas, 2007; Arnold et al., 2020; Arnold et al., 2017a, 2017b; Boelter et al., 2009; Jones et al., 2011a; Munoz et al., 2007; Nicas, 2003a; Nicas et al., 2005; Ribalta et al., 2019; Ribalta et al., 2021; Sahmel et al., 2009; Zare Sakhvidi et al., 2013; Zhang et al., 2009).

Leur utilisation est aussi favorisée par certaines réglementations telles que le règlement REACH (Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals) qui impose aux acteurs de l'industrie chimique européenne (manufacturiers, fournisseurs, importateurs) d'effectuer des évaluations quantitatives de l'exposition aux produits chimiques fabriqués ou commercialisés, à l'aide de modèles mathématiques, à travers des scénarios d'exposition correspondant à tous les usages possibles de ces produits, en vue de caractériser et anticiper les risques potentiels associés à l'utilisation de ces produits chimiques en situations réelles (Cherrie et al., 2020; Hofstetter et al., 2013; Ogden, 2010; Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne, 2006). En Australie, la modélisation mathématique est reconnue comme une méthode pouvant être utilisée pour estimer les niveaux d'exposition dans une démarche générale d'évaluation des expositions professionnelles (Safe Work Australia, 2013). Au Québec, un rapport publié par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) souligne la pertinence et la place importante des modèles d'estimation de l'exposition au sein des stratégies de diagnostic de l'exposition des travailleurs aux substances chimiques (Drolet et al., 2010).

De plus, le développement, ces dernières années, d'outils informatiques de modélisation de l'exposition professionnelle a contribué à populariser l'utilisation des modèles physico-chimiques en hygiène du travail (AIHA®, 2023). L'un des principaux outils disponibles est le logiciel IHMOD qui propose 11 modèles d'évaluation de l'exposition incorporant différents modèles d'émission et de dispersion des contaminants dans l'air (Drolet & Armstrong, 2018).

Quant aux limites, les modèles physico-chimiques exigent une bonne connaissance des propriétés physico-chimiques des contaminants, des caractéristiques de la source d'émission et des facteurs physiques et/ou environnementaux. Certains modèles plus complexes comme les modèles CFD requièrent des ressources humaines et informatiques hautement spécialisées et peuvent être coûteux en temps et en ressources financières (Drolet et al., 2010). Les modèles physico-chimiques peuvent présenter des sources d'erreurs pouvant être à l'origine de biais importants associés aux résultats des modèles. Les sources d'erreur peuvent provenir des hypothèses simplificatrices sous-jacentes à la conception de certains modèles, notamment, les modèles à un ou à deux compartiments (ex : supposition de mélange instantanément uniforme des contaminants dans l'air (Keil & Murphy, 2006; Nicas, 2003b), absence de certains paramètres influents dans la construction des modèles tels que le type, la taille et la position du système de ventilation dans la pièce ou encore la position et les mouvements du travailleur (Lee, Feigley, et al., 2007; Lee, Khan, et al., 2007). Elles peuvent aussi être liées au déficit de connaissances ou à la difficulté à déterminer précisément certains paramètres d'entrée des modèles (ex : taux d'émission des contaminants, non idéalité de certains mélanges, coefficient de diffusion turbulente, géométrie et dimensions de la zone dite rapprochée, débit d'écoulement d'air inter-zones (β), débit de ventilation de la pièce de travail, etc.) (Keil, 2000b; Nicas & Neuhaus, 2008; Nicas et al., 2006; Persoons et al., 2011, 2012; Robbins et al., 2012; Spencer & Plisko, 2007; Waters et al., 2015). Elles peuvent enfin être causées

par la variabilité des paramètres d'entrée. Les modèles, dans leur fonctionnement déterministe à la base, autorisent une valeur fixe pour chaque paramètre d'entrée, ignorant ainsi la variation naturelle de la valeur des paramètres en fonction du temps sous l'effet de la variation des conditions environnementales ou des changements au niveau du procédé (Cherrie et al., 2004; Jayjock et al., 2009; Keil, 2000b; Persoons et al., 2011, 2012; Robbins et al., 2012; Spencer & Plisko, 2007; Waters et al., 2015). Dans la littérature, différentes études ont été réalisées pour prendre en compte les effets des incertitudes et/ou de la variabilité associées aux paramètres d'entrée en utilisant des approches probabilistes basées sur la simulation Monte Carlo (Hofstetter et al., 2013; Nicas, 2003b; Nicas & Neuhaus, 2008; Nicas et al., 2006; Persoons et al., 2012; Robbins et al., 2012; Spencer & Plisko, 2007; von Grote et al., 2006) ou sur l'analyse bayésienne (Sottas et al., 2009; Zhang et al., 2009).

2.3.4 Identification des lacunes dans la littérature existante et des avenues d'amélioration des modèles physico-chimiques

Bien que les modèles de diffusion turbulente (Nicas, 2009b) et surtout ceux basés sur la mécanique des fluides numérique (Anthony, 2009) constituent des approches de modélisation d'exposition dont la qualité des estimations est plus affinée, ils sont néanmoins plus complexes et lourds à utiliser en pratique pour l'évaluation des expositions professionnelles (Furtaw et al., 1996; Persoons, 2011). Il est donc d'intérêt d'améliorer les modèles simples, qui sont accessibles à la plupart des hygiénistes du travail, afin de les rendre plus performants dans le cadre de l'estimation des expositions professionnelles aux contaminants chimiques de l'air. Cette amélioration passe principalement par une meilleure caractérisation des paramètres d'entrée des modèles, notamment, le taux de génération ou d'émission des contaminants dont l'influence est déterminante pour la qualité des estimations fournies (Jayjock, Logan, et al., 2011a; Persoons et al., 2011, 2012). C'est

à juste titre, que Arnold et al. (2017b) soulignaient dans leurs récents travaux, la nécessité d'effectuer des recherches afin de développer des approches pratiques et flexibles pour estimer les taux de génération ou d'émission de contaminants pour une gamme variée de scénarios d'exposition (Arnold et al., 2017b).

Les scénarios d'exposition impliquant des sources d'émission à décroissance exponentielle (ex : petits déversements de liquides volatils, application ou pulvérisation de solvants sur des surfaces) sont des exemples de situations d'exposition très fréquentes en milieu de travail (Jayjock, Logan, et al., 2011a) au cours desquelles les incertitudes associées à l'estimation des taux d'émission peuvent être significatives. Dans la littérature, il existe peu de travaux ayant étudié l'émission des contaminants dans ces types de scénarios d'exposition (Arnold et al., 2020; Hewett & Ganser, 2017; Jayjock, Logan, et al., 2011a; Keil & Nicas, 2003). Les approches pouvant permettre d'estimer les taux d'émission de contaminants dans ces scénarios sont également rares (Arnold et al., 2020; Hewett & Ganser, 2017; Jayjock, Logan, et al., 2011a; Keil & Nicas, 2003). La seule approche disponible, ne nécessitant pas une métrologie des contaminants et/ou une instrumentation lourde, repose sur une équation prédictive établie à partir de données expérimentales limitées (Keil & Nicas, 2003). De plus, l'effet de la non-idéalité sur l'émission de contaminants provenant de sources d'émission à décroissance exponentielle impliquant des mélanges non-idéaux de liquides volatils est aussi peu étudié. Ces différentes limites constituent des pistes de réflexion ayant fait l'objet des travaux de recherche présentés dans cette thèse de doctorat.

Chapitre 3 – Objectifs de la thèse

3.1 Objectif général

L'objectif général de ce travail de thèse est de proposer des améliorations aux modèles physico-chimiques utilisés en hygiène du travail afin de permettre des estimations plus fiables des concentrations de solvants dans l'air des milieux de travail.

3.2 Objectifs spécifiques

Trois objectifs spécifiques ont été élaborés pour répondre à l'objectif général de cette thèse.

3.2.1 Effectuer une revue critique de la littérature existante sur le modèle à deux compartiments

Ce travail consiste à faire une synthèse bibliographique des données disponibles sur le modèle à deux compartiments, un des modèles physico-chimiques les plus utilisés en hygiène du travail, afin d'examiner et mettre à jour les connaissances accumulées sur ce modèle, et surtout, identifier le manque potentiel de données pouvant motiver les études d'amélioration du modèle.

3.2.2 Améliorer l'estimation du taux d'émission des contaminants en situation de petits déversements de solvants organiques purs ou de mélanges idéaux de solvants

Ce travail vise à proposer des méthodes pour estimer la constante du taux d'évaporation des contaminants alpha, principal paramètre qui gouverne l'émission dans les scénarios d'exposition impliquant de petits déversements de solvants organiques.

3.2.3 Améliorer l'estimation du taux d'émission des contaminants en situation de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques

Ce travail consiste à élargir les travaux d'amélioration conduits au niveau du deuxième objectif par l'intégration et la validation de la notion de non-idéalité dans l'estimation de la constante du taux d'évaporation des contaminants alpha pour des scénarios d'exposition impliquant de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques.

Chapitre 4 – Méthodologie de recherche

Ce chapitre résume la méthodologie de recherche qui s'articule autour de trois volets correspondant respectivement à chacun des objectifs spécifiques. Les aspects méthodologiques relatifs aux trois volets de recherche sont décrits en détail dans les sections « méthodes » des chapitres 5, 6 et 7 dédiés respectivement à la présentation des trois articles scientifiques publiés dans le cadre de cette thèse de doctorat.

4.1 Aperçu des méthodes

Dans le premier volet de recherche, une revue systématique de la littérature, basée sur 16 bases de données bibliographiques et couvrant la période 1955-2020, a été réalisée pour identifier les articles scientifiques publiés sur le modèle à deux compartiments (Two-Zone model) utilisé en tant qu'outil d'évaluation de l'exposition professionnelle aux vapeurs de solvants. Des données sur les scénarios d'exposition, les solvants utilisés, les méthodes d'estimation des paramètres d'entrée (taux de génération/d'émission de contaminants, zones rapprochée et éloignée, débit d'air inter-zones β , débit de ventilation générale), les approches et les résultats d'évaluation de la performance de prédiction du modèle ont été collectées et analysées. L'évaluation de la performance de prédiction du modèle a été réalisée en se basant essentiellement sur le calcul des ratios de concentrations prédites sur mesurées pour chacune des études impliquées dans l'évaluation et pour les différentes conditions testées. La capacité de prédiction du modèle a été évaluée en comparant les ratios de concentrations prédites sur mesurées à un. La prédiction est jugée parfaite lorsque le ratio de concentration prédite sur mesurée est égal à un. Un ratio supérieur à un signifie que le modèle a surestimé la concentration réelle et un ratio inférieur à un signifie que le modèle a sous-

estimé la concentration réelle. Des analyses comparatives de ratios entre les différentes conditions testées ont permis d'évaluer l'impact de divers paramètres d'études sur la qualité de prédiction du modèle.

Dans le deuxième volet de recherche, une approche a été proposée pour estimer le taux d'émission des contaminants pour les scénarios d'exposition impliquant de petits déversements de solvants. Ce type de scénario est caractérisé par un taux d'émission exponentiellement décroissant, principalement gouverné par la constante du taux d'évaporation des contaminants alpha. L'étude a consisté à mesurer, en utilisant une approche gravimétrique, les constantes de taux d'évaporation alpha pour cinq solvants purs couvrant une large gamme de pressions de vapeur (acétone, n-hexane, 2-butanone, 2-propanol et toluène), lors de tests d'évaporation conçus pour simuler de petits déversements de solvants. Les tests ont été réalisés, en environnement contrôlé, sous différentes conditions expérimentales. Les effets de plusieurs facteurs potentiellement influents sur alpha ont été étudiés (pression de vapeur, volume de solvant déversé, forme du récipient ayant reçu le solvant déversé, vitesse d'air au-dessus du déversement, surface de déversement, ratio de surface de déversement/volume de déversement, poids moléculaire du solvant, tension de surface du solvant). Trois équations prédictives, basées sur des modèles de régression obtenus à partir des données expérimentales, ont été proposées pour estimer alpha. Les capacités de prédiction des trois équations ont été évaluées en comparant les valeurs de alphas estimées avec des alphas expérimentaux internes et externes à l'étude. Les biais (pourcentages moyens d'erreur) et les précisions (écart-types associés aux pourcentages moyens d'erreur) ont été calculés afin d'évaluer et comparer la qualité de prédiction des équations.

Dans le troisième volet de recherche, une approche a été proposée pour estimer le taux d'émission de contaminants ainsi que les concentrations de contaminants dans l'air résultant de

petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques. Dans ces scénarios, l'émission des contaminants est exponentiellement décroissante, sous l'effet de la constante du taux d'évaporation des contaminants alpha. Dans un premier temps, les constantes de taux d'évaporation alphas ont été mesurées expérimentalement pour cinq solvants purs (acétone, butan-2-one, méthanol, propan-2-ol, et toluène) en utilisant la même approche gravimétrique et les mêmes conditions environnementales que l'étude conduite à la deuxième phase du projet de recherche. Dans un deuxième temps, deux équations prédictives, dérivées de la Loi de Raoult, ont été développées pour estimer les taux d'émission de contaminants provenant de divers mélanges de solvants, en supposant un comportement idéal ou non-idéal pour les mélanges, et en se basant sur les alphas mesurés pour les solvants purs impliqués dans les mélanges. Dans un troisième temps, un modèle de petit déversement, notamment, le modèle à un compartiment combiné avec un taux d'émission à décroissance exponentielle proposé par le logiciel IHMOD, a été utilisé pour prédire les concentrations de contaminants dans l'air lors de petits déversements de mélanges aqueux binaires de solvants organiques, en intégrant dans le modèle, les taux d'émission estimés par les deux équations prédictives (taux d'émission avec ou sans correction pour la non-idéalité des mélanges). Les modélisations des concentrations de contaminants dans l'air ont été réalisées dans une boîte expérimentale de 0,085 m³ de volume, spécialement construite pour l'étude. Dans un quatrième temps, la performance prédictive du modèle de petit déversement a été évaluée en comparant, graphiquement et numériquement, les estimations du modèle (avec ou sans correction pour la non-idéalité) aux concentrations réellement mesurées dans la boîte expérimentale.

4.2 Description des outils de modélisation utilisés dans l'étude

4.2.1 Le logiciel IHMOD

Le logiciel IHMOD (Industrial Hygiene MODeling) est l'un des principaux outils informatiques utilisés pour la modélisation des expositions professionnelles. Il est disponible en ligne sous la forme d'un tableur Excel gratuit publié par l'American Industrial Hygiene Association (AIHA) (Drolet & Armstrong, 2018). Il propose 11 modèles d'évaluation de l'exposition dont les fondements scientifiques sont décrits dans le document de référence intitulé « Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals » (Keil et al., 2009) également publié par l'AIHA. Ce logiciel donne le choix à l'utilisateur d'appliquer soit la version déterministe des modèles en utilisant des valeurs uniques (estimations ponctuelles) comme données d'entrée dans les modèles d'exposition (IHMOD 1.0), soit la version probabiliste des modèles en utilisant des distributions statistiques pour les paramètres d'entrée afin de mieux décrire l'incertitude et la variabilité associées à ces paramètres (IHMOD 2.0). La version probabiliste repose essentiellement sur l'utilisation de la simulation Monte Carlo (SMC) dans les calculs. Les résultats des modèles sont alors exprimés, non pas sous la forme d'une estimation ponctuelle théorique fixe, mais plutôt sous la forme de distributions pour lesquelles les paramètres de tendance centrale (ex : les moyennes) et de dispersion (ex : les écart-types) peuvent être déterminés. La Figure 4-1 montre l'interface graphique du logiciel IHMOD présentant les différents modèles d'évaluation de l'exposition ainsi que les deux approches de modélisation qui y sont intégrés (Drolet & Armstrong, 2018).



Aide
DET



Aide
SMC

























1	<i>Pièce bien ventilée</i>		
2	<i>Modèle de pièce avec air uniformément mélangé et contre-pression</i>		
3	<i>Evacuation du polluant dans le modèle de pièce avec air uniformément mélangé</i>		
4	<i>Modèle déversement, Émission décroissante</i>		
5	<i>Diffusion turbulente sans advection suite à une émission ponctuelle</i>		
6	<i>Diffusion turbulente sans advection avec émission constante</i>		
7	<i>Diffusion turbulente avec advection suite à une émission ponctuelle</i>		
8a	<i>Modèle deux-zones, Émission constante</i>		
8b	<i>Modèle deux-zones, Émission décroissante</i>		
10	<i>Diffusion turbulente avec advection et émission constante</i>		
11	<i>Modèles "plume", zone rapprochée et intermédiaire</i>		

Figure 4-1. Interface graphique du logiciel IHMOD présentant les modèles d'évaluation de l'exposition et les approches de modélisation disponibles.

Dans cette thèse, le modèle à un compartiments combiné avec un taux d'émission à décroissance exponentielle (modèle 4 du logiciel IHMOD) a été utilisé, dans sa version déterministe, afin d'estimer les concentrations atmosphériques de contaminants issues de petits déversements de divers mélanges binaires de solvants organiques (Chapitre 7). Les paramètres d'entrée du modèle ainsi que l'évolution temporelle des concentrations de contaminants prédites pour un des scénarios d'exposition étudiés (déversement d'un mélange aqueux binaire d'acétone (10 %) et d'eau (90 %), Tableau 7-S1) sont présentés dans la Figure 4-2.

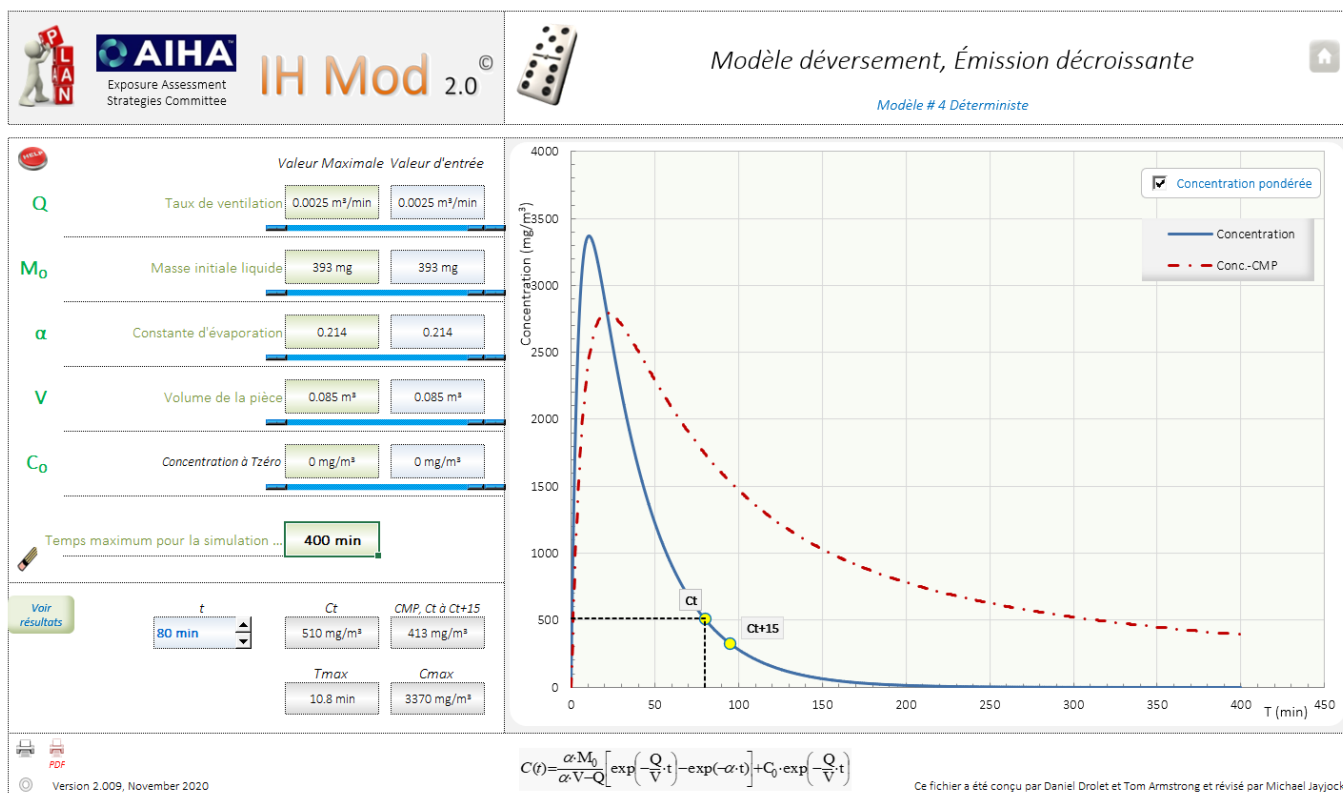


Figure 4-2. Paramètres d’entrée du modèle d’exposition et courbes des concentrations prédites pour l’acétone dans le cadre du déversement d’un mélange aqueux binaire d’acétone (10 %) et d’eau (90 %).

Dans la Figure 4-2, les paramètres d’entrée du modèle sont présentés à gauche, les courbes des concentrations de contaminants prédites en fonction du temps à droite et l’équation de prédiction des concentrations de contaminants en bas.

4.2.2 Le modèle UNIFAC

Le modèle UNIFAC (UNIfac Functional group Activity Coefficient) (Fredenslund et al., 1975) est une méthode de prédiction des coefficients d'activité pour des substances en mélanges, dérivée du modèle UNIQUAC, et basée sur le concept de contribution de groupe. Le concept de contribution de groupe est fondé sur l’idée que les propriétés physico-chimiques des molécules

organiques peuvent être raisonnablement bien représentées en segmentant une molécule en différents groupes fonctionnels et en considérant les propriétés spécifiques de ces groupes. Le mélange liquide est alors décrit comme une « solution de groupes fonctionnels » plutôt qu'une « solution de molécules » (Tischer & Roitzsch, 2022). Ainsi, avec le modèle UNIFAC, les prédictions des coefficients d'activité se basent, non pas sur les molécules entières, mais sur les groupes fonctionnels spécifiques qui composent chaque molécule organique. Le coefficient d'activité de chaque substance du mélange est exprimé sous la forme d'une somme de deux termes : le terme combinatoire (γ^C) et le terme résiduel (γ^R) selon l'équation 19 (Fredenslund et al., 1975; Ishidao et al., 2016) :

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (19)$$

Le terme combinatoire (γ^C) fournit la contribution due aux différences de taille et de forme des molécules dans le mélange tandis que le terme résiduel (γ^R) représente la contribution due aux interactions énergétiques entre les différents groupes formant la molécule.

Le modèle UNIFAC est en général un bon outil d'approximation du comportement réel des mélanges de solvants organiques, et il s'est avéré utile, pour estimer les coefficients d'activité pour une large gamme de mélanges non-idéaux de substances chimiques (Tischer & Roitzsch, 2022).

Dans cette thèse, nous avons utilisé le calculateur UNIFAC développé par Choy et Reible (Choy & Reible, 1996) pour estimer les coefficients d'activité des composants des mélanges. L'interface graphique ainsi que les paramètres d'entrée du calculateur pour un des mélanges étudiés (mélange binaire idéal de toluène (46 %) et de butan-2-one (54 %), Tableau 7-4) sont présentés dans la Figure 4-3.

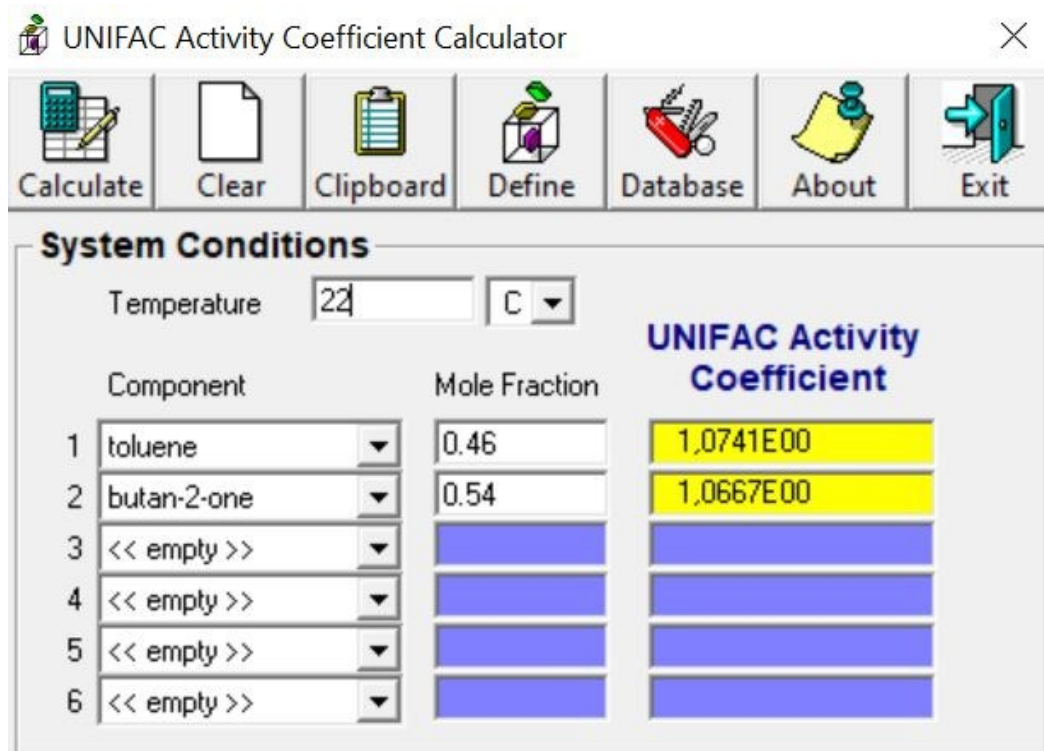


Figure 4-3. Interface graphique du calculateur UNIFAC proposé par Choy et Reible (1996) montrant le calcul des coefficients d'activité pour les composants du mélange binaire idéal de toluène (46 %) et de butan-2-one (54 %).

Pour calculer les coefficients d'activité, il faut sélectionner, à partir de l'interface du calculateur UNIFAC, les différents composants chimiques du mélange d'intérêt, puis introduire les valeurs de température ambiante et de fractions molaires des composants du mélange dans les cases appropriées. Des valeurs de coefficients d'activité sont alors automatiquement générées pour chacun des composants chimiques présents dans le mélange. Il faut noter que, lorsque les composants chimiques du mélange d'intérêt ne sont pas disponibles pour être sélectionnés, il est nécessaire d'intégrer, dans la base de données du calculateur UNIFAC, les substances chimiques absentes et les différents groupes fonctionnels qui les constituent, avant de procéder à la sélection des composants du mélange. Dans cette thèse, les coefficients d'activité calculés ont été utilisés pour corriger les paramètres d'émission de contaminants, notamment, les constantes de taux

d'évaporation de contaminants alphas associées aux scénarios de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants étudiés.

Chapitre 5 – Revue de la littérature portant sur la modélisation de l'exposition professionnelle aux vapeurs de solvants à l'aide du modèle à deux compartiments

PREMIER ARTICLE

Modeling occupational exposure to solvent vapors using the Two-Zone
(near-field/far-field) model : a literature review

Spéro Franck Abattan ^{a,b}, Jérôme Lavoué ^{a*}, Stéphane Hallé ^c, Ali Bahloul ^d, Daniel Drolet ^{a,b}, Maximilien Debia ^{a,b*}.

^a Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Université de Montréal, 2375 chemin de la Côte Ste-Catherine, Montreal H3T 1A8, Canada

^b Centre for Public Health Research (CReSP), Montréal, Canada

^c Department of Mechanical Engineering, École de Technologie Supérieure, 1100 rue Notre-Dame Ouest, Montréal H3C 1K3, Canada

^d Chemical and Biological Hazards Prevention, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), 505, Boul. de Maisonneuve Ouest, Montréal H3A 3C2, Canada

* Centre de Recherche du Centre Hospitalier de l'Université de Montréal (CRCHUM), Montréal,
Canada

Article publié dans “ *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* ”, 2021, VOL. 18, NO.
2, 51–64, DOI : 10.1080/15459624.2020.1861283

Contributions des co-auteurs

SFA a contribué à la conception du projet et a réalisé la recherche documentaire, la collecte des données, l'analyse des données et la préparation du manuscrit. MD et JL ont contribué à la conception du projet, à la préparation et à la révision du manuscrit. SH, AB, DD ont contribué à la révision du manuscrit.

5.1 Abstract

The Two-Zone model is used in occupational hygiene to predict both near-field and far-field airborne contaminant concentrations.

A literature review was carried out on 21 scientific publications in which the Two-Zone model was used to assess occupational exposure to solvent vapors. Data on exposure scenarios, solvents, generation/emission rates, near- and far-field parameters, and model performance were collected and analyzed.

Over the 24 exposure scenarios identified, 18 were evaluated under controlled conditions, 5 under normal workplace activities, and 1 was reported based on literature data. The scenarios involved a variety of tasks which consisted, mostly, of cleaning metal parts, spraying solvents onto surfaces, spilling liquids, and filling containers with volatile substances. Twenty-eight different solvents were modeled and the most commonly tested were benzene, toluene, and acetone. Emission rates were considered constant in 16 scenarios, exponentially decreasing in 6 scenarios, and intermittent in 2 scenarios. Four-hundred-and-forty-six (446) predicted-to-measured concentration ratios were calculated across the 21 studies; 441 were obtained in controlled conditions, 4 under normal workplace activities, and 1 was calculated based on the literature data. For controlled studies, the Two-Zone model predictive performance was within a factor of 0.3–3.7 times the measured concentrations with 93 % of the values between 0.5 and 2. The model overestimated the measured concentrations in 63 % of the evaluations. The median predicted concentration for the near-field was 1.38 vs. 1.02 for the far-field.

Results suggest that the model might be a useful tool for predicting occupational exposure to vapors of solvents by providing a conservative approach. Harmonization in model testing

strategies and data presentation is needed in future studies to improve the assessment of the predictability of the Two-Zone model. Moreover, this review has provided a database of exposure scenarios, input parameter values, and model predictive performances which can be useful to occupational hygienists in their future modeling activities.

Keywords : Exposure assessment; mathematical modeling; model performance testing; occupational exposure; solvent vapors; Two-Box model; Two-Zone model.

5.2 Introduction

Exposure assessment is an important step in occupational risk analysis. It is commonly based on measuring the concentrations of a toxic substance in the air that a worker is exposed to. But measuring exposure can be expensive, time consuming, or impossible to carry out especially in the case of past or anticipated exposure scenarios. Therefore, physical-chemical and other types of exposure models have been proposed to address these limitations (Cherrie and Schneider 1999; Nicas 2003; Tielemans et al. 2008; Schinkel et al. 2011; Spinazze et al. 2017; LeBlanc et al. 2018).

These models assume that the contaminants enter the room air (from an emission source or in the provision air), move throughout the room, and leave the room air through several mechanisms (local or general ventilation, degradation or adhesion to surfaces) (Keil 2009). They predict exposure concentrations as functions of the contaminant mass emission rate, ventilation characteristics and mass transport parameters, based on the physical relationships between these parameters and the principle of conservation of mass (Keil 1998; Cherrie and Schneider 1999; Keil 2000; Nicas 2003; Tielemans et al. 2008; Schinkel et al. 2011; Spinazze et al. 2017; LeBlanc et al. 2018).

Several physical-chemical models are available depending on the assumptions made about the nature of the emission (constant or time-varying emission) and the complexity of the contaminant transport pattern (Well-Mixed Room model, Two-Zone model, Diffusion models, Computational Fluid Dynamics models (CFD)) (Keil et al. 2009).

The Two-Zone model has been extensively used in occupational hygiene (Jayjock et al. 2011) to assess exposure to different air contaminants (gases, vapors, particles, and bioaerosols) (Armstrong and Haas 2007; Boelter et al. 2009; Sahmel et al. 2009) and for a wide range of scenarios including, but not limited to, the cleaning of metal parts (Nicas et al. 2006; Plisko and Spencer 2008), spilling of solvent (Keil and Nicas 2003), and filling containers with volatile substances (Nicas 2003). Despite its use for more than two decades, few studies have reviewed the scientific literature available on the Two-Zone model (Sahmel et al. 2009; Jayjock et al. 2011). Sahmel et al. (2009) reported a list of 17 scientific publications that involved the use of the Two-Zone model, in a wide range of exposure scenarios and described some of the basic input parameters (i.e. near-field geometry, flow rate between near-field and far-field and far-field air change rate) and their values (Sahmel et al. 2009). Jayjock et al. (2011) evaluated the reliability of the Two-Zone model as an exposure assessment tool to be considered in legal proceedings (Jayjock et al. 2011).

Although these two review studies provided valuable insights on the flexibility, versatility, potential accuracy, and reliability of the Two-Zone model, data collected by them are limited, lacking new data emerging from recent Two-Zone model evaluation studies. Moreover, a comprehensive database that can guide the selection of appropriate or possible values for the model input parameters for the variety of exposure scenarios observed in workplaces is still lacking.

The objectives of this work were to review and summarize the data available on the Two-Zone model when used for estimating occupational exposures to solvent vapors in order to : (1) provide an updated database on exposure scenarios, input parameters estimation and model performance estimation; (2) evaluate the overall predictive performance of the model; and (3) identify the potential areas for future research and workplace testing of the model.

The Two-Zone model

The Two-Zone model (also known as Two-Box model or Near-Field/Far-Field model) was initially described by Hemeon in 1955 to improve upon the well-mixed room model which assumes that the same exposure occurs in all locations in the room, regardless of how far the workers are from the source (Hemeon 1955). Furtaw et al. (1996) and Nicas (1996) further refined the concepts of Hemeon (1955) for estimating exposure intensity near an emission source by conceptually dividing the workroom into two-zones : a near-field zone and a far-field zone (Furtaw et al. 1996; Nicas 1996). The near-field contains the contaminant emission source and encompasses the worker's breathing zone whose exposure is to be estimated. The far-field represents the rest of the room (Nicas 1996). The construct of the model is depicted in Figure 5-1.

The input parameters of the model are : near-field and far-field volumes, contaminant mass emission, or generation rate $G(t)$, usually defined by the mass of contaminants emitted per unit of time, the interzonal air flow rate (β) which transports the contaminants from one zone to the other, and the general ventilation rate (Q) that dilutes and extracts the contaminants out of the room (Nicas 1996).

The air within each zone is assumed to be instantaneously and perfectly mixed (Nicas 1996; Persoons et al. 2011; Earnest and Corsi 2013).

The concentrations in the two zones can be estimated using different mass balance equations that either provide the concentrations at a time t (instantaneous concentrations) after the beginning of the emission (transient equations) or estimate the maximum and steady concentrations that occur after a long period of emission at a constant emission rate (steady-state equations) (see Supplemental Materials).

Recently, some modifications have been proposed for the standard Two-Zone model to account for various forms of a local exhaust ventilation or recirculation of a filtered fraction of the general ventilation (Ganser and Hewett 2017).

Over the past two decades, model performance testing (comparing model estimates with actual measurements) has provided insights into model accuracy and input parameter uncertainty (e.g., contaminant emission rates and indoor air speeds) (Keil 1998; Keil and Murphy 2006; Nicas et al. 2006; Gaffney et al. 2008; Nicas and Neuhaus 2008; Plisko and Spencer 2008; Persoons et al. 2011, 2012; Robbins et al. 2012; Earnest and Corsi 2013; Hofstetter et al. 2013; Nicas 2016; Arnold et al. 2017a, 2017b).

Two-Zone model predictive ability is constrained by what is known about the true values of the input parameters (notably the contaminant emission rates and the air speeds) which are hard to know or estimate especially in workplace settings where the degree of uncertainty and variability can be significant.

Studies have shown that there is a natural variability in measured exposure data (Kromhout et al. 1987; Spear et al. 1987; Rappaport et al. 1988; Nicas et al. 1991; Kromhout et al. 1993; Rappaport et al. 1993; Waters et al. 2015), which cannot be captured by a single measurement. Therefore, during model testing, exposure estimates should be compared against not a single

measurement but against the mean of repeated measurements with consideration of the confidence interval for the estimated mean (Nicas et al. 2006; Nicas 2009).

5.3 Methods

A systematic review of the literature, based on 16 bibliographic databases and covering the period from 1955–2020, was conducted to identify the scientific articles that had been published on the Two-Zone model used as a tool for estimating airborne concentrations in the context of occupational exposures to solvent vapors. The databases included all of the PubMed repositories as well as Embase, EBM Reviews-Cochrane Database of Systematic Reviews, EBM Reviews-Cochrane Central Register of Controlled Trials, All Ovid Medline, Ovid Medline In-Process & Other, Non-Indexed Quotations and Medline Ovid, Compendex, Current Contents Connect, HSELINE, Scopus, Scirus, Toxline, Web of Science, and Google scholar.

5.3.1 Research strategy and data collection

The keywords used to identify the scientific publications available on the model were : *Two-Zone model, Two-Box model, Near-Field, Far-Field model, mathematical, theoretical, model, modeling, estimating, evaluation, assessment, occupational, workplace, professional, exposure, solvent, and chemical*. In addition, we consulted the bibliographies of the articles that have been identified to check for other potentially relevant publications.

5.3.2 Selection of publications

After a first selection based on the titles and abstracts of the articles, a second selection was performed considering all the articles that have reported the use of the Two-Zone model for estimating occupational exposures to solvent vapors. The third step consisted in selecting only the

articles in which : (1) actual studies were carried out (as opposed to hypothetical studies in which “what-if” assumptions were made about the exposure scenarios or the inputs parameters or fictitious examples were presented to explain the Two-Zone modeling); (2) original data have been used (published duplicate data were not considered); and (3) exposure monitoring strategies were conducted to allow direct evaluations of exposure levels (i.e., calibration of the exposure measurement devices against the specific contaminants of interest) when model performance testing studies were carried out.

5.4 Results

5.4.1 Data analysis

Data were analyzed according to exposure scenarios, solvent modeled, input parameters estimation methods, model testing approaches, and the exposure estimates. We evaluated the overall predictive performance of the Two-Zone model for estimating occupational exposures and identified the limits or knowledge gaps for further research.

5.4.2 Exposure scenarios

Sixty-two publications were identified based on the titles and abstracts and 21 were selected for data analysis according to the criteria presented in the methods section.

The 21 publications covered 24 exposure scenarios among which 18 were evaluated under controlled conditions, 5 under normal workplace activities, and 1 was reported based on literature data. Scenarios involved a wide variety of tasks consisting, for the most part, in cleaning or washing metal parts, spraying solvent onto surfaces or substrates, spilling liquids and filling containers with volatile substances.

Twenty-eight different solvents were modeled, pure or in mixture, across these 24 exposure scenarios (Table 5-S1). Note that seven exposure scenarios involved more than one solvent (Keil and Nicas 2003; von Grote et al. 2003; Keil and Murphy 2006; Jayjock et al. 2011; Robbins et al. 2012; Earnest and Corsi 2013; Arnold et al. 2017a). Chemicals and exposure scenarios are summarized in Table 5-1.

5.4.3 Input parameters of the model

5.4.3.1 Emission rate

Over the 24 exposure scenarios that were evaluated, emission rates were considered constant in 16 scenarios, exponentially decreasing in 6 scenarios and intermittent in 2 scenarios.

Emission rates were either calculated from the ratio of the total mass of contaminants released over the total duration of time (mass/time) or estimated by using more or less complex emission models depending on the mechanisms underlying the emission (i.e., exponential decay, intermittent or repetitive emission, emission from solvent mixtures).

For controlled studies, constant emission rates ranged from 0.015 mg/min for the cleaning of metal surfaces using 10 mL of toluene solution spiked with 0.1 % benzene (Robbins et al. 2012) to 13,600 mg/min for spraying paint containing 16 % (w/w) of toluene on 2.9 m² of surface area (Hofstetter et al. 2013). For workplace studies, they were reported to be lognormally distributed with geometric means ranging from 13.1–1,600 mg/min (Arnold et al. 2017b). Table 5-S2 in supplemental materials shows the constant emission rates reported in the studies.

First-order loss rate constants alpha (α), characterizing the exponentially decreasing emissions, ranged from $2.1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ for the cleaning of metal parts in basins using scrub brush

appliance and petroleum distillate solvent containing benzene (Nicas et al. 2006), to 3.45 min^{-1} for the spilling of 1 L of fluorinated solvents (Jayjock et al. 2011). All the α values were determined experimentally (in controlled studies) except for one value ($2.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) which was taken from literature data (LeBlanc et al. 2018). Table 5-S3 in supplemental materials shows the values for α reported in the studies.

For solvent mixtures, emission rates were estimated using first-order loss rate constants for exponentially decreasing emission rates ($n = 4$) (Nicas et al. 2006; Nicas and Neuhaus 2008; Nicas 2016; LeBlanc et al. 2018). Constant emission rates (mass emitted per time) were used in a few cases ($n = 2$) (Robbins et al. 2012; Hofstetter et al. 2013). Henry's Law ($n = 1$) (Earnest and Corsi 2013) and Raoult's Law ($n = 1$) (Nicas 2003) were sometimes employed to derive these emission rates.

Intermittent emission rates were estimated for cyclic process or repetitive emissions, using complex emission functions that accounted for the number, amplitude, periodicity, and duration of the emissions (Persoons et al. 2011, 2012). Table 5-2 summarizes the types of emission and methods used for determining them.

5.4.3.2 Near-field : Geometry, dimensions, and volumes

The geometry and dimensions of the near-field reported in the studies were the hemisphere, rectangular box, cube, and cylinder (Table 5-S4). For controlled studies, near-field volumes ranged from 0.1 m^3 (Arnold et al. 2017a) to 100 m^3 (von Grote et al. 2003, 2006). For the volume of 0.1 m^3 , the scenarios involved evaporation of solvents from syringes of 30 and 50 mL in an experimental chamber of 11.9 m^3 (Arnold et al. 2017a). For the volume of 100 m^3 , the scenarios involved large clothing washing machines with loading capacities of up to 32 kg (von Grote et al.

2006) and large metal degreasing machines with loading capacities of up to 1,000 kg (von Grote et al. 2003). In these two studies, the workroom volumes ranged from 400–600 m³(von Grote et al. 2003, 2006). For workplace studies, near-field volumes ranged from 1–2.1 m³ (Arnold et al. 2017b) (Table 5-S5).

5.4.3.3 Far-field

The volume of the far-field was calculated by subtracting the near-field volume from the total volume of the room. For controlled studies, far-field volumes reported in the studies ranged from 11.8 m³ for evaluations conducted in an experimental chamber of 11.9 m³ (Arnold et al. 2017a) to 5,600 m³ for evaluations conducted in a large warehouse room (Nicas et al. 2006). For workplace studies, far-field volumes ranged from 29.9–378.3 m³ (Arnold et al. 2017b).

5.4.3.4 Interzonal air flow rate (β)

Eighteen out of 21 publications estimated β using the method described by Nicas (1996) that accounts for the free surface area (FSA) of the near-field and the average random air speed (s) at the boundary of the two zones (Nicas 1996).

Three out of 21 publications reported values for the interzonal air flow rate β without specifying the method of determination (Keil 1998; von Grote et al. 2003, 2006).

Of the 18 publications, 15 reported values for air speeds. The air speeds were either selected from literature data ($n = 6$) (Keil 2000; Keil and Murphy 2006; Gaffney et al. 2008; Nicas and Neuhaus 2008; Hofstetter et al. 2013; LeBlanc et al. 2018), measured ($n = 5$) (Keil and Nicas 2003; Jayjock et al. 2011; Persoons et al. 2011; Earnest and Corsi 2013; Arnold et al. 2017b), or estimated based on expert judgment ($n = 4$) (Nicas 2003; Nicas et al. 2006; Spencer and Plisko 2007; Robbins et al. 2012). The air speeds reported in the studies ranged from 0.9 m/min (Jayjock et al. 2011) to

60.8 m/min (Spencer and Plisko 2007) (controlled studies) vs. 3 to 30 m/min (Arnold et al. 2017b) (workplace studies), with, respectively, 70 % and 75 % of the values being greater than or equal to 3.6 m/min (0.06 m/sec) which corresponds to the geometric mean of a distribution of air speed measurements reported by Baldwin and Maynard in a survey of 55 indoor workplaces (Baldwin and Maynard 1998).

The reported interzonal air flow rates β ranged from 0.24 m³/min (Arnold et al. 2017a) to 190.9 m³/min (Spencer and Plisko 2007) (controlled studies) vs. 3.5 to 94 m³/min (Arnold et al. 2017b) (workplace studies), with respectively 90 % and 80 % of the values ranging from 1 to 30 m³/min. Note that the interzonal air flow rate of 190.9 m³/min represents a particularly well-ventilated environment that the authors described as a “semi-outdoor” work environment (Spencer and Plisko 2007). Table 5-S6 in the supplemental materials shows the interzonal air flow rates β and the air speeds reported in the studies.

5.4.3.5 General ventilation rate (Q)

Twenty publications reported general ventilation rates (Q), of which 16 specified the methods of determination. The ventilation rates were estimated using tracer gas concentration decay test method as described in ASTM method E741-00 (n = 8) (Keil and Murphy 2006; Gaffney et al. 2008; Nicas and Neuhaus 2008; Persoons et al. 2011; Robbins et al. 2012; Hofstetter et al. 2013; Arnold et al. 2017a, 2017b), expert judgment (n = 5) (von Grote et al. 2003; Nicas et al. 2006; von Grote et al. 2006; Persoons et al. 2012; Earnest and Corsi 2013), local air speed measurement data (multiplying the average of the air speeds measured at the hood/exhaust duct face by the cross-sectional area of the hood/duct) (n = 3) (Keil 1998; Keil and Nicas 2003; Arnold et al. 2017b) or literature data (n = 1) (LeBlanc et al. 2018). Note that one publication reported the use of two of the methods described above (Arnold et al. 2017b).

The general ventilation rates (Q) reported in the studies ranged from 0.04 m³/min (Arnold et al. 2017a) to 187 m³/min (Nicas et al. 2006) (controlled studies) vs. 6.2 m³/min (Arnold et al. 2017b) to 832 m³/min (Keil 1998) (workplace studies). In terms of air changes per hour (ACH), the general ventilation rates ranged from 0.3 (Arnold et al. 2017a) to 63 ACH (Nicas and Neuhaus 2008) (controlled studies) vs. 4 to 22 ACH (Arnold et al. 2017b) (workplace studies). The 63 ACH was measured in a particularly well-ventilated environment; in this case, a garage with operating portable fans, opened doors and windows (Williams et al. 2007; Nicas and Neuhaus 2008). Table 5-S7 in Supplemental Materials shows the general ventilation rates Q reported in the studies.

5.4.4 Two-Zone model predictive performance testing

Seventeen publications reported predictive performance studies for the model (Table 5-1). The main approach used was based on the calculation of predicted-to-measured concentrations ratios (n = 13). The evaluations were made under controlled conditions (n = 11), normal workplace activities (n = 1) (Arnold et al. 2017b), and based on literature data (n = 1) (LeBlanc et al. 2018). Note that measured concentrations were time weighted average (TWA) exposure levels collected or estimated over different sampling durations. Table 5-3 summarizes the ratios and the test conditions.

For the controlled studies, 441 predicted-to-measured concentration ratios were calculated for both the near-fields (n = 162) and the far-fields (n = 279). Near-field ratios ranged from 0.32–3.41 with a median ratio (50th percentile) of 1.38. Far-field ratios ranged from 0.65–3.66 with a median ratio of 1.02. The overall median ratio was 1.15. Tables 5-S8 and 5-S9 in the supplemental materials show the details for the near-fields and the far-fields.

Sixty-three percent of the ratios (278 out of 441) were greater than one (131 out of 162 ratios for near-fields and 147 out of 279 ratios for far-fields) vs. 36 % of the ratios (160 out of 441) which were lower than one (30 out of 162 ratios for near-fields and 130 out of 279 ratios for far-fields).

Eighty percent of the ratios (353 out of 441) were obtained using the means of replicate measurements as decision metrics against which model estimates were compared (77 out of 162 ratios for near-fields and 276 out of 279 ratios for far-fields) vs. 20 % of the ratios (88 out of 441) for which single measurements were used (85 out of 162 ratios for near-fields and 3 out of 279 ratios for far-fields). For replicate measurements, the overall median ratio was 1.04 (1.16 for near-fields vs. 1.02 for far-fields). For single measurements, the overall median ratio was 1.43 (1.44 for near-fields vs. 1.28 for far-fields).

For replicate measurements, 95 % confidence intervals on the means were reported in only 18 % of the cases (62 out of 353). Model estimates fell within the 95 % confidence intervals in 27 cases, exceeded the upper bounds of the confidence intervals in 26 cases and were lower to the lower bounds of the confidence intervals in 9 cases.

For workplace studies, four predicted-to-measured concentration ratios were calculated only for the near-fields. The ratios were 0.82, 1.27, 1.39, and 8.26 with a median of 1.33. All 4 ratios were calculated using the means of replicate measurements, but no 95 % confidence intervals on the means were reported.

The only ratio calculated based on the literature data was 0.66 (Table 5-3).

For controlled studies, the effects of several parameters on the predicted-to-measured concentration ratios were evaluated. Parameters such as emission rate, general ventilation rate,

interzonal air flow rate β , and room volume had little impacts on the predictive performance of the Two-Zone model (Table 5-4). Even after stratifying the parameters, all median predicted-to-measured concentration ratios were between 0.73 and 1.41 for strata (categories) that had more than 10 data (strata with less than 10 data were not considered as relevant for the analysis). For workplace studies, the evaluation was not carried out due to limited data.

Other model testing approaches were used, either alone or in combination with the predicted-to-measured concentration ratios described above. These approaches consisted of : (1) graphical comparison of model estimates and measured data using bar plots, time series concentration profiles, and scatter plots; (2) ASTM D5157-97 guidelines; (3) AIHA exposure assessment framework; (4) linear regression analysis of the predicted against the measured concentrations; (5) paired t-test of the differences between predicted and measured concentrations; and (6) non-parametric Wilcoxon signed rank tests of the measured vs. predicted concentrations (Table 5-S10).

The ASTM D5157-97 guidelines assess model performance based on five criteria, which must all be met for the performance to be judged adequate (ASTM 1997) (Table 5-S10). Two publications have used this approach under controlled conditions. The first publication evaluated 324 pairs of predicted and measured concentrations (81 pairs for near-field, 243 pairs for far-field) collected during the evaporation of three different solvents. The performance was adequate in 11–33 % of the near-field tests and in 69–96 % of the far-field tests (Arnold et al. 2017a). The second publication evaluated a pair of predicted and measured concentrations collected for each zone during the evaporation of a solvent. The performance was adequate only for the far-field tests (Keil and Nicas 2003).

The AIHA exposure assessment framework evaluates whether a model predicts correctly the exposure control category, which is indispensable for an appropriate decision regarding the implementation of exposure controls (Arnold et al. 2017a) (Table 5-S10). Two publications have used this approach. In the first publication, 27 tests were carried out for each zone under controlled conditions. The Two-Zone model correctly predicted the exposure categories in 21 tests (78 %) for the near-field and in 26 tests (96 %) for the far-field (Arnold et al. 2017a). In the second publication, four tests were conducted for each zone under normal workplace activities. The model correctly predicted the exposure categories in 3 tests (75 %) for both the near and far-fields (Arnold et al. 2017b). When the model misjudged the categories, it overestimated the exposure by one to two categories.

Further information about the ASTM and AIHA approaches and results can be found in the cited references.

5.5 Discussion

5.5.1 Input parameters

5.5.1.1 The emission rate

Three types of emission have been identified in the studies : constant, exponentially decreasing, and intermittent emissions.

Constant emission rates were determined based on primarily the judgment of the authors, the nature of the task, and the exposure scenario. Spencer and Plisko (2007) reported, in their study performed in a controlled environment, that solvents were consistently applied to the valves to obtain constant emission rates during the test period (Spencer and Plisko 2007). According to

Jayjock et al. (2011), scenarios involving large evaporation sources with constant surface areas are more representative of the conditions that generate constant emission rates (Jayjock et al. 2011). For mathematical simplicity, emission rates are assumed constant in the basic form of physical-chemical models (Keil and Nicas 2003; Nicas and Armstrong 2003; Persoons et al. 2011). But emission rates can be highly variable due to : (1) the fluctuation of ambient temperature, atmospheric pressure, relative humidity, and air movement above the emission source; (2) variation in the process or in the mechanisms that govern the emissions (exponentially decreasing or intermittent emissions); and (3) variation in the work environment (general ventilation rate, number of workers) (Nicas 2003; Keil and Murphy 2006; Spencer and Plisko 2007). Therefore, assuming a constant emission rate when/where the rate is variable can lead to an inaccurate prediction of exposure levels or an erroneous time series concentration profile, which may pose a health concern (Nicas 2003; Nicas and Armstrong 2003).

Two previously published studies have shown the impact of estimating emission rates on model estimates (Nicas and Neuhaus 2008; Nicas 2016). In one case, it was assumed that the solvent (Liquid Wrench) was applied as a one-time bolus at the beginning of the exposure monitoring and 88 % of the applied benzene mass evaporated during the monitoring period (Nicas and Neuhaus 2008). In the other case, it was assumed that the Liquid Wrench was continuously applied throughout the exposure monitoring period and 58 % of the applied benzene mass evaporated during the monitoring period (Nicas 2016). In both studies, the nature of the emission was assumed to be exponentially decreasing, but the emission rate functions $G(t)$ were different. Near-field estimates using the emission rate function proposed in the Nicas (2016) study were, on average, 36 % lower than those obtained using the emission rate function proposed in the Nicas

and Neuhaus (2008) study (Nicas 2016). These results emphasized the importance of appropriately estimating emission rates.

5.5.1.2 Near-field

The geometric shapes of the near-field were defined theoretically based on the judgment of the authors. The most common shapes reported in the studies were the hemisphere, the rectangular box, the cube and the cylinder (Table 5-S4). Ganser and Hewett (2017) proposed a hemisphere as the default shape with a quarter of a sphere when the source is against a wall and an eighth of a sphere when the process is positioned in a corner (Ganser and Hewett 2017). The dimensions of the near-fields were defined according to the scenario and the task being performed. The larger the emission source was, the greater was the volume of the near-field. Fourteen out of 18 (controlled studies) and 4 out of 4 (workplace studies) reported near-field volumes ranging from 0.1–2.1 m³ (Table 5-S5). This range of volumes can serve as a guideline for occupational hygienists when they face the challenge of defining the volume of the near-field in exposure scenarios that are similar to those identified in this review. However, it must be noted that modeling the near-field (geometry and dimensions) should be scenario-dependent and the near-field should be large enough to include the breathing zone of a worker and the emission source.

5.5.1.3 Interzonal air flow rate (β)

The common approach for estimating the interzonal air flow rate uses the free surface of the near-field and the random air speed at the boundary of the near- and far-field zones : to calculate the air flow rate through that surface area. The free surface area depends on the geometry and dimensions of the near-fields as discussed above. As for the air speed, it can be measured or estimated from literature data. Measuring air speed poses two challenges. The first is the need to

use an omnidirectional airflow meter that the industrial hygienists may not have access to (Keil and Zhao 2017). The hot-wire anemometer commonly used for air speed measurement may lack the low resolution and the sensitivity that are needed for measurement of the air speeds typically observed in indoor environments (Keil and Zhao 2017). The second challenge is related to the validity of the air speed measurement as a measure of random air speed. For example, there may be directional air flows from a variety of conditions, e.g., fans, worker's movement, position and body heat, and temperature (heat) produced by a warm or hot process (Spencer and Plisko 2007; Plisko and Spencer 2008; Ganser and Hewett 2017).

5.5.2 Two-Zone model predictive performance

For normal workplace studies, the 4 predicted-to-measured concentration ratios were 0.82, 1.27, 1.39, and 8.26. The extreme ratio of 8.26 was obtained in an exposure scenario with a high degree of uncertainty in the emission rate estimate according to the authors (Arnold et al. 2017b). Data collected for workplace studies were scarce and all came from the same publication (Arnold et al. 2017b), which prevents us from drawing any generalized conclusions.

For controlled studies, 441 predicted-to-measured concentration ratios were reported. Median near-field ratio and median far-field ratio were 1.38 (0.32–3.41) and 1.02 (0.65–3.66), respectively. Using the median ratio of predicted-to-measured concentrations, the near-field estimates appeared to be slightly less accurate than the far-field estimates, which could be a result of the higher concentration gradients that occur in the near-field (Lee et al. 2007), the low spatial resolution of the Two-Zone model (its inability to correctly capture the concentration gradients especially in the near-field (von Grote et al. 2006)), and the sensitivity of the near-field to

environmental parameters such as air speed around the emission source (Gaffney et al. 2008), among other factors.

Two-hundred seventy-eight out of 441 ratios (63 %) were greater than one (ratio values ranging from 1.01–3.66). Model estimates appeared to be generally higher than measured values, which suggest that the Two-Zone model would generally lead to conservative exposure decisions, but not systematically so. Note that this conclusion is drawn only based on the controlled studies data and cannot be generalized beyond.

Predicted-to-measured concentration ratios were calculated using the arithmetic means of replicate measurements in 99 % of far-field evaluations vs. 47 % of near-field evaluations. These results show that, in most cases, replicate measurements were not used as recommended in a proper model performance testing strategy (Nicas et al. 2006; Nicas 2009). Using replicate measurements allows to account for the random variability that is inherent to exposure measurement data and failing to do so may result in potentially faulty model performance outcomes. Confidence intervals were reported for the means of replicate measurements in only 18 % of the cases, which prevented us from concluding in 82 % of the cases if model estimates were significantly higher or lower than the measured means. Harmonization in both model testing strategy (use of replicate measurements for comparison purpose) and data presentation (calculation of 95 % confidence intervals for the means of replicate measurements) in future publications would help adequately evaluate the predictive performance of the Two-Zone model.

Overall, evaluations of the Two-Zone model have found that, 93 % of the predicted-to-measured concentration ratios (379 out of 406 ratios) were within a factor of 0.5–2, which was consistent with Nicas (2009) statement (Nicas 2009). Note that our results were based on a

subsample of the ratio values collected from the controlled studies after excluding data provided by the Nicas (2009) study.

The uncertainty in the Two-Zone model estimates (within a factor of 2) appears to be acceptable when compared to the uncertainty associated with estimating mean exposure from limited air monitoring. For example, given a sample of six data points randomly generated from a lognormal distribution with a typical geometric standard deviation (GSD) of 2.5, the ratio of the upper to the lower bounds of a 95 % confidence interval for the geometric mean is around 5. Our findings are in line with Nicas and Jayjock's work which showed, using a hypothetical set of air samples and Monte Carlo analysis on hypothetical inputs, that modeling can provide more accurate estimates than monitoring when the sample size is small ($n \leq 3$) and the GSD for the distribution is greater than 2.3 (Nicas and Jayjock 2002).

Moreover, an evaluation of the impact of the model input parameters on the quality of the prediction (using the controlled studies data) was made by stratifying the parameters (Table 5-4). No major effect was identified suggesting that the Two-Zone model can be carried out in a variety of environmental conditions.

5.5.3 Limitations

5.5.3.1 The Two-Zone model

Several parameters have been identified as potential factors that can influence the predictions but which are not necessarily accounted for in the Two-Zone model : geometry and size of the emission source (Spencer and Plisko 2007; Plisko and Spencer 2008), type, and location of the ventilation system (local exhaust ventilation, laminar flow systems, air currents/ventilation patterns within each zone, type and location of supply and exhaust inlets/outlets), presence,

orientation and movement of workers (Lee et al. 2007; Persoons et al. 2011). Lee et al. (2007) reported in their study that exposure levels were 15–25 % higher when the worker faced toward the emission source compared to when the worker faced away, 14–51 % higher when the worker was moving compared to a stationary position, 14–26 % lower when a worker was present in the evaluation room compared to a room without workers, and 20–40 % higher when the room air was supplied by a wall jet inlet compared to a ceiling diffuser inlet (Lee et al. 2007).

Probabilistic modeling (using Monte Carlo analysis) was proposed to quantify and account for the uncertainty associated with the input parameters estimation (Plisko and Spencer 2008; Persoons et al. 2012; Robbins et al. 2012). The Monte Carlo analysis consists in assigning to the input parameters the distribution of possible values for each parameter, rather than fixed values (as in the deterministic form of the model) in order to predict a distribution of possible outputs rather than a fixed estimate. Robbins et al. (2012) used this technique to analyze the impact of uncertainty in input parameters such as solvent emission rate, near-field volume and interzonal air flow rate (β) on a Two-Zone model outputs (Robbins et al. 2012). The Monte Carlo simulation has recently been integrated into the computer modeling software IHMOD (a freeware spreadsheet available online), but no study reported its use.

5.5.3.2 The review

In the data analysis process, two problems have emerged. First, two controlled studies provided far more ratio values than others (Robbins et al. 2012; Arnold et al. 2017a) (Table 5-3). So, it is possible that the aggregation of the ratios across studies would be biased toward the values in those two studies. To evaluate this problem, data were divided in three groups : one for the study that provided the largest number of ratios ($n = 323$) (Arnold et al. 2017a), one for the second largest study ($n = 48$) (Robbins et al. 2012) and one for the remaining studies ($n = 70$). Boxplots were

made to graphically compare data in the three groups of studies (Figures 5-S1, 5-S2, 5-S3). The results showed that there was little difference between the Arnold et al. (2017a) study and the group of the remaining studies. However, the Robbins et al. (2012) study exhibited a slightly higher median ratio value (1.40) comparatively to the two competing groups (1.15 for the Arnold et al. study and 1.08 for the group of the remaining studies) (Figure 5-S1). Eliminating this study from the calculations shown in Table 5-4 did not however impact the conclusions drawn from that table (Table 5-S11 in the supplemental materials). Second, very few ratio values (4 out of 446 ratios) were provided by actual workplace studies. Model performance obtained in this review (with 99 % of the evaluations conducted under controlled conditions) represented the best-case scenario because the environment was controlled and uncertainty and variability in input parameters estimates were minimized (Spencer and Plisko 2007; Arnold et al. 2017a). More field studies, over a broad range of workplace conditions, are needed to provide more data in order to assess the accuracy and reliability of the Two-Zone model for estimating occupational exposures in actual work environments.

5.6 Conclusion

The Two-Zone model has been used for estimating airborne contaminant concentrations for a diverse range of exposure scenarios. Ninety-nine percent of the evaluation studies have been conducted under controlled conditions, which represent the best-case scenario, suggesting a potential bias in the predictive performance reported in this review.

For controlled studies, the model performance ratios ranged from 0.32–3.66, a factor of 10. For the four workplace samples, they ranged from 0.82–8.26, another factor of 10.

The Two-Zone model does not account for certain factors which influence the estimates such as the geometry and size of the emission source, the type and location of the ventilation system (local exhaust ventilation, laminar flow systems, air currents/ventilation patterns within each zone, type and location of supply and exhaust inlets/outlets), the presence, orientation, and movements of the workers. More research aiming at evaluating the importance of these parameters should be done.

Overall, despite the limitations, the use of the Two-Zone model should be encouraged in workplaces served by the occupational hygiene community, and the Two-Zone model should be considered as a potentially useful tool in regulatory settings for estimating occupational exposures. Moreover, this review has provided a database of exposure scenarios, input parameter values and model predictive performances which can be useful to occupational hygienists in their future modeling activities.

5.7 Funding

This project was financially supported by the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST #2012-0044). S.F.A. received a scholarship from the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.

5.8 References

Armstrong TW, Haas CN. 2007. Quantitative microbial risk assessment model for Legionnaires' disease: assessment of human exposures for selected spa outbreaks. *J Occup Environ Hyg.* 4(8):634–646. doi:10.1080/15459620701487539

Arnold SF, Shao Y, Ramachandran G. 2017a. Evaluating well-mixed room and near-field-far-field model performance under highly controlled conditions. *J Occup Environ Hyg.* 14(6):427–437. doi:10.1080/15459624.2017.1285492

Arnold SF, Shao Y, Ramachandran G. 2017b. Evaluation of the well mixed room and near-field far-field models in occupational settings. *J Occup Environ Hyg.* 14(9):694–702. doi:10.1080/15459624.2017.1321843

ASTM. 1997. Standard guide for statistical evaluation of indoor air quality models (D5157–97). West Conshohocken, PA:ASTM.

Baldwin PE, Maynard AD. 1998. A survey of wind speeds in indoor workplaces. *Ann Occup Hyg.* 42(5):303–313. doi:10.1016/s0003-4878(98)00031-3

Boelter FW, Simmons CE, Berman L, Scheff P. 2009. Two-zone model application to breathing zone and area welding fume concentration data. *J Occup Environ Hyg.* 6(5):298–306. doi:10.1080/15459620902809895

Cherrie JW, Schneider T. 1999. Validation of a new method for structured subjective assessment of past concentrations. *Ann Occup Hyg.* 43(4):235–245. doi:10.1016/S0003-4878(99)00023-X

Earnest CM, Corsi RL. 2013. Inhalation exposure to cleaning products: application of a two-zone model. *J Occup Environ Hyg.* 10(6):328–335. doi:10.1080/15459624.2013.782198

Furtaw EJ, Pandian MD, Nelson DR, Behar JV. 1996. Modeling indoor air concentrations near emission sources in imperfectly mixed rooms. *J Air Waste Manag Assoc.* 46(9):861–868. doi:10.1080/10473289.1996.10467522

Gaffney S, Moody E, McKinley M, Knutsen J, Madl A, Paustenbach D. 2008. Worker exposure to methanol vapors during cleaning of semiconductor wafers in a manufacturing setting. *J Occup Environ Hyg.* 5(5):313–324. doi:10.1080/15459620801988014

Ganser GH, Hewett P. 2017. Models for nearly every occasion: Part II - two box models. *J Occup Environ Hyg.* 14(1):58–71. doi:10.1080/15459624.2016.1213393

Hemeon W. 1955. Convection ventilation rate. In: *Plant and process ventilation*. New York: Industrial Press; p. 236–238.

Hofstetter E, Spencer JW, Hiteshew K, Coutu M, Nealley M. 2013. Evaluation of recommended REACH exposure modeling tools and near-field, far-field model in assessing occupational exposure to toluene from spray paint. *Ann Occup Hyg.* 57(2):210–220. doi:10.1093/annhyg/mes062

Jayjock M, Logan P, Mader B, Owens J, Eldridge J, Costello M, Morken M, Lieder P. 2011. Modeled comparisons of health risks posed by fluorinated solvents in a workplace spill scenario. *Ann Occup Hyg.* 55(2):202–213.

Jayjock MA, Armstrong T, Taylor M. 2011. The Daubert standard as applied to exposure assessment modeling using the Two-Zone (NF/FF) model estimation of indoor air breathing zone concentration as an example. *J Occup Environ Hyg.* 8(11):D114–D122. doi:10.1080/15459624.2011.624387

Keil C. 1998. The development and evaluation of an emission factor for a toluene parts-washing process. *Am Ind Hyg Assoc J.* 59(1):14–19. doi:10.1080/15428119891010280

Keil C. 2000. A tiered approach to deterministic models for indoor air exposures. *Appl Occup Environ Hyg.* 15(1):145–151. doi:10.1080/104732200301962

Keil C. 2009. General principles of physical-chemical models. Chapter 2. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. 2nd ed. Fairfax, VA: American Industrial Hygiene Association; p. 7–13.

Keil C, Murphy R. 2006. An application of exposure modeling in exposure assessments for a university chemistry teaching laboratory. *J Occup Environ Hyg.* 3(2):99–106. doi:10.1080/15459620500498109

Keil C, Nicas M. 2003. Predicting room vapor concentrations due to spills of organic solvents. *AIHA J (Fairfax, VA)*. 64(4):445–454. doi:10.1202/341.1

Keil C, Simmons C, Anthony T, Keil CB, Simmons CE, Anthony TR, editors. 2009. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. 2nd ed. Fairfax, VA: American Industrial Hygiene Association.

Keil C, Zhao Y. 2017. Interzonal airflow rates for use in near-field far-field workplace concentration modeling. *J Occup Environ Hyg.* 14(10):793–800. doi:10.1080/15459624.2017.1334903

Kromhout H, Oostendorp Y, Heederik D, Boleij JS. 1987. Agreement between qualitative exposure estimates and quantitative exposure measurements. *Am J Ind Med.* 12(5):551–562. doi:10.1002/ajim.4700120509

Kromhout H, Symanski E, Rappaport SM. 1993. A comprehensive evaluation of within- and between-worker components of occupational exposure to chemical agents. *Ann Occup Hyg.* 37(3):253–270. doi:10.1093/annhyg/37.3.253

LeBlanc M, Allen JG, Herrick RF, Stewart JH. 2018. Comparison of the near field/far field model and the advanced reach tool (ART) model V1.5: exposure estimates to benzene during parts

washing with mineral spirits. *Int J Hyg Environ Health*. 221(2):231–238.
doi:10.1016/j.ijheh.2017.10.016

Lee E, Feigley CE, Khan J, Hussey JR. 2007. The effect of worker's location, orientation, and activity on exposure. *J Occup Environ Hyg*. 4(8):572–582. doi:10.1080/15459620701455197

Nicas M. 1996. Estimating exposure intensity in an imperfectly mixed room. *Am Ind Hyg Assoc J*. 57(6):542–550. doi:10.1080/15428119691014756

Nicas M. 2003. Using mathematical models to estimate exposure to workplace air contaminants. *Chem Health Saf*. 10(1):14–21. doi:10.1016/S1074-9098(02)00413-6

Nicas M. 2009. The near field/far field (two-box) model with a constant contaminant emission rate. Chapter 6. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. 2nd ed. Fairfax, VA: American Industrial Hygiene Association; p. 47–52.

Nicas M. 2016. The near field/far field model with constant application of chemical mass and exponentially decreasing emission of the mass applied. *J Occup Environ Hyg*. 13(7):519–528. doi:10.1080/15459624.2016.1148268

Nicas M, Armstrong T. 2003. Using a spreadsheet to compute contaminant exposure concentrations given a variable emission rate. *AIHA J (Fairfax, VA)*. 64(3):368–375. doi:10.1080/15428110308984829

Nicas M, Jayjock M. 2002. Uncertainty in exposure estimates made by modeling versus monitoring. *AIHA J (Fairfax, VA)*. 63(3):275–283. doi:10.1080/15428110208984714

Nicas M, Neuhaus J. 2008. Predicting benzene vapor concentrations with a near field/far field model. *J Occup Environ Hyg.* 5(9):599–608. doi:10.1080/15459620802282375

Nicas M, Plisko MJ, Spencer JW. 2006. Estimating benzene exposure at a solvent parts washer. *J Occup Environ Hyg.* 3(5):284–291. doi:10.1080/15459620600637390

Nicas M, Simmons BP, Spear RC. 1991. Environmental versus analytical variability in exposure measurements. *Am Ind Hyg Assoc J.* 52(12):553–557. doi:10.1080/15298669191365199

Persoons R, Maitre A, Bicout DJ. 2011. Modelling the time profiles of organic solvent concentrations for occupational exposure assessment purposes. *Ann Occup Hyg.* 55(4):421–435. doi:10.1093/annhyg/meq090

Persoons R, Maitre A, Bicout DJ. 2012. Modelling occupational inhalation exposure to concentration peaks of chemicals and associated health risk assessment. *Ann Occup Hyg.* 56(8):934–947. doi:10.1093/annhyg/mes021

Plisko J, Spencer JW. 2008. Evaluation of a mathematical model for estimating solvent exposures in the workplace. *Chem Health Saf.* 15(3):14–21. doi:10.1016/j.jchas.2007.11.002

Rappaport SM, Kromhout H, Symanski E. 1993. Variation of exposure between workers in homogeneous exposure groups. *Am Ind Hyg Assoc J.* 54(11):654–662. doi:10.1080/15298669391355198

Rappaport SM, Spear RC, Selvin S. 1988. The influence of exposure variability on dose-response relationships. *Ann Occup Hyg.* 32(Inhaled Particles VI):529–537.

Robbins A, Krause MW, Atallah R, Plisko MJ. 2012. Comparison of exposure measurements to near field–far field modeled results for benzene and base solvents during a cleaning process using

plain or 0.1 % benzene spiked toluene and xylene. *Chem Health Saf.* 19(6):3–11.
doi:10.1016/j.jchas.2012.06.001

Sahmel J, Unice K, Scott P, Cowan D, Paustenbach D. 2009. The use of multizone models to estimate an airborne chemical contaminant generation and decay profile: occupational exposures of hairdressers to vinyl chloride in hairspray during the 1960s and 1970s. *Risk Anal.* 29(12):1699–1725. doi:10.1111/j.1539-6924.2009.01311.x

Schinkel J, Warren N, Fransman W, van Tongeren M, McDonnell P, Voogd E, Cherrie JW, Tischer M, Kromhout H, Tielemans E. 2011. Advanced REACH Tool (ART): calibration of the mechanistic model. *J Environ Monit.* 13(5):1374–1382. doi:10.1039/c1em00007a

Spear RC, Selvin S, Schulman J, Francis M. 1987. Benzene exposure in the petroleum refining industry. *Appl Ind Hyg.* 2(4):155–163. doi:10.1080/08828032.1987.10390543

Spencer JW, Plisko MJ. 2007. A comparison study using a mathematical model and actual exposure monitoring for estimating solvent exposures during the disassembly of metal parts. *J Occup Environ Hyg.* 4(4):253–259. doi:10.1080/15459620701205253

Spinazze A, Lunghini F, Campagnolo D, Rovelli S, Locatelli M, Cattaneo A, Cavallo DM. 2017. Accuracy evaluation of three modelling tools for occupational exposure assessment. *Ann Work Expo Health.* 61(3):284–298. doi:10.1093/annweh/wxx004

Tielemans E, Noy D, Schinkel J, Heussen H, Van Der Schaaf D, West J, Fransman W. 2008. Stoffenmanager exposure model: development of a quantitative algorithm. *Ann Occup Hyg.* 52(6):443–454.

von Grote J, Hurlimann C, Scheringer M, Hungerbühler K. 2003. Reduction of occupational exposure to perchloroethylene and trichloroethylene in metal degreasing over the last 30 years:

influences of technology innovation and legislation. *J Expo Anal Environ Epidemiol.* 13(5): 325–340. doi:10.1038/sj.jea.7500288

von Grote J, Hurlimann C, Scheringer M, Hungerbuhler K. 2006. Assessing occupational exposure to perchloroethylene in dry cleaning. *J Occup Environ Hyg.* 3(11):606–619. doi:10.1080/15459620600912173

Waters M, McKernan L, Maier A, Jayjock M, Schaeffer V, Brosseau L. 2015. Exposure estimation and interpretation of occupational risk: enhanced information for the occupational risk manager. *J Occup Environ Hyg.* 12(Suppl 1):S99–S111. doi:10.1080/15459624.2015.1084421

Williams P, Knutsen J, Atkinson C, Madl A, Paustenbach D. 2007. Airborne concentrations of benzene associated with the historical use of some formulations of Liquid Wrench. *J Occup Environ Hyg.* 4(8):547–561. doi:10.1080/15459620701446642

5.9 Figures and Tables

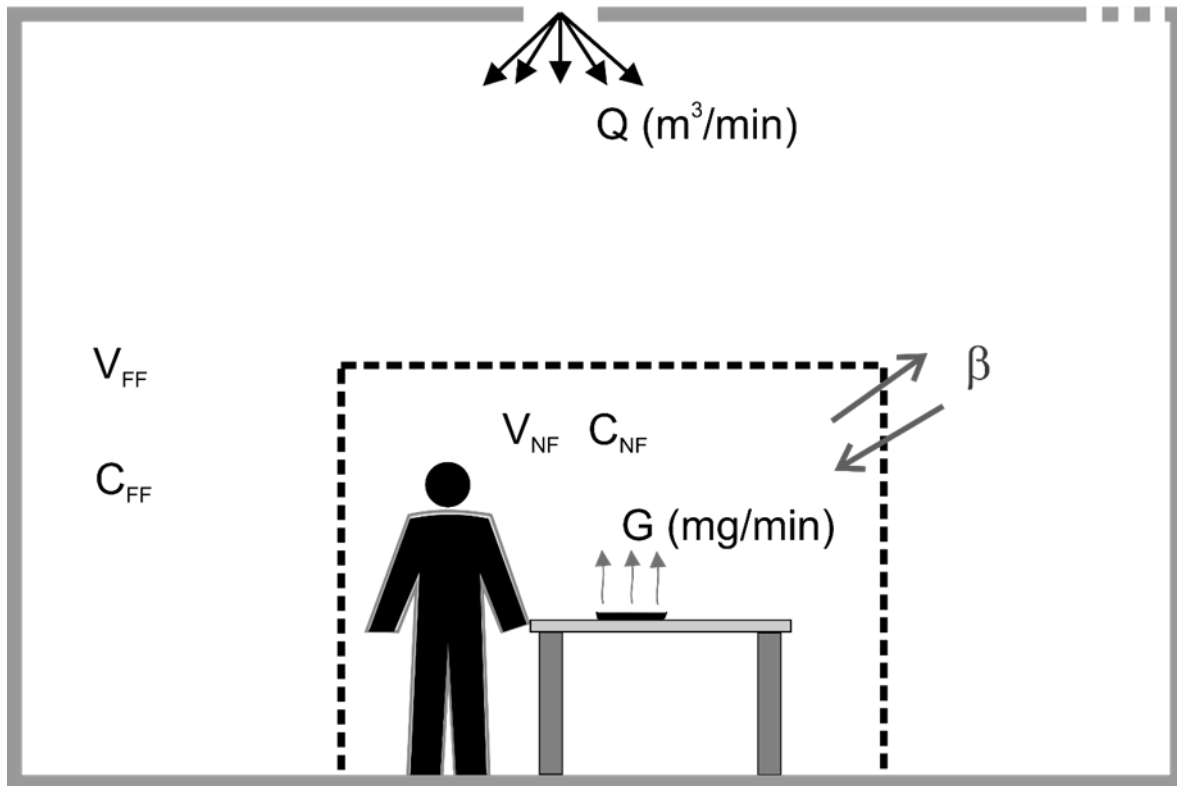


Figure 5-1. Concept of the Two-Zone model.

(G : Contaminant mass emission or generation rate. β : Interzonal air flow rate in $\text{m}^3\text{/min}$. Q : General ventilation rate in $\text{m}^3\text{/min}$. V_{FF} : Far-field volume. V_{NF} : Near-field volume. C_{FF} : Far-field concentration. C_{NF} : Near-field concentration.)

Table 5-1. List of scientific publications that used the Two-Zone model for estimating occupational exposure to solvent vapors.

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(LeBlanc et al. 2018)	Cleaning metal parts in basins with scrub brush appliance	Benzene mixed in an oil distillate (mineral spirits)	TZM: exponentially decreasing emission rate REACH model: ART	Yes / Literature data
(Arnold et al. 2017a)	Evaporation tests of solvents in a controlled environment	Pure solvents: toluene, 2-butanone and acetone	TZM: constant emission rate WMR	Yes / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(Arnold et al. 2017b)	<p>Collecting a liquid sample from manufacturing vessel</p> <p>Making sand mold in iron foundry using a phenolic resin</p> <p>Removing nail polish and cleaning nails in a nail salon</p> <p>Cleaning Morehouse mixer in clean room environment</p>	<p>Methylene Chloride</p> <p>Phenol</p> <p>Acetone</p> <p>Acetone</p>	<p>TZM: constant emission rate</p> <p>WMR</p>	Yes / Workplace
*(Nicas 2016)	Continuous application of a liquid penetrant on equipment parts on a work table	<p>Benzene mixed in a solvent (Liquid Wrench)</p>	<p>TZM: exponentially decreasing emission rate</p>	Yes / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(Earnest and Corsi 2013)	Floor surface cleaning in a controlled environment	Ethanol in mixture (95 % ethanol, 5 % isopropanol) and aqueous mixture of 2-butoxyethanol and d-limonene	TZM: constant emission rate WMR	Yes / Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	Spraying paint on a surface area	Toluene mixed in the paint: 16 % (w/w)	TZM: constant emission rate REACH models: ART and TRA	Yes / Controlled
(Robbins et al. 2012)	Cleaning metal surfaces	Pure toluene and xylene, then mixed with benzene	TZM: constant emission rate	Yes / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(Persoons et al. 2012)	Decanting operations consisting in manually emptying and filling tissue processor reagent reservoirs (capacity of 5 L) at a teaching hospital pathology laboratory	Pure solvents: toluene and formalin	TZM: intermittent emission	Yes / Controlled
(Persoons et al. 2011)	Decanting operations consisting in manually emptying and filling tissue processor reagent reservoirs (capacity of 5 L) at a teaching hospital pathology laboratory	Pure solvents: toluene and formalin	TZM: intermittent emission WMR Diffusion model	Yes / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(Jayjock et al. 2011)	Spilling 1 L of solvents in a room	5 fluorinated solvents among which 2 solvents are mixtures of two inseparable isomers acting and having been analyzed as single-component solvents	TZM: exponentially decreasing emission rate	No / Controlled
(Gaffney et al. 2008)	Cleaning of semiconductor wafers in a manufacturing setting	Methanol	TZM: constant emission rate WMR	Yes / Controlled
*(Nicas and Neuhaus 2008)	Application as a one-time bolus of a liquid penetrant on equipment parts on a work table	Benzene mixed in a solvent (Liquid Wrench)	TZM: exponentially decreasing emission rate	Yes / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(Spencer and Plisko 2007)	Loosening of rusted nuts and bolts from pipe flanges during the disassembly of solvent-coated metal parts	Cyclohexane	TZM: constant emission rate	Yes / Controlled
(Keil and Murphy 2006)	Distillation and extraction experiments in an organic chemistry laboratory	Pure solvents: ethyl ether, n-hexane, methylene chloride	TZM: constant emission rate WMR Zero ventilation model	Yes / Controlled
(Nicas et al. 2006)	Cleaning metal parts in basins with scrub brush appliance	Benzene mixed in a petroleum distillate solvent	TZM: exponentially decreasing emission rate	Yes / Controlled
(von Grote et al. 2006)	Dry cleaning in commercial and industrial shops and facilities	Perchloroethylene	TZM: constant emission rate	Yes / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(von Grote et al. 2003)	Metal degreasing in industrial machines	Pure Solvents: perchlorethylene and trichlorethylene	TZM: constant emission rate	No / Controlled
(Keil and Nicas 2003)	Spilling of small volumes of solvents	13 pure solvents: ethyl ether, n-pentane, acetone, n-hexane, methyl alcohol, MEK, 2-propanol, toluene, n-butyl acetate, 1-butanol, methyl chloride, chloroform, carbon disulfide	TZM: exponentially decreasing emission rate WMR	Yes (only for n-pentane) / Controlled
(Nicas 2003)	Filling a tank with gasoline	Benzene mixed in gasoline	TZM: constant emission rate	No / Controlled

References	Scenarios/Tasks	Chemicals	Type of model	Model performance testing / conditions
(Keil 2000)	Solvent evaporation test	Unspecified generic solvent	TZM: constant emission rate WMR Diffusion model	No / Controlled
(Keil 1998)	Cleaning of metal parts	Toluene	TZM: constant emission rate	Yes / Workplace

TZM = Two-Zone Model, WMR = Well-Mixed Room, ART = Advanced REACH Tool, TRA = Targeted Risk Assessment.

* Nicas (2016) and Nicas and Neuhaus (2008) studies involved the same simulation exposure data but different emission rate functions in relation to the exposure scenarios or tasks evaluated.

Table 5-2. Types of emission and methods of determination.

Type	Methods	References
Constant	Total amount of contaminant (mg) / total duration of the emission (min)	(Keil 2000; Keil and Murphy 2006; Spencer and Plisko 2007; Robbins et al. 2012; Hofstetter et al. 2013)
	$E = k_g (HC_{liq} - C_j) A$ E = emission rate, k_g = mass transfer coefficient, H = Henry's law constant = C_{gaz}/C_{liq} , C_{gaz} = concentration of contaminant in the gaseous phase, C_{liq} = concentration of contaminant in the liquid phase, C_j = near-field concentration, A = area of the solution film	(Earnest and Corsi 2013)
	Volumetric rate of solvent (ml/min) × density (g/ml) Air flow rate entering and exiting the room (m^3/min) × concentration measured in the room (mg/m^3) Interzonal air flow rate β (m^3/min) × concentration measured in the near-field (mg/m^3)	(Gaffney et al. 2008; Arnold et al. 2017a, 2017b)

Type	Methods	References
	<p>$G = F \times C$; and $C = [(X_m P_v MW \times 1000)/0.0623T_K]$</p> <p>G = emission rate, F = volumetric fill rate of solvent (m³/min), C = concentration measured in headspace air (mg/m³), $X_m P_v$ = Raoult's Law, X_m = mole fraction of the contaminant, P_v = contaminant vapor pressure, MW = molecular weight of the contaminant, T_K = temperature in Kelvin</p>	(Nicas 2003)
	<p>Emission factors based on the characteristics of the process:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Emissions during the opening of the machines (loading and unloading) • Emissions due to leakage of contaminants through machine covers • Emissions from the cleaned materials outside the machines 	(von Grote et al. 2003, 2006)
	<p>Emission factors based on two types of emissions:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Captured emission = air flow rate in the exhaust vent × concentration measured in the exhaust vent • Uncaptured emission = ventilation rate of the room × ambient average concentration 	(Keil 1998)

Type	Methods	References
Exponentially Decreasing	$G_t = \alpha M_0 e^{-\alpha t}$ G_t = Emission rate at a time t, M_0 = initial contaminant mass, α = First order loss rate constant, t = time	(Keil and Nicas 2003; Nicas et al. 2006; Nicas and Neuhaus 2008; Jayjock M et al. 2011; Nicas 2016; LeBlanc et al. 2018)
Intermittent	$S(t) = \sum_{k=1}^N g_k \alpha_k (t - t_k) e^{-\alpha_k (t - t_k)} H(t - t_k)$, $t_k = \sum_{i=1}^{k-1} \Delta t_i$ $S(t)$ = Source emission function t_k = onset time of the k-th emission event, g_k = amplitude of the k-th emission event, α_k = decay rate of the k-th emission event ; N= total number of emissions	(Persoons et al. 2011, 2012)

Table 5-3. Two-Zone model performance testing using Predicted-to-Measured concentration ratios.

References	Number of [P]/[M] ratios	Means	Min	10 th	25 th	50 th	75 th	90 th	Max	Zone	Test conditions
(LeBlanc et al. 2018)	1	NA	0.66							NF	Literature data
(Arnold et al. 2017a)	79	1.49	0.72	1.13	1.26	1.43	1.59	1.97	3.41	NF	Controlled
	244	1.09	0.74	0.86	0.93	1.02	1.27	1.36	1.87	FF	
(Arnold et al. 2017b)	4	2.93	0.82; 1.27; 1.39; 8.26							NF	Workplace
(Nicas 2016)	20	1.33	0.32	0.55	0.80	1.23	1.72	2.25	3.28	NF	Controlled
(Earnest and Corsi 2013)	6	1.09	0.76; 0.90; 1.01; 1.16; 1.23; 1.47							NF	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	2	1.51	1.06; 1.96							NF	Controlled
(Robbins et al. 2012)	32	1.48	0.42	0.76	0.90	1.24	2.01	2.93	3.17	NF	Controlled
	16	1.70	0.69	0.82	1.22	1.58	1.92	2.88	3.66	FF	

References	Number of [P]/[M] ratios	Means	Min	10 th	25 th	50 th	75 th	90 th	Max	Zone	Test conditions
(Persoons et al. 2012)	1	NA	1.21							NF	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	10	1.61	0.48; 0.86; 1.11; 1.26; 1.28; 1.38; 1.90; 2.12; 2.50; 3.27							NF	Controlled
	10	1.24	0.65; 0.77; 0.84; 0.87; 0.95; 1.05; 1.30; 1.37; 1.38; 3.2							FF	
(Spencer and Plisko 2007)	6	0.92	0.71; 0.71; 1.01; 1.01 1.03; 1.04							NF	Controlled
	6	0.75	0.66; 0.67; 0.79; 0.79; 0.79; 0.79							FF	
(Keil and Murphy 2006)	2	1.82	1.78; 1.85							NF	Controlled
	2	1.23	1.02; 1.44							FF	
(Nicas et al. 2006)	3	1.23	0.6; 1; 2.08							NF	Controlled
(Keil and Nicas 2003)	1	NA	1.47							NF	Controlled
	1	NA	1.28							FF	

[P] = Predicted concentration, [M] = Measured concentration; Min = minimum, Max = Maximum, NF = Near-field; FF = Far-field; NA

= not applicable.

Table 5-4. Predicted-to-Measured concentration ratios according to different parameters for controlled studies.

Variables	Modality	Far-field			Near-field		
		Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)	Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)
Zone		279	1.02	0.92 – 1.28	162	1.38	1.07 – 1.65
Geometry of the Near-field	Rectangle	NA	NA	NA	112	1.39	1.19 – 1.65
	Hemisphere	NA	NA	NA	42	1.09	0.91 – 1.83
	Cylinder	NA	NA	NA	6	1.08	0.92 – 1.21
	Cube	NA	NA	NA	2	1.51	1.28 – 1.73
Volume of the Near-field	Small: $\leq 0.5 \text{ m}^3$	NA	NA	NA	144	1.39	1.11 – 1.67
	Medium: $0.5 - 2.5 \text{ m}^3$	NA	NA	NA	16	1.02	0.86 – 1.21
	Large: $\geq 2.5 \text{ m}^3$	NA	NA	NA	2	1.51	1.28 – 1.73
Room volume	Small: $\leq 100 \text{ m}^3$	261	1.03	0.93 – 1.28	121	1.40	1.14 – 1.62
	Medium: $100 - 1000 \text{ m}^3$	18	0.85	0.79 – 1.23	38	1.23	0.86 – 1.83
	Large: $\geq 1000 \text{ m}^3$	0	NA	NA	3	1.00	0.80 – 1.54
Interzonal airflow rate β	Low: $\leq 3 \text{ m}^3/\text{min}$	260	1.03	0.93 – 1.28	111	1.41	1.15 – 1.65
	Moderate: $3 - 30 \text{ m}^3/\text{min}$	15	1.02	0.81 – 1.33	45	1.23	0.86 – 1.78
	High: $\geq 30 \text{ m}^3/\text{min}$	4	0.73	0.66 – 0.79	6	1.01	0.78 – 1.04

Variables	Modality	Far-field			Near-field		
		Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)	Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)
General ventilation (Q)	Low: ≤ 3 m ³ /min	260	1.03	0.93 – 1.28	117	1.40	1.14 – 1.62
	Moderate: 3 – 30 m ³ /min	15	0.84	0.79 – 1.16	38	1.15	0.86 – 1.45
	High: ≥ 30 m ³ /min	4	1.16	0.92 – 1.33	7	1.85	1.39 – 2.29
General ventilation (Q) (ACH)	Low: ≤ 3 ACH	262	1.03	0.93 – 1.28	124	1.39	1.11 – 1.62
	Moderate: 3 – 10 ACH	11	0.79	0.78 – 0.85	31	1.11	0.83 – 1.38
	High: ≥ 10 ACH	6	1.15	0.96 – 1.29	7	1.85	1.62 – 2.31
Emission rate	Constant	268	1.02	0.93 – 1.28	127	1.39	1.10 – 1.63
	Variable	11	1.05	0.85 – 1.33	35	1.27	0.86 – 1.90
Emission rate	Measured	244	1.02	0.93 – 1.27	85	1.41	1.23 – 1.56
	Estimated	35	1.28	0.79 – 1.58	77	1.21	0.87 – 1.90

RatioPM = Predicted-to-Measured concentration ratios, ACH = Air change per hour, IQR = Interquartile range, NA = not applicable.

5.10 Supplemental Materials

5.10.1 Equations for Two-Zone Model

- **Near-field**

$$C_{NF}(t) = \frac{G}{Q} + \frac{G}{\beta} + G \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_2 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \times \exp(\lambda_1 \times t) \\ - G \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_1 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \times \exp(\lambda_2 \times t)$$

- **Far-field**

$$C_{FF}(t) = \frac{G}{Q} + G \times \left[\frac{\lambda_1 \times V_{NF} + \beta}{\beta} \right] \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_2 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \exp(\lambda_1 \times t) \\ - G \times \left[\frac{\lambda_2 \times V_{NF} + \beta}{\beta} \right] \times \left[\frac{\beta \times Q + \lambda_1 \times V_{NF}(\beta + Q)}{\beta \times Q \times V_{NF}(\lambda_1 - \lambda_2)} \right] \exp(\lambda_2 \times t)$$

Where :

$$\lambda_1 = 0.5 - \left[\frac{\beta \times V_F + V_N(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right] + \sqrt{\left[\frac{\beta \times V_F + V_N(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]^2 - 4 \left[\frac{\beta \times Q}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]}$$

And

$$\lambda_2 = 0.5 - \left[\frac{\beta \times V_F + V_N(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right] - \sqrt{\left[\frac{\beta \times V_F + V_N(\beta + Q)}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]^2 - 4 \left[\frac{\beta \times Q}{V_{NF} \times V_{FF}} \right]}$$

Steady-state :

- **Near-field**

$$C_{NF}(SS) = \frac{G}{Q} + \frac{G}{\beta}$$

- **Far-field**

$$C_{FF}(SS) = \frac{G}{Q}$$

5.10.2 Figures and Tables

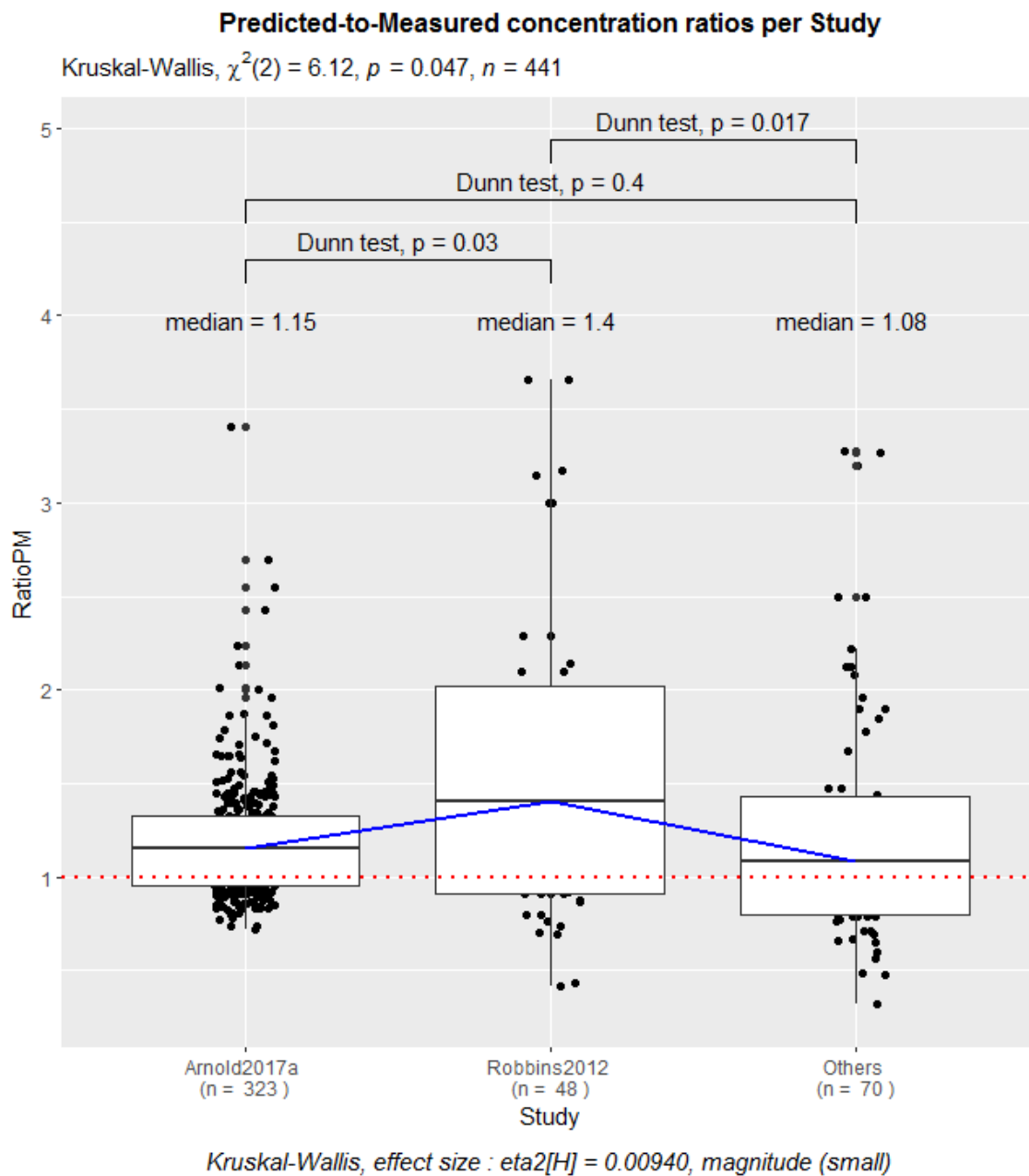


Figure 5-S1. Predicted-to-Measured concentration ratios per group of studies using the overall controlled studies data.

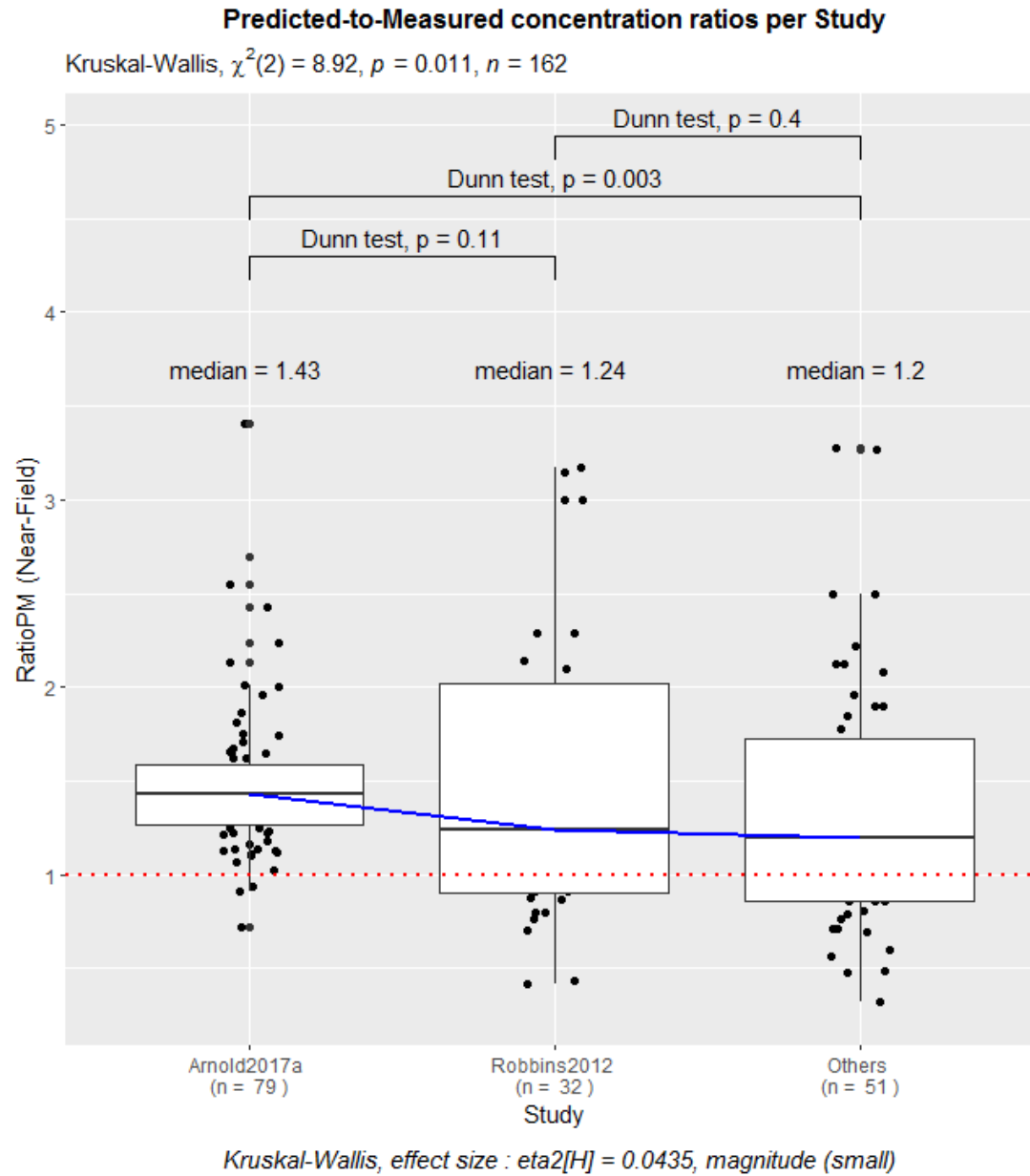


Figure 5-S2. Predicted-to-Measured concentration ratios per group of studies using the Near-field controlled studies data.

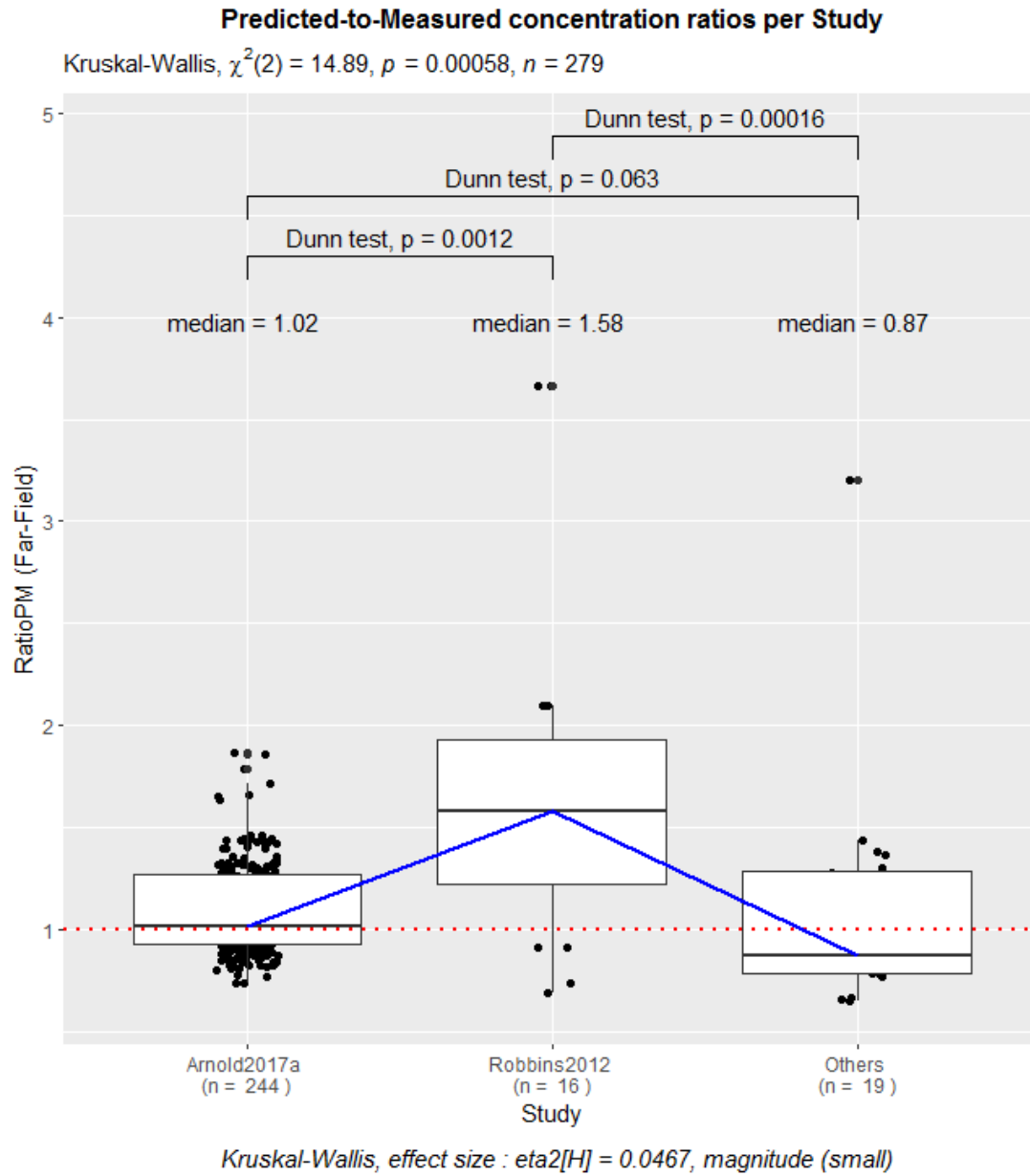


Figure 5-S3. Predicted-to-Measured concentration ratios per group of studies using the Far-field controlled studies data.

Table 5-S1. List of the tested solvents and number of exposure scenarios in which the solvents were used.

Solvents	Number of exposure scenarios
Benzene	6
Toluene	6
Acetone	4
Methyl chloride	3
Ethyl ether	2
n-hexane	2
2-butanone	2
Perchloroethylene	2
Isopropanol	2
Trichloroethylene	1
Phenol	1
Methanol	1
Ethanol	1
2-butoxyethanol	1

Solvents	Number of exposure scenarios
d-limonene	1
Xylene	1
Cyclohexane	1
n-pentane	1
Methyl alcohol	1
1-butanol	1
n-butyl acetate	1
Chloroform	1
Carbon disulfide	1
1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,2-trifluoroethyl ether	1
Methyl nonafluorobutyl ether	1
Ethyl nonafluorobutyl ether	1
1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl) pentane	1
1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane	1

Table 5-S2. Constant emission rates or models reported in the scientific publications.

References	Types of emission	Rates (mg/min) or models	Test conditions
(Arnold et al. 2017a)	Constant	39.6 to 129.6	Controlled
(Arnold et al. 2017b)	Constant	LN (220, 4)*, exposure scenario 1 ; LN (13.1, 2.3), exposure scenario 2 ; LN (16.3, 2.68), exposure scenario 3 ; LN (1600, 1.37), exposure scenario 4	Workplace
(Earnest and Corsi 2013)	Constant	520	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	Constant	13 600	Controlled
(Robbins et al. 2012)	Constant	0.015 to 2.92	Controlled
(Gaffney et al. 2008)	Constant	563 to 683	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	Constant	1283.3	Controlled
(Keil C. and Murphy 2006)	Constant	N (4400, 370)**, exposure 1; N (1300, 243), exposure 2	Controlled

References	Types of emission	Rates (mg/min) or models	Test conditions
(von Grote et al. 2006)	Constant	Emission factors based on: i) emissions during the opening of the machines, ii) leaking emissions through the covers of the machines, iii) emissions from the cleaned materials outside the machines	Controlled
(von Grote et al. 2003)	Constant	Emission factors based on: i) emissions during the opening of the machines (loading and unloading), ii) leaking emissions through the covers of the machines, iii) emissions from the cleaned materials outside the machines	Controlled
(Nicas 2003)	Constant	954	Controlled
(Keil CB. 2000)	Constant	100	Controlled
(Keil CB. 1998)	Constant	Emission factors based on: i) captured emission = air flow rate in the exhaust vent \times concentration measured in the exhaust vent, ii) uncaptured emission = ventilation rate of the room \times ambient average concentration	Workplace

*LN = lognormal distribution, **N = normal distribution.

Table 5-S3. First order loss rate constants (α) reported in the scientific publications.

References	Types of emission	First order loss rate constants (α) (min^{-1})	Test conditions
(LeBlanc et al. 2018)	Exponentially decreasing	2.3×10^{-3}	Literature data
(Nicas 2016)	Exponentially decreasing	0.139	Controlled
(Jayjock et al. 2011)	Exponentially decreasing	0.32 to 3.45	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	Exponentially decreasing	0.139	Controlled
(Nicas et al. 2006)	Exponentially decreasing	2.1×10^{-3} to 3.7×10^{-3}	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	Exponentially decreasing	0.27	Controlled

Table 5-S4. Geometries and dimensions of the Near-fields.

References	Geometry and dimensions	Test conditions
(Arnold et al. 2017b)	Hemispheres: *r = 0.7 to 1 m	Workplace
(Robbins et al. 2012)	Hemisphere: r = 0.4572 m	Controlled
(Persoons et al. 2012)	Hemisphere: r = 1 m	Controlled
(Persoons et al. 2011)	Hemisphere: r = 1 m	Controlled
(Gaffney et al. 2008)	Hemisphere: r = 1 m	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	Hemisphere: r = 1 m	Controlled
(Keil C. and Murphy 2006)	Hemisphere: r = 1 m	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	Hemisphere: r = 0.5 m	Controlled
(Nicas 2003)	Hemisphere: r = 0.76 m	Controlled
(Keil CB. 2000)	Hemisphere: r = 1 m	Controlled
(Keil CB. 1998)	Hemisphere: r = 1 m	Workplace
(LeBlanc et al. 2018)	Rectangular box: 1.09 × 0.58 × 0.84 m	Literature data
(Arnold et al. 2017a)	Rectangular box: 0.5 × 0.51 × 0.41 m	Controlled
(Nicas 2016)	Rectangular box: 1.22 × 0.53 × 0.76 m	Controlled

References	Geometry and dimensions	Test conditions
(Nicas and Neuhaus 2008)	Rectangular box: $1.22 \times 0.53 \times 0.76$ m	Controlled
(Nicas et al. 2006)	Rectangular boxes: ($1.09 \times 0.58 \times 0.84$ m) and ($0.79 \times 0.52 \times 0.62$ m)	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	Cube: side = 2 m	Controlled
(von Grote et al. 2006)	Cube: unspecified dimensions	Controlled
(von Grote et al. 2003)	Cube: unspecified dimensions	Controlled
(Earnest and Corsi 2013)	Cylinder: $h = 2$ m, surface of the base = 0.5 m^2	Controlled
(Jayjock et al. 2011)	Cylinder: $h = 2$ m, $r = 2$ m	Controlled

*r = radius, **h = height.

Table 5-S5. Volumes of the Near-fields and corresponding tasks.

References	Volume Near-field (m ³)	Tasks	Test conditions
(LeBlanc et al. 2018)	0.54	Cleaning metal parts in basins with scrub brush appliance	Literature data
(Arnold et al. 2017a)	0.1	Evaporation of solvents from syringes of 30 and 50 ml in a highly controlled environment	Controlled
(Arnold et al. 2017b)	1.1 2.1 1.0 1.1	Collecting a liquid sample from manufacturing vessel Making sand mold in iron foundry using a phenolic resin Removing nail polish and cleaning nails in a nail salon Cleaning Morehouse mixer in clean room environment	Workplace
(Nicas 2016)	0.5	Continuous application of a liquid penetrant on equipment parts on a work table	Controlled
(Earnest and Corsi 2013)	1	Floor surface cleaning using a broom previously dipped in a bucket containing cleaning products	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	8	Spraying paint on a surface area of 2.9 m ²	Controlled
(Robbins et al. 2012)	0.2	Cleaning metal surfaces using cotton pads	Controlled

References	Volume Near-field (m ³)	Tasks	Test conditions
(Persoons et al. 2012)	2.09	Decanting operations consisting in manually emptying and filling tissue processor reagent reservoirs (capacity of 5 L) at a teaching hospital pathology laboratory	Controlled
(Persoons et al. 2011)	2.1	Decanting operations consisting in manually emptying and filling tissue processor reagent reservoirs (capacity of 5 L) at a teaching hospital pathology laboratory	Controlled
(Jayjock et al. 2011)	25.1	Spilling 1 L of solvents in a room	Controlled
(Gaffney et al. 2008)	2.1	Cleaning of semiconductor wafers in a manufacturing setting	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	0.5	Application as a one-time bolus of a liquid penetrant on equipment parts on a work table	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	2.1	Loosening of rusted nuts and bolts from pipe flanges during the disassembly of solvent-coated metal parts	Controlled
(Keil C. and Murphy 2006)	2.1	Distillation and extraction experiments in an organic chemistry laboratory	Controlled

References	Volume Near-field (m ³)	Tasks	Test conditions
(Nicas et al. 2006)	0.54 and 0.26	Cleaning metal parts in basins with scrub brush appliance	Controlled
(von Grote et al. 2006)	100	Dry cleaning in commercial facilities with large clothes washing machines which loading capacity was up to 32 kg	Controlled
(von Grote et al. 2003)	100	Metal parts degreasing with large degreasing machines which loading capacity was up to 1,000 kg	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	0.26	Spilling of small volumes of solvents	Controlled
(Nicas 2003)	0.92	Filling a tank with gasoline using a pipe equipped with a nozzle at its end	Controlled
(Keil CB. 2000)	2.1	Solvent evaporation test from an emission source disposed on a work surface	Controlled

Table 5-S6. Interzonal air flow rates (β) and air speeds (s) reported in the scientific publications.

References	Interzonal air flow rates (β) (m ³ /min)	Air speeds (s) (m/min)	Test conditions
(LeBlanc et al. 2018)	7.05 and 11.6	9.1	Literature data
(Arnold et al. 2017a)	0.24 to 1.24	Not available	Controlled
(Arnold et al. 2017b)	3.5 to 94	3 to 30	Workplace
(Nicas 2016)	25.2	Not available	Controlled
(Earnest and Corsi 2013)	6	12	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	90	9	Controlled
(Robbins et al. 2012)	2.46	3.75	Controlled
(Persoons et al. 2012)	11.1	Not available	Controlled
(Persoons et al. 2011)	5.7	1.8	Controlled
(Jayjock et al. 2011)	17	0.9	Controlled
(Gaffney et al. 2008)	11.31	3.6	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	25.2	15.2	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	10.34 to 190.9	3.3 to 60.8	Controlled
(Keil C. and Murphy 2006)	11.3	3.6	Controlled

References	Interzonal air flow rates (β) (m ³ /min)	Air speeds (s) (m/min)	Test conditions
(Nicas et al. 2006)	7.05 and 11.6	9.1	Controlled
(von Grote et al. 2006)	13 and 20	Not available	Controlled
(von Grote et al. 2003)	10 to 12.5	Not available	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	2.7	3.4	Controlled
(Nicas 2003)	13.9	7.6	Controlled
(Keil CB. 2000)	5.76 to 22.1	LN (3.6, 1.96)	Controlled
(Keil CB. 1998)	6.7	Not available	Workplace

*LN = lognormal distribution.

Table 5-S7. General ventilation rates (Q) reported in the scientific publications.

References	General ventilation rates (Q)		Test conditions
	(m ³ /min)	(ACH)	
(LeBlanc et al. 2018)	165 and 187	2 and 3	Literature data
(Arnold et al. 2017a)	0.04 to 0.77	0.3 to 3	Controlled
(Arnold et al. 2017b)	6.2 to 140	4 to 22	Workplace
(Nicas 2016)	15.9	7	Controlled
(Earnest and Corsi 2013)	0.93	0.84	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	3.9	3	Controlled
(Robbins et al. 2012)	0.286	0.429	Controlled
(Persoons et al. 2012)	10.5	10	Controlled
(Persoons et al. 2011)	10.5	10	Controlled
(Jayjock et al. 2011)	9.17	6	Controlled
(Gaffney et al. 2008)	9 and 16	5 and 9,5	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	12 to 142.8	5.3 to 63	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	8.1	4.3	Controlled

References	General ventilation rates (Q)		Test conditions
	(m ³ /min)	(ACH)	
(Keil C. and Murphy 2006)	89	18	Controlled
(Nicas et al. 2006)	165 and 187	2 and 3	Controlled
(von Grote et al. 2006)	40 to 100	6 to 10	Controlled
(von Grote et al. 2003)	37 to 65	5.5 to 6.5	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	18.6	49	Controlled
(Keil CB. 2000)	20	2.4	Controlled
(Keil CB. 1998)	766 to 832	Not available	Workplace

Table 5-S8. Two-Zone model performance testing using the Near-field Predicted-to-Measured concentration ratios (controlled studies).

References	Number of ratios	[P]/[M] ratios values	Means	5 th	10 th	25 th	50 th	75 th	90 th	95 th	Test conditions
(Arnold et al. 2017a)	79	0.72 – 3.41	1.49	1.06	1.13	1.26	1.43	1.59	1.97	2.26	Controlled
(Nicas 2016)	20	0.32 – 3.28	1.33	0.48	0.55	0.80	1.23	1.72	2.25	2.54	Controlled
(Earnest and Corsi 2013)	6	0.76; 0.90 1.01; 1.16 1.23; 1.47	1.09	NA	NA	NA	1.09	NA	NA	NA	Controlled
(Hofstetter et al. 2013)	2	1.06; 1.96	1.51	NA	NA	NA	1.51	NA	NA	NA	Controlled
(Robbins et al. 2012)	32	0.42 – 3.17	1.48	0.58	0.76	0.90	1.24	2.01	2.93	3.06	Controlled
(Persoons et al. 2012)	1	1.21	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Controlled

References	Number of ratios	[P]/[M] ratios values	Means	5 th	10 th	25 th	50 th	75 th	90 th	95 th	Test conditions
(Nicas and Neuhaus 2008)	10	0.48 – 3.27	1.61	0.65	0.82	1.15	1.33	2.06	2.57	2.92	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	6	0.71; 0.71 1.01; 1.01 1.03; 1.04	0.92	NA	NA	NA	1.01	NA	NA	NA	Controlled
(Keil C. and Murphy 2006)	2	1.78; 1.85	1.82	NA	NA	NA	1.82	NA	NA	NA	Controlled
(Nicas et al. 2006)	3	0.6; 1; 2.08	1.23	NA	NA	NA	1	NA	NA	NA	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	1	1.47	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Controlled
Total	162	0.32 – 3.41	Mean: 1.39				Mean: 1.29				

NA: not applicable.

Table 5-S9. Two-Zone model performance testing using the Far-field Predicted-to-Measured concentration ratios (controlled studies).

References	Number of ratios	[P]/[M] ratios values	Means	5 th	10 th	25 th	50 th	75 th	90 th	95 th	Test conditions
(Arnold et al. 2017a)	244	0.74 – 1.87	1.09	0.83	0.86	0.93	1.02	1.27	1.36	1.44	Controlled
(Robbins et al. 2012)	16	0.69 – 3.66	1.70	0.73	0.82	1.22	1.58	1.92	2.88	3.66	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	10	0.65 – 3.2	1.24	0.70	0.76	0.85	1	1.35	1.56	2.38	Controlled
(Spencer and Plisko 2007)	6	0.66; 0.67 0.79; 0.79 0.79; 0.79	0.75	NA	NA	NA	0.79	NA	NA	NA	Controlled
(Keil C. and Murphy 2006)	2	1.44; 1.02	1.23	NA	NA	NA	1.23	NA	NA	NA	Controlled

References	Number of ratios	[P]/[M] ratios values	Means	5 th	10 th	25 th	50 th	75 th	90 th	95 th	Test conditions
(Keil CB. and Nicas 2003)	1	1.28	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	Controlled
Total	279	0.65 – 3.66	Mean: 1.20				Mean: 1.12				

NA: not applicable.

Table 5-S10. Two-Zone model performance testing using other approaches.

References	Model testing approaches	Test conditions
(LeBlanc et al. 2018)	Barplot comparing model estimate against a horizontal line representing the measured mean value	*Literature data
(Arnold et al. 2017a)	<p>ASTM D5157-97 guidelines based on 5 criteria:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Correlation coefficient $r \geq 0.9$ • Slope of the regression line $b = 0.75 - 1.25$ • Intercept of the regression line $a \leq (0.25 \times \text{average predicted concentrations})$ • Normalized Mean Square Error (NMSE) ≤ 0.25 • Normalized bias (Fractional Bias or FB) ≤ 0.25 <p>Model performance is considered adequate when the five criteria are simultaneously met.</p>	Controlled
	<p>AIHA exposure assessment framework:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Category 1: Highly Controlled exposure: $X_{95} \leq 0.10 \text{ **OEL}$ • Category 2: Well Controlled: $0.10 \text{ OEL} \leq X_{95} \leq 0.50 \text{ OEL}$ • Category 3: Controlled: $0.50 \text{ OEL} \leq X_{95} \leq \text{OEL}$ • Category 4: Poorly Controlled: $\text{OEL} \leq X_{95}$ 	

	AIHA exposure assessment framework assesses if the model predicts correctly the exposure control category to which actual exposures belong.	
(Arnold et al. 2017b)	AIHA exposure assessment framework	Workplace
(Earnest and Corsi 2013)	Time-varying concentration profiles for model estimates and measurements	Controlled
(Persoons et al. 2011)	Time series concentration profiles for model estimates and observed values	Controlled
(Gaffney et al. 2008)	Barplot comparing model estimates to measured values	Controlled
(Nicas and Neuhaus 2008)	Linear regression analysis of the predicted against the measured values	Controlled
	Pair t-test of the differences between predicted and measured concentrations	
	Non-parametric Wilcoxon signed rank tests of the measured versus predicted concentrations	
(Spencer and Plisko 2007)	Barplots comparing predicted air concentrations to measured air concentrations	Controlled
(von Grote et al. 2006)	Scatterplots comparing model estimates to measured data	Controlled
(Keil CB. and Nicas 2003)	ASTM D5157-97 guidelines	Controlled
(Keil CB. 1998)	Linear regression analysis of the predicted against the observed concentrations	Workplace

*Original data were taken from Nicas et al. 2006 (model estimate) and Fedoruk et al. 2003 (measured mean concentration).

**OEL: Occupational Exposure Limit.

Table 5-S11. Predicted-to-Measured concentration ratios according to different parameters for controlled studies (without the Robbins et al. 2012 study data).

Variables	Modality	Far-field			Near-field		
		Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)	Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)
Zone		263	1.02	0.92 – 1.27	130	1.38	1.13 – 1.62
Geometry of the Near-field	Rectangle	NA	NA	NA	112	1.39	1.19 – 1.65
	Hemisphere	NA	NA	NA	10	1.03	1.01 – 1.40
	Cylinder	NA	NA	NA	6	1.08	0.92 – 1.21
	Cube	NA	NA	NA	2	1.51	1.28 – 1.73
Volume of the Near-field	Small: $\leq 0.5 \text{ m}^3$	NA	NA	NA	112	1.39	1.20 – 1.65
	Medium: $0.5 - 2.5 \text{ m}^3$	NA	NA	NA	16	1.02	0.86 – 1.21
	Large: $\geq 2.5 \text{ m}^3$	NA	NA	NA	2	1.51	1.28 – 1.73
Room volume	Small: $\leq 100 \text{ m}^3$	245	1.02	0.93 – 1.27	89	1.41	1.22 – 1.56
	Medium: $100 - 1000 \text{ m}^3$	18	0.85	0.79 – 1.23	38	1.23	0.86 – 1.83
	Large: $\geq 1000 \text{ m}^3$	0	NA	NA	3	1.00	0.80 – 1.54
Interzonal airflow rate β	Low: $\leq 3 \text{ m}^3/\text{min}$	244	1.02	0.93 – 1.27	79	1.43	1.26 – 1.59
	Moderate: $3 - 30 \text{ m}^3/\text{min}$	15	1.02	0.81 – 1.33	45	1.23	0.86 – 1.78

Variables	Modality	Far-field			Near-field		
		Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)	Sample size	RatioPM (Median)	RatioPM (IQR)
	High: $\geq 30 \text{ m}^3/\text{min}$	4	0.73	0.66 – 0.79	6	1.01	0.78 – 1.04
General ventilation (Q)	Low: $\leq 3 \text{ m}^3/\text{min}$	244	1.02	0.93 – 1.27	85	1.41	1.23 – 1.56
	Moderate: $3 - 30 \text{ m}^3/\text{min}$	15	0.84	0.79 – 1.16	38	1.15	0.86 – 1.45
	High: $\geq 30 \text{ m}^3/\text{min}$	4	1.16	0.92 – 1.33	7	1.85	1.39 – 2.29
General ventilation (Q) (ACH)	Low: $\leq 3 \text{ ACH}$	246	1.02	0.93 – 1.27	92	1.40	1.20 – 1.56
	Moderate: $3 - 10 \text{ ACH}$	11	0.79	0.78 – 0.85	31	1.11	0.83 – 1.38
	High: $\geq 10 \text{ ACH}$	6	1.15	0.96 – 1.29	7	1.85	1.62 – 2.31
Emission rate	Constant	252	1.02	0.93 – 1.27	95	1.40	1.17 – 1.56
	Variable	11	1.05	0.85 – 1.33	35	1.27	0.86 – 1.90
Emission rate	Measured	244	1.02	0.93 – 1.27	85	1.41	1.23 – 1.56
	Estimated	19	0.87	0.79 – 1.29	45	1.21	0.86 – 1.85

RatioPM = Predicted-to-Measured concentration ratios, ACH = Air change per hour, IQR = Interquartile range, NA = not applicable.

5.10.3 References (Supplemental Materials)

Arnold SF, Shao Y, Ramachandran G. 2017a. Evaluating well-mixed room and near-field-far-field model performance under highly controlled conditions. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 14(6):427-437.

Arnold SF, Shao Y, Ramachandran G. 2017b. Evaluation of the well mixed room and near-field far-field models in occupational settings. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 14(9):694-702.

Earnest CM, Corsi RL. 2013. Inhalation exposure to cleaning products: application of a two-zone model. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 10(6):328-335.

Gaffney S, Moody E, McKinley M, Knutsen J, Madl A, Paustenbach D. 2008. Worker exposure to methanol vapors during cleaning of semiconductor wafers in a manufacturing setting. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 5(5):313-324.

Hofstetter E, Spencer JW, Hiteshew K, Coutu M, Nealley M. 2013. Evaluation of recommended REACH exposure modeling tools and near-field, far-field model in assessing occupational exposure to toluene from spray paint. *The Annals of occupational hygiene*. 57(2):210-220.

Jayjock M, Logan P, Mader B, Owens J, Eldridge J, Costello M, Morken M, Lieder P. 2011. Modeled comparisons of health risks posed by fluorinated solvents in a workplace spill scenario. *The Annals of occupational hygiene*. 55(2):202-213.

Keil C. 1998. The Development and Evaluation of an Emission Factor for a Toluene Parts-Washing Process. *American Industrial Hygiene Association journal*. 59(1):14-19.

Keil C. 2000. A tiered approach to deterministic models for indoor air exposures. *Applied occupational and environmental hygiene*. 15(1):145-151.

Keil C, Murphy R. 2006. An application of exposure modeling in exposure assessments for a university chemistry teaching laboratory. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 3(2):99-106.

Keil C, Nicas M. 2003. Predicting Room Vapor Concentrations Due to Spills of Organic Solvents. *AIHA Journal*. 64(4):445-454.

LeBlanc M, Allen JG, Herrick RF, Stewart JH. 2018. Comparison of the near field/far field model and the advanced reach tool (ART) model V1.5: exposure estimates to benzene during parts washing with mineral spirits. *Int J Hyg Environ Health*. 221(2):231-238.

Nicas M. 2003. Using mathematical models to estimate exposure to workplace air contaminants. *Chem Health Saf*.14-21.

Nicas M. 2016. The near field/far field model with constant application of chemical mass and exponentially decreasing emission of the mass applied. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 13(7):519-528.

Nicas M, Neuhaus J. 2008. Predicting benzene vapor concentrations with a near field/far field model. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 5(9):599-608.

Nicas M, Plisko MJ, Spencer JW. 2006. Estimating benzene exposure at a solvent parts washer. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 3(5):284-291.

Persoons R, Maitre A, Bicout DJ. 2011. Modelling the time profiles of organic solvent concentrations for occupational exposure assessment purposes. *The Annals of occupational hygiene*. 55(4):421-435.

Persoons R, Maitre A, Bicout DJ. 2012. Modelling occupational inhalation exposure to concentration peaks of chemicals and associated health risk assessment. *The Annals of occupational hygiene*. 56(8):934-947.

Robbins A, Krause MW, Atallah R, Plisko MJ. 2012. Comparison of exposure measurements to near field–far field modeled results for benzene and base solvents during a cleaning process using plain or 0.1 % benzene spiked toluene and xylene. *Chem Health Saf.*(19):3-11.

Spencer JW, Plisko MJ. 2007. A comparison study using a mathematical model and actual exposure monitoring for estimating solvent exposures during the disassembly of metal parts. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 4(4):253-259.

von Grote J, Hurlimann C, Scheringer M, Hungerbuhler K. 2003. Reduction of occupational exposure to perchloroethylene and trichloroethylene in metal degreasing over the last 30 years: influences of technology innovation and legislation. *Journal of exposure analysis and environmental epidemiology*. 13(5):325-340.

von Grote J, Hurlimann C, Scheringer M, Hungerbuhler K. 2006. Assessing occupational exposure to perchloroethylene in dry cleaning. *Journal of occupational and environmental hygiene*. 3(11):606-619.

Chapitre 6 – Prédiction de la constante du taux d'évaporation alpha (α) à partir de petits déversements de solvants organiques en environnement contrôlé

DEUXIÈME ARTICLE

Predicting first-order evaporation rate constant alpha (α) from small spills
of organic solvents in a controlled environment

**Spéro Franck Abattan ^a, Jérôme Lavoué ^a, Stéphane Hallé ^b, Ali Bahloul ^c, Daniel Drolet ^a,
Maximilien Debia ^a.**

^a Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Centre de
Recherche en Santé Publique (CReSP), Université de Montréal, 2375 chemin de la Côte Ste-
Catherine, Montreal H3T 1A8, Canada

^b Department of Mechanical Engineering, École de Technologie Supérieure, 1100 rue Notre-Dame
Ouest, Montreal H3C 1K3, Canada

^c Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), 505, Boul. de
Maisonnette Ouest, Montreal H3A 3C2, Canada

Article publié dans “ *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* ”, 19:4, 210-222, DOI:
10.1080/15459624.2022.2040736

Contributions des co-auteurs

SFA a contribué à la conception du projet et a réalisé la collecte des données, l'analyse des données et la préparation du manuscrit. MD et JL ont contribué à la conception du projet, à la préparation et à la révision du manuscrit. DD a participé à la collecte des données et à la révision du manuscrit. SH et AB ont contribué à la révision du manuscrit.

6.1 Abstract

Exposures to vapors generated by small spills of organic solvents are common in the occupational hygiene practice. In these scenarios, contaminant mass release is exponentially decreasing, driven by an evaporation rate constant alpha (α). Knowing α is fundamental for adequately modeling peak concentrations and/or short-term exposures that occur and for achieving efficient occupational risk analysis and management.

The purpose of this study was to measure alpha experimentally using a gravimetric approach in a controlled environment during solvent evaporation tests designed to simulate small spills of solvents. The effects of several factors on α were evaluated. Equations based on regression models derived from the experimental data were proposed for predicting α . Predictions were externally validated against experimental data.

A total of 183 tests was performed. Data analyses found that alpha (α) values increased with vapor pressure, spill surface area-to-spill volume ratio, and air speed across the spill. Larger α were associated with petri dish containers compared to watch glasses. Three regression models were created for predicting α . They had four variables in common, namely vapor pressure, molecular weight, air speed above the liquid, and surface tension of the liquid. The fifth variable was either spill volume, spill surface area, or spill surface area-to-spill volume ratio. The R^2 of the regression models were equal to 0.98. External validation showed mean relative errors of -32.9, -32.0 and -25.5 %, respectively, with associated standard deviations of the relative errors of 17.7, 33.3, and 26.0 %, respectively, and associated R^2 of 0.92, 0.65, and 0.87, respectively.

The proposed equations can be used for estimating α in exposure scenarios similar to those evaluated in this study. Moreover, these models constitute a step further in the improvement of knowledge on estimating evaporation rates for small spills of organic solvents.

Keywords : Decreasing emission models; evaporation rate; exposure assessment; model validation; small spills; solvents.

6.2 Introduction

Physical-chemical models are increasingly used in the workplace to assess contamination of workplaces and estimate exposure levels to different air contaminants (Sahmel et al. 2009; Jayjock et al. 2011; Abattan et al. 2021).

These models combine various contaminant dispersion constructs (well-mixed room model, two-zone model, diffusion models, Computational Fluid Dynamics models (CFD)) with different contaminant mass emission rate functions to estimate contaminant air concentrations in various occupational exposure scenarios (Keil et al. 2009). Therefore, knowing contaminant mass emission rate functions is an important and critical step in the process of modeling occupational exposures (Jayjock et al. 2011a; Persoons et al. 2012).

Two main contaminant mass emission scenarios are frequently described in occupational hygiene : constant mass emission scenarios and decreasing mass emission scenarios (Jayjock et al. 2011a). Constant mass emission scenarios involve evaporation from open vessels or large spills of volatile liquids with constant surface areas. Decreasing contaminant mass emission occurs when the spilled liquid surface area decreases over time during evaporation (Jayjock et al. 2011a). The associated model assumes an exponential decay process in which the emission rate G can be calculated using the following equation (Keil and Nicas 2003) :

$$G_t = \alpha M_0 e^{(-\alpha t)} \quad (1)$$

where G_t is the instantaneous mass emission rate (mg/min), α the evaporation rate parameter/constant (min^{-1}), M_0 the initial mass of the spilled solvent (mg), and t the elapsed time (min) since the spill.

Decreasing contaminant mass emission models have been applied to exposure scenarios such as the application or spraying of a volatile substance onto a substrate (Nicas et al. 2006; Nicas and Neuhaus 2008; Plisko and Spencer 2008; Nicas 2016), the off-gassing of sorbed contaminants (Nicas 2003; Reinke et al. 2009) and the small uncontained spills of organic solvents (Keil and Nicas 2003; Jayjock et al. 2011a).

Several approaches have been proposed for estimating the evaporation rate constant α (Keil and Nicas 2003; Jayjock et al. 2011a, 2011b; Hewett and Ganser 2017). These approaches require to determine alpha (α) experimentally using either the gravimetric measurement of the solvent mass loss over time, or the curve of the gas phase concentration of the solvent measured over time within a well-mixed test chamber (Jayjock et al. 2011b). However, the chamber method needs important resources which may not be accessible to all occupational hygienists in the field (Jayjock et al. 2011a).

To help estimating α rapidly, a prediction equation (derived from laboratory experimentation) has been proposed (Keil and Nicas 2003). This study showed a linear relationship between alpha (α), the vapor pressure of the chemical, and the spill surface area-to-spill volume ratio (Keil and Nicas 2003) according to Equation 2 :

$$\alpha \text{ (min}^{-1}\text{)} = 0.000524 \text{ VP} + 0.0108 \text{ SA/VOL} \quad (2)$$

where VP = vapor pressure of the chemical (mmHg); SA/VOL = spill surface area-to-spill volume ratio (cm^{-1}).

This method requires only three parameters relatively easily accessible to occupational hygienists. The authors reported that including both vapor pressure and the spill surface area-to-spill volume ratio in a predictive model (Equation 2) significantly improved the prediction of alpha compared to a model that involved just one variable (i.e., the vapor pressure). But they recognized that data were too limited to draw any generalized conclusion (Keil and Nicas 2003).

Moreover, Equation 2 was obtained in a specific laboratory setting. It may not be valid for modeling concentration profiles in all exponentially decreasing emission scenarios as alpha (α) can be influenced by several other factors including ambient temperature, atmospheric pressure, relative humidity, air movement/speed over the solvent surface, shape of the container, and nature of the substrate (smooth surface vs. porous surface) (Keil and Nicas 2003; Plisko and Spencer 2008; Jayjock et al. 2011a; Hewett and Ganser 2017).

Several studies have identified air speed as a major influential parameter on evaporation rate (Hummel et al. 1996; Lennert et al. 1997). For example, in Hummel et al. (1996), measured evaporation rates were 2 to 18 times higher when air speeds increased from 51 to 508 cm/s, depending on the tested chemical (Hummel et al. 1996). In Lennert et al. (1997), an analysis of variance on experimental data showed that air speed was a significant parameter for the evaporation rate (Lennert et al. 1997). A number of different published algorithms recognized the influence of molecular weight (MW) on evaporation rate (Mackay and Matsugu 1973; Gray 1974; Hummel et al. 1996). A recent publication has identified surface tension of the spilled liquid and spill surface area among the factors that influence organic solvent evaporation (Keil and Miller 2020).

All factors that influence alpha (α) are not fully understood and well-described. For example, Keil and Nicas highlighted the need for continuing researches on the effects of spill size and surface geometry on the evaporation rate constant α (Keil and Nicas 2003).

The aims of this study were : (i) to investigate the evaporation rate constant α and its potential influencing parameters in the case of small spills of five organic solvents and (ii) to propose equations for estimating α .

6.3 Methods

The study consisted in determining experimentally first-order evaporation rate constants (α), using a gravimetric approach, during solvent evaporation tests which were representative of decreasing contaminant mass emission scenarios. The tests were performed under different experimental conditions. Several influencing factors on alpha (α) were studied and predictive equations (based on regression models obtained from the experimental data) were proposed for estimating α .

6.3.1 Experimental design

The tests were conducted under controlled environment with air temperature ranging from 20 to 22 °C, atmospheric pressure ranging from 735 to 765 mmHg, and relative humidity ranging from 24 to 34 %. To determine the evaporation rate constants α , scenarios of small spills were carried out with five volumes (1 mL, 3 mL, 6 mL, 10 mL, 20 mL) of five solvents (acetone, n-hexane, 2-butanone, 2-propanol, toluene). Solvents were transferred to two types of containers (watch glasses of 12.4 cm of diameter and petri dishes of 10 cm of diameter). The containers were placed on top of an analytical balance connected to a computer that automatically recorded, every

25 sec, the change in the solvent mass until complete evaporation occurred. The recorded masses were directly imported into an Excel file from which evaporation rate constants (α) were estimated using the approach proposed by Keil and Nicas (2003). This approach consists in graphically determining the slope of the mass decay curve established according to the time (t) and the natural logarithm of the remaining mass to the initial mass ratio ($\ln(\frac{M_t}{M_0})$). The estimate of the evaporation rate constant α corresponds to the absolute value of the slope for the least-squares regression line fitted to the data covering the loss of the first 75 % of mass.

A Sartorius CPA423S analytical balance was used for the gravimetric measurement of the mass loss related to the evaporation of the solvents. Spill diameters were immediately measured after the solvents were transferred to the containers using a standard marked ruler placed on the analytical balance underneath the containers. Note that spill diameters were not measured in the petri dish tests due to the irregularity/complexity in the shape of the liquid pool in the petri dish. A VelociCalc Plus (TSI, Inc., Shoreview, MN) was used to measure environmental parameters such as ambient temperature, atmospheric pressure, relative humidity and air speed above the emission source.

The five tested organic solvents were selected based on representativeness of substances often used in the workplace and coverage of a wide range of vapor pressures. The main properties of the five solvents are summarized in Table 6-1. All the values were taken from CNESST chemical substances toxicological repository (CNESST 2021), except for the surface tensions which came from online database (DataPhysics-Instruments 2021) and the TLV[®]-TWA (Threshold Limit Values–Time Weighted Average) taken from the 2020 ACGIH[®] booklet (ACGIH 2020).

Three conditions of ventilation were tested to evaluate the effect of the air speed across the liquid pool on the evaporation rate constant. In the first condition (termed without ventilation), the tests were carried out on a laboratory bench with measured air speeds approximately around 0.025 m/sec. In the second condition (termed with ventilation), the tests were carried out under a laboratory hood where measured air speeds were between 0.2 and 0.28 m/sec. In the third condition, a stand fan was used with measured air speeds set at 0.5, 1, and 2 m/sec. Air speeds were measured at 1 cm over the liquid pool.

Overall, five solvents, five volumes, two types of containers, and three conditions of ventilation were considered for evaluations. The initial goal of the research was to measure the evaporation rate constants alpha (α) in exposure scenarios involving all possible combinations of these variables. But, in practice, we were not able to carry out the tests for all the combinations. Table 6-2 shows the final experimental design.

Each exposure scenario was run in triplicate to verify the reproducibility of the results. Variability in the results was assessed by calculating the relative standard deviations (coefficients of variation) for alphas across the triplicates.

Finally, due to the imbalance in the experimental data (i.e., incomplete assessment for air speed, spill volume, and spill container) (Table 6-2), different subsets of the experimental database were used for the analyses depending on the objectives. Note that data subsetting was carried out on the purpose of making sure that the datasets being used for the analyses were as balanced as possible. The full experimental database was also used when indicated.

6.3.2 Data analysis

A multiple regression procedure was performed to evaluate the association of different parameters with the evaporation rate constant α and select the best model for predicting α given the experimental data at hand. Seven explanatory variables were considered (vapor pressure (VP), spill volume (Vol), spill surface area (SA), spill surface area-to-spill volume ratio (SA/Vol), molecular weight (MW), air speed (Speed), and surface tension (ST)). The response variable was the evaporation rate constant α . Correlation analysis was run to check for the association between two or more variables (multicollinearity). For this analysis, all the variables were standardized using a z-score transformation procedure so that each standardized variable has a mean of zero and a standard deviation of one. Note that the standardization of the variables, the correlation tests and the regression analyses were conducted using the watch glass dataset, the largest subset of balanced data taken from the present experimental study's data (Table 6-S1 in supplemental materials).

A list of plausible models was defined using the approach described by Burnham and Anderson (Burnham and Anderson 2002; Burnham and Anderson 2004). Given that we had seven explanatory variables at hand, the number of all possible models was $N = 2^7 = 128$. But, based on the Keil and Nicas study that showed a relationship between alpha (α), VP, SA, and Vol (Keil and Nicas 2003), we considered, as candidate models for the analyses, the models that necessarily included the following pairs of variables : VP and Vol, VP and SA, and VP and SA/Vol ratio, which led us to a total set of 24 plausible models (Table 6-S2 in supplemental materials).

The modeling process was performed considering a logarithmic relationship between alpha (α) and the tested explanatory variables ($\log(\alpha) = f(\log(\text{predictors}))$) (Figures 6-S1 and 6-S2 in supplemental materials show the rationale for this choice based on the comparison of the residual analyses using different linear and logarithmic models).

Akaike Information Criterion (AIC) was calculated for each model to support the model selection analysis. AIC quantify information loss when a model is used to approximate the truth. The “best” model over a set of models is the one with the lowest AIC.

Model validation was carried out through a two-steps process. First, an internal validation using a subset of the experimental data from the present study (n = 60) in order to confirm the robustness of the predictive equations when restricted to a balanced dataset (Table 6-S3 in supplemental materials). Second, an external validation using experimental data from Keil and Nicas (2003) study (n = 60) (Table 6-S4 in supplemental materials). Note that the air speed of 0.057m/sec reported by Keil and Nicas (2003) was used during the external validation process.

For the validation processes, the predicted alphas from our models were compared against the measured alphas (experimental alpha values). Equation 3 was used in the back transformation step in order to provide unbiased predicted values for alphas from our models (Baskerville 1972; Cox et al. 2008; Zeng and Tang 2011).

$$Alpha = \exp(\hat{y}) * \exp(0.5 \sigma^2) \quad (3)$$

where \hat{y} = alpha predicted in log scale, σ = residual standard error of the model in log scale, and $\exp(0.5 \sigma^2)$ = lognormal bias correction factor (Cox et al. 2008; Zeng and Tang 2011).

According to Beauchamp and Olson (1973), the log-transformation of raw data generates a distortion in the logarithmic regression model estimates as it “compresses” the largest values of the distribution which tend to have less “leverage” than smaller values in creating the estimates (Beauchamp and Olson 1973). The lognormal bias correction factor adjusts for this distortion (Beauchamp and Olson 1973; Miller 1984; Cox et al. 2008; Zeng and Tang 2011).

The quality of the predictions was evaluated using an approach based on the predicted-measured differences, which allowed to calculate the percentages of error (PE) (also referred to as relative errors) according to Equation 4. Then prediction bias (defined as mean percentage of error (MPE)) and prediction precision (defined as standard deviation of the percentages of error (SdPE)) were calculated using Equations 5 and 6, respectively.

$$PE_i = \left(\frac{Predicted_i - Measured_i}{Measured_i} \right) * 100 \quad (4)$$

$$Bias = MPE = \frac{\sum_{i=1}^n PE_i}{n} \quad (5)$$

$$Precision = SdPE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (PE_i - MPE)^2}{n-1}} \quad (6)$$

All the analyses were performed using the software program R (version 4.1.0, R Core Team, Vienna).

6.4 Results

6.4.1 Determination of the evaporation rate constant alpha (α)

Figure 6-1 shows an example of evaporation data plots for the five solvents using a spill volume of 1 mL in a watch glass of 12.4 cm diameter. Contaminant mass emission is exponentially decreasing over time.

6.4.2 General descriptive data analysis

Sixty-four exposure scenarios were evaluated among which 58 were tested in triplicates (174 tests), three in duplicates (six tests) and three were single tests, resulting in a total of 183 tests. Overall, alpha (α) values ranged from 0.002 to 0.448 min⁻¹ with an average value of 0.076 min⁻¹.

For the 61 groups of repeated measurements (58 triplicates and three duplicates), relative standard deviations for alphas varied from 0 to 24.8 % (mean = 5.4 %, 25th percentile = 2.5 %, 50th percentile = 4.2 %, 75th percentile = 7 %).

Table 6-3 presents an overview of the alpha values for the five solvents and for the full experimental database.

6.4.3 Bivariate analyses

6.4.3.1 Vapor pressure, spill volume, spill surface area, and spill surface area-to-spill volume ratio

The values of the parameter “vapor pressure” were available for all the tests. Therefore, the full experimental database (n = 183) was used for the analysis. For spill volume, spill surface area and spill surface area-to-spill volume ratio, a balanced dataset for these variables (watch glass tests for “without ventilation” condition, n = 74) was used for the analyses.

Figure 6-2 shows the relationships between vapor pressure (A), spill volume (B), spill surface area (C), spill surface area-to-spill volume ratio (D), and alpha (α) for the five solvents.

A larger vapor pressure was associated with a larger α (A). As spill volume and spill surface area increased, α decreased (B and C). The larger was the spill surface area-to-spill volume ratio, the larger was α (D).

6.4.3.2 Air speed across the liquid pool

The effect of air speeds was mainly evaluated for watch glass tests. Two air speed levels were tested using spill volumes of 1 and 3 mL of all solvents. Four air speed levels were tested using spill volumes of 10 and 20 mL of acetone (Table 6-2). The analyses were performed using data related to each type of these experimentations.

Figure 6-3 shows the relationships between ventilation and alpha (α) for spill volumes of 1 and 3 mL of all five solvents tested for two air speed levels (A), and for spill volumes of 10 and 20 mL of acetone tested for four air speed levels (B).

For (A), larger alphas (α) were observed for ventilated conditions compared to unventilated conditions. For spill volume of 1 mL, α were 70 to 150 % higher for ventilated conditions. For spill volume of 3 mL, α were 53 to 124 % higher for ventilated conditions.

For (B), a significant increase in α values was observed for spills of 10 and 20 mL of acetone when the air speeds increased from 0.025 to 2 m/sec. Alphas (α) were 180 to 900 % higher depending on the tested conditions.

6.4.3.3 Shape of the containers

Two types of containers were used to evaluate the effect of the geometry of emission source on evaporation rate constants : watch glass of 12.4 cm diameter and petri dish of 10 cm diameter. All spill volumes were tested only for three solvents (Acetone, n-Hexane, and MEK) for “without ventilation” condition (Table 6-2). The analyses were performed using data related to each type of these experimentations.

Figure 6-4 shows the relationships between shape of container and alpha (α) for acetone, n-hexane, and MEK.

For acetone, α were, on average, 83 % and 22 % higher for petri dish vs. watch glass tests for 1 mL and 3 mL spills, respectively. For larger volumes (6 mL, 10 mL, and 20 mL), there was no notable difference between alphas regardless of the shape of the containers.

For n-hexane, α were, on average, 45 % and 19 % higher for petri dish vs. watch glass tests for 1 mL and 3 mL spills, respectively. For larger volumes (6 mL, 10 mL), there was no notable difference between alphas regardless of the shape of the containers. For spills of 20 mL, α were lower for petri dish vs. watch glass tests.

For MEK, α were, on average, 86 % and 37 % higher for petri dish vs. watch glass tests for 1 mL and 3 mL spills, respectively. For larger volumes (6 mL), there was no notable difference between alphas regardless of the shape of the containers.

6.4.4 Predicting the evaporation rate constant alpha (α)

Twenty-four regression models were identified as candidate models for predicting alphas. Table 6-S5 in supplemental materials presents the models and their corresponding AIC values. All models within 10 AIC units from the best model were considered as all plausible models for predicting alphas according to the guidelines proposed by Burnham and Anderson (Burnham and Anderson 2002), which led to the selection of models 24–24, 8–24, and 16–24 (supplemental materials, Table 6-S5). These models had four variables in common (vapor pressure (VP), molecular weight (MW), air speed above the liquid (Speed), surface tension of the liquid (ST)) and a fifth variable which was either spill surface area (SA), spill volume (Vol), or spill surface area-to-spill volume ratio (SA/Vol).

Equations for predicting alphas, using regression models 24–24, 8–24, and 16–24 were presented as followed :

- For model 24-24 with spill surface area (SA)

$$\text{Alpha} = \exp[-3.30 + 0.91 \times \log (VP) - 1.40 \times \log (SA) + 0.74 \times \log (MW) + 0.37 \times \log (\text{Speed}) - 0.40 \times \log (ST)] \quad (7)$$

- For model 8-24 with spill volume (Vol)

$$\text{Alpha} = \exp[-7.17 + 0.91 \times \log (VP) - 0.63 \times \log (Vol) + 0.74 \times \log (MW) + 0.37 \times \log (\text{Speed}) - 0.39 \times \log (ST)] \quad (8)$$

- For model 16-24 with spill surface area-to-spill volume ratio (SA/Vol)

$$\text{Alpha} = \exp \left[-10.38 + 0.91 \times \log (VP) + 1.16 \times \log \left(\frac{SA}{Vol} \right) + 0.73 \times \log (MW) + 0.37 \times \log (\text{Speed}) - 0.39 \times \log (ST) \right] \quad (9)$$

To obtain unbiased predicted values for alphas, Equations 7–9 were multiplied by the lognormal bias correction factor (Equation 3 in the methods section). The calculated lognormal bias correction factor was equal to 1.01 in all cases (leading to an increase of 1 % in the alpha values), which was judged negligible. Therefore, it was not considered in the presentation of the predictive equations.

6.4.5 Validation of the predictive models

Comparisons of the predicted and measured alpha values using equations based on regression models 24–24, 8–24, and 16–24 are presented in Figure 6-5.

For internal validation, predicted alphas using Equations 7 (model 24–24), 8 (model 8–24), and 9 (model 16–24) closely matched the measured alphas, with R² equal to 0.98, and the slopes

of the regression lines close to 1. For external validation, predicted alphas were slightly lower than measured alphas regardless of the equations. However, predictions were better for Equations 8 (model 8–24) and 9 (model 16–24) with R^2 of 0.92 and 0.87 respectively, vs. Equation 7 (model 24–24) for which the R^2 was 0.65.

For internal validation, the mean percentages of error were less than 2 % and the standard deviations of the percentages of error were less than 12 %. For external validation, the mean percentages of error were –32.0, –32.9, and –25.5 %, respectively, with associated standard deviations of the percentages of error of 33.3, 17.7, and 26.0 %, respectively (Table 6-4).

6.5 Discussion

The present study is one of the few, along with Keil and Nicas' 2003 study (Keil and Nicas 2003), that investigated contaminant mass emission rates for small spills of organic solvents. Small spills of solvents can pose serious health risk (notably acute toxic effects) for workers during the clean-up and/or emergency response activities because high concentrations of toxic substances can be reached rapidly, especially at the beginning of the spill, followed by a decreasing emission phase (Keil and Nicas 2003; Jayjock et al. 2011a). Therefore, understanding evaporation process during small spills of solvents and its driving factors is essential as it allows occupational health professionals to adequately estimate peak concentrations and/or short-term exposures, and appropriately manage risks that are inherent to these exposure scenarios.

6.5.1 Determinants of the evaporation rate constant alpha (α)

Data analyses showed that evaporation rate constant alpha (α) is influenced by factors such as vapor pressure of the chemical, spill volume, spill surface area, spill surface area-to-spill volume ratio, air speed across the spill, and to a lesser degree, shape of the container.

Thus, larger vapor pressure was associated with larger evaporation rate constant (α) (Figure 6-2A). Vapor pressure of a liquid chemical relates to the pressure that the liquid exerts as it moves to vapor phase (tendency of molecules and atoms to escape from the liquid chemical) (Keil 2009). The higher the pressure, the weaker the intermolecular forces between molecules in the liquid, the faster the liquid evaporates, which consequently implies higher α for decreasing contaminant mass emission scenarios. This observation is consistent with Keil and Nicas (2003) who also reported a strong positive linear relationship between vapor pressure and α (Keil and Nicas 2003).

The larger the spill volume was, the smaller was α (Figure 6-2B). This observation is explained by the fact that, for the same substance (exhibiting the same physical-chemical characteristics), smaller spill volume would probably evaporate faster than larger spill volume (all other factors that affect the rate of evaporation held identical), which would result in larger α for decreasing mass emission scenarios. Note that the inverse relationship observed between spill volume and alpha (α) appeared to be nonlinear, as for larger spill volumes (10 and 20 mL), there was little change in alpha values, regardless of the tested solvent (and therefore, regardless of the vapor pressure of the tested solvent).

A negative association was observed between spill surface area and α . As spill surface area increased, α decreased (Figure 6-2C). Spill surface area is related to spill volume given that it was calculated based on the diameter of the spill. Therefore, increasing spill volume would

automatically increase spill surface area in the context of unconstrained spill, which would be associated to smaller α as described above (see effect of spill volume section).

A positive association was observed between spill surface area-to-spill volume ratio (also referred to as spill size by Keil and Nicas (2003)) and α . The larger was spill surface area-to-spill volume ratio, the larger was α (Figure 6-2D). The reason resides in the fact that larger spill surface area-to-spill volume ratios were associated to smaller spill volumes which were associated to larger α . Keil and Nicas (2003) also found a similar relationship in their study.

Highest α were observed as air speeds across the spills increased. Evaluations made using watch glass data, after stratifying the parameters, showed that alphas (α) were 53 to 900 % higher for ventilated tests vs. unventilated tests depending on the tested conditions (Figure 6-3). These results illustrate how significant the impact of air speed on α can be. A greater movement of air above the liquid pool carries off more vapor (high mass transfer coefficient), resulting in the increase of evaporation rate, and higher α for decreasing mass emission scenarios. Lennert et al. (1997) mentioned that increasing air speed/velocity reduces the thickness of the boundary layers that exist at the surface of a liquid pool (emission source), which reduces the resistance to evaporation and therefore increases the evaporation rate (Lennert et al. 1997).

Larger α were observed when spill containers were petri dishes compared to watch glasses but only for small spills. Evaluations showed that alphas (α) were, on average, 19 to 86 % higher for petri dish vs. watch glass depending on the tested conditions. However, these results were obtained for smaller spill volumes of solvents; for larger spill volumes (6 mL, 10 mL, and 20 mL), there was no notable difference between alphas regardless of the shape of the containers (Figure 6-4). Differences between alphas (α) according to the shape of the container (notably for smaller

spills) may be explained by the spill sizes, probably larger in petri dishes compared to watch glasses. The larger the spill size, the greater the evaporation rate.

6.5.2 Predicting the evaporation rate constant α

Three equations were derived based on the three best plausible regression models identified for predicting α . The internal validation of these equations, using a balanced subset of the present experimental data, was excellent with $R^2 = 0.98$, a prediction bias (mean percentage of error) equal to 1.52 % at maximum and a prediction precision (standard deviation of the percentages of error) equal to 11.2 % at maximum, which confirm the robustness of the equations for predicting α . The external validation using Keil and Nicas (2003) experimental data showed that the three equations slightly underestimated Keil and Nicas experimental values with $R^2 = 0.65 - 0.92$, a prediction bias equal to -32.9 % at maximum and a prediction precision equal to 33.3 % at maximum. The results from the external validation were lower compared to those from the internal validation, but the quality of the predictions was still high, which allow to posit that Equations 7 (model 24-24 with spill surface area), 8 (model 8-24 with spill volume), and 9 (model 16-24 with spill surface area-to-spill volume ratio) were reasonably good predictors for α . It is worth mentioning that presenting external validation results is quite rare, which reinforces the real-world usefulness of the proposed equations and emphasizes the scientific contribution of the present study.

Despite the similarity in the prediction errors (in terms of underestimation) for the three equations during the external validation (Table 6-4), it appears that the best equations for predicting α were Equations 8 (model 8-24 with spill volume : better precision) and 9 (model 16-24 with spill surface area-to-spill volume ratio : smaller bias). Equation 7 (model 24-24 with spill surface area) was less favored. The underestimation of the alpha (α) values by the equations can be

explained by several factors, including variations in environmental conditions during the tests. Keil and Nicas, reported temperatures of 21 to 25 °C, and atmospheric pressures of 745 to 780 mmHg vs. this study's tests which were carried out at temperatures of 20 to 22 °C and atmospheric pressures of 735 to 765 mmHg. Alphas (α) are expected to be higher in the Keil and Nicas study as temperatures were possibly higher with the maximum temperature at 25 °C. While Keil and Nicas reported a geometric mean air speed over the evaporation zone of 0.057 m/sec, in this study, the measured air speed for unventilated tests were lower (0.025 m/sec). When ventilation was used, α varied in a linear relationship with air speed, being, on average, 53 to 900 % higher as air speeds increased from 0.025 to 2 m/sec depending on the test (Figure 6-3). Air speed is therefore an important explanatory parameter for estimating α . The shape of the container is also a determinant which has been shown to be influential on alpha (α) based on results from this study (Figure 6-4). Keil and Nicas used watch glasses (as spill containers), which dimensions were not mentioned in the publication. In this study, watch glasses of 12.4 cm of diameter were used. In addition, it must be noted that spill surface area depends on several other factors such as the surface tension of the liquid, the volume and mass of the liquid, the effect of gravity on the liquid, the height from which the spill occurs, and the interaction between the liquid and the surface on which it is spilled (Keil and Miller 2020). Each of these factors could have contributed to the variations observed between Keil and Nicas' experimental data and this study's predictions data.

Applicability of the models is also important to take into account in our recommendations. As for the application of the equations, it is reasonable to assert that spill volume and nature of the contaminant would be, in general, accessible parameters to the occupational hygienists in small spills exposure scenarios. In this case, Equation 8 can be used for predicting α . In situations where spill volume is hard to know or is not known, spill surface area presents all its interest as a predictor

(Equation 7). For this matter, Keil and Miller have recently developed a modeling approach for estimating spill surface areas in the context of small spills of pure volatile liquids. The proposed model accounts for the spill volume and the depth of the puddle formed by the spill which is a function of the surface tension of the liquid, the contact angle between the liquid and surface, the acceleration of gravity and the liquid density (Keil and Miller 2020). Equation 9 would also be indicated when both spill volume and spill surface area are known.

Note that the three equations provided similar predictive performances and are expected to reasonably predict α values within the range of the values tested in this study. Therefore, occupational hygienists can use the one they find practical depending on the information and/or the inputs available for the modeling activity, notably, the accessibility to variables of interest such as spill volume and/or spill surface area. Moreover, these equations provide an opportunity for sensitivity analysis for those who would want to go that far.

6.5.3 Limitations

Data collection was limited (incomplete testing for air speed, spill volume, and spill container) (Table 6-2), resulting in an imbalance in the final experimental database. Therefore, all possible combinations of the variables of interest could not be investigated and all possible circumstances could not be included in the modeling.

This research was conducted in a specific laboratory setting. Results may not be applicable or may need adjustments to real-world conditions as spills of volatile liquids in workplace settings may be significantly different in terms of volume, nature of the surface covered (smooth or porous surface, concrete floors, metal surfaces, stone or laminated tabletops) (Keil and Miller 2020), shape

and size of the container (flat disk, flask, vial, bottle, tank, etc.), nature of the chemical (pure compounds, mixtures), etc.

Only unconstrained spills (spreading of the liquid without physical boundaries) were studied. Therefore, contaminant evaporation rate from constrained spills (spills onto surfaces that have containment curbs, open vessels containing volatile substances) may not be adequately estimated by the predictive models developed in this study.

Predictive equations proposed in this study only apply to organic solvents composed of carbon, hydrogen, and oxygen (as evaluations were carried out for these chemical compounds). Organic solvents such as chlorinated hydrocarbons (or other halogenated hydrocarbons) may require different models for estimating α (and mass emission rates) in the context of small spills, as suggested by Keil and Nicas in their study (Keil and Nicas 2003).

These limitations could be potential areas for future researches.

6.6 Conclusion

Investigation of mass emission rate for small spills of organic solvents showed that evaporation rate constant (α) was strongly associated with parameters such as vapor pressure of the chemical, spill volume (and collaterals, namely spill surface area and spill surface area-to-spill volume ratio), air speed across the liquid pool, and shape of the container (representing the geometry of emission source).

Three predictive equations, based on regression models, derived from the experimental data, were proposed for estimating α . While the equations generally underestimated the true values of the external validation dataset with mean percentages of error of -32.9, -32.0, and -25.5 %,

respectively, they constitute a step further in the improvement of knowledge on estimating evaporation rates for small spills of organic solvents by considering new parameters such as ventilation conditions. The identified influential parameters on alpha (α) can potentially be incorporated in future versions of decreasing contaminant mass emission models.

6.7 Acknowledgments

We would like to extend our special appreciation and thanks to Professors Chris Keil and Mark Nicas for generously providing us the experimental data used to develop the predictive equation for evaporation rate constant alpha in their article titled “Predicting Room Vapor Concentrations Due to Spills of Organic Solvents” published in 2003 in the *AIHA Journal*. Those raw data were very helpful as they were used for external validation of predictive equations (for evaporation rate constant alpha) developed based on experimental data from the present study. The Keil and Nicas experimental data are published in an online supplementary appendix with the permission granted by the authors. We would also like to thank Carlos Castro Ruiz and Jean Mahe for their technical support.

6.8 Funding

This project was financially supported by the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST #2012-0044). S.F.A received a scholarship from the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.

6.9 Data availability statement

The data underlying this article are available in the article and in its online supplementary materials.

6.10 References

Abattan SF, Lavoue J, Halle S, Bahloul A, Drolet D, Debia M. 2021. Modeling occupational exposure to solvent vapors using the two-zone (near-field/far-field) model: a literature review. *J Occup Environ Hyg.* 18(2):51–64. doi: 10.1080/15459624.2020.1861283

ACGIH®. 2020. TLVs and BEIs based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices. Cincinnati (OH): American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Baskerville G. 1972. Use of logarithmic regression in the estimation of plant biomass. *Can J For Res.* 2(1):49–53. doi:10.1139/x72-009

Beauchamp J, Olson J. 1973. Corrections for bias in regressions estimates after logarithmic transformation. *Ecology.* 54(6):1403–1407. doi:10.2307/1934208

Burnham K, Anderson D. 2002. Model selection and multimodel inference. A practical information-theoretic approach. 2nd ed. New York (NY): Springer Science + Business Media Inc.

Burnham K, Anderson D. 2004. Multimodel inference: understanding AIC and BIC in model selection. *Sociol Methods Res.* 33(2):261–304. doi:10.1177/0049124104268644

CNESST. 2021. Répertoire toxicologique des substances chimiques; [accessed 2021-04-08]. <https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>.

Cox NJ, Warburton J, Armstrong A, Holliday VJ. 2008. Fitting concentration and load rating curves with generalized linear models. *Earth Surf Process Landforms*. 33(1):25–39. doi:10.1002/esp.1523

DataPhysics-Instruments. 2021. Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis; [accessed 2021-04-08]. <https://www.dataphysics-instruments.com/Downloads/Surface-Tensions-Energies.pdf>.

Gray DC. 1974. Solvent evaporation rates. *Am Ind Hyg Assoc J*. 35(11):695–710. doi:10.1080/0002889748507090

Hewett P, Ganser G. 2017. Models for nearly every occasion: part III—one box decreasing emission models. *J Occup Environ Hyg*. 14(11):907–918. doi:10.1080/15459624.2017.1339166

Hummel AA, Braun KO, Fehrenbacher MC. 1996. Evaporation of a liquid in a flowing airstream. *Am Ind Hyg Assoc J*. 57(6):519–525. doi:10.1080/15428119691014729

Jayjock M, Logan P, Mader B, Owens J, Eldridge J, Costello M, Morken M, Lieder P. 2011a. Modeled comparisons of health risks posed by fluorinated solvents in a workplace spill scenario. *Ann Occup Hyg*. 55(2):202–213.

Jayjock M, Logan P, Mader B, Owens J, Eldridge J, Costello M, Morken M, Lieder P. 2011b. Modeled comparisons of health risks posed by fluorinated solvents in a workplace spill scenario. Determination of Evaporation Rate. Appendix Supplemental Material for Online Edition.

Jayjock MA, Armstrong T, Taylor M. 2011. The Daubert standard as applied to exposure assessment modeling using the two-zone (NF/FF) model estimation of indoor air breathing zone concentration as an example. *J Occup Environ Hyg*. 8(11):D114–D122. doi:10.1080/15459624.2011.624387

Keil C. 2009. Chapter 3, Modeling pollutant generation rates. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. Fairfax (VA): AIHA. p. 15–22.

Keil C, Miller G. 2020. Modeling the size of small spills of pure volatile liquids for use in evaporation rate and air concentration modeling. *J Occup Environ Hyg.* 17(7-8):325–333. doi:10.1080/15459624.2020.1751177

Keil C, Nicas M. 2003. Predicting room vapor concentrations due to spills of organic solvents. *AIHA J.* 64(4):445–454. doi:10.1202/341.1

Keil C, Simmons C, Anthony T. 2009. In: Keil CB, Simmons CE, Anthony TR, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. 2nd ed. Fairfax (VA): American Industrial Hygiene Association.

Lennert A, Nielsen F, Breum NO. 1997. Evaluation of evaporation and concentration distribution models—a test chamber study. *Ann Occup Hyg.* 41(6):625–641.

Mackay D, Matsugu RS. 1973. Evaporation rates of liquid hydrocarbon spills on land and water. *Can J Chem Eng.* 51(4):434–439. doi:10.1002/cjce.5450510407

Miller DM. 1984. Reducing transformation bias in curve fitting. *Am Statist.* 38(2):124–126.

Nicas M. 2003. Estimating methyl bromide exposure due to offgassing from fumigated commodities. *Appl Occup Environ Hyg.* 18(3):200–210. doi:10.1080/10473220301358

Nicas M. 2016. The near field/far field model with constant application of chemical mass and exponentially decreasing emission of the mass applied. *J Occup Environ Hyg.* 13(7):519–528. doi:10.1080/15459624.2016.1148268

Nicas M, Neuhaus J. 2008. Predicting benzene vapor concentrations with a near field/far field model. *J Occup Environ Hyg.* 5(9):599–608. doi:10.1080/15459620802282375

Nicas M, Plisko MJ, Spencer JW. 2006. Estimating benzene exposure at a solvent parts washer. *J Occup Environ Hyg.* 3(5):284–291. doi:10.1080/15459620600637390

Persoons R, Maitre A, Bicout DJ. 2012. Modelling occupational inhalation exposure to concentration peaks of chemicals and associated health risk assessment. *Ann Occup Hyg.* 56(8):934–947. doi:10.1093/annhyg/mes021

Plisko J, Spencer JW. 2008. Evaluation of a mathematical model for estimating solvent exposures in the workplace. *J Chem Health Saf.* 15(3):14–21. doi:10.1016/j.jchas.2007.11.002

Reinke P, Jayjock M, Nicas M. 2009. Chapter 5, Well mixed rooms with changing conditions. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals.* 2nd ed. Fairfax (VA): American Industrial Hygiene Association. p. 33–45.

Sahmel J, Unice K, Scott P, Cowan D, Paustenbach D. 2009. The use of multizone models to estimate an airborne chemical contaminant generation and decay profile: occupational exposures of hairdressers to vinyl chloride in hairspray during the 1960s and 1970s. *Risk Anal.* 29(12):1699–1725. doi:10.1111/j.1539-6924.2009.01311.x

Zeng W, Tang S. 2011. Bias correction in logarithmic regression and comparison with weighted regression for nonlinear models. *Nat Prec.* 1–11. doi:10.1038/npre.2011.6708.1

6.11 Figures and Tables

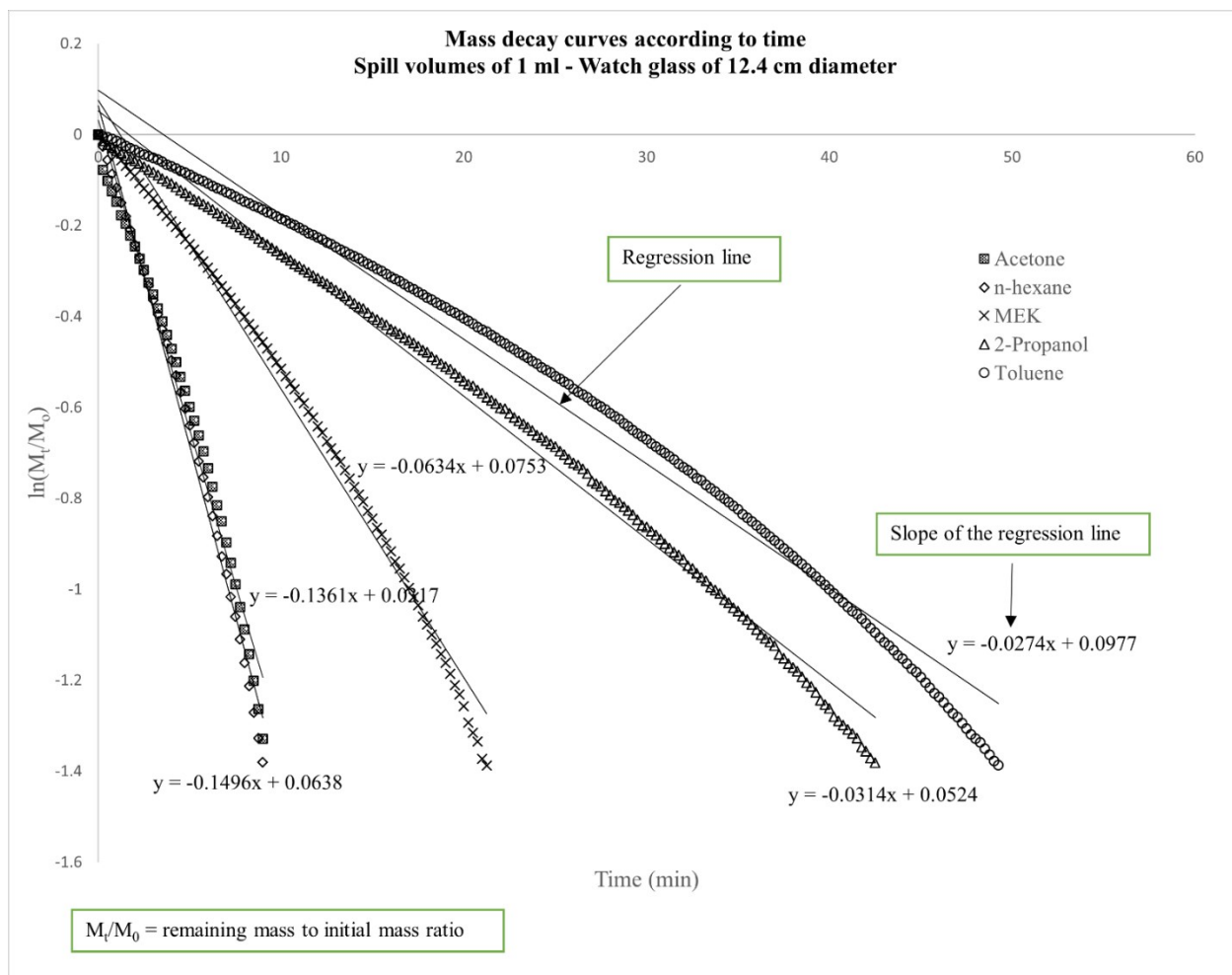
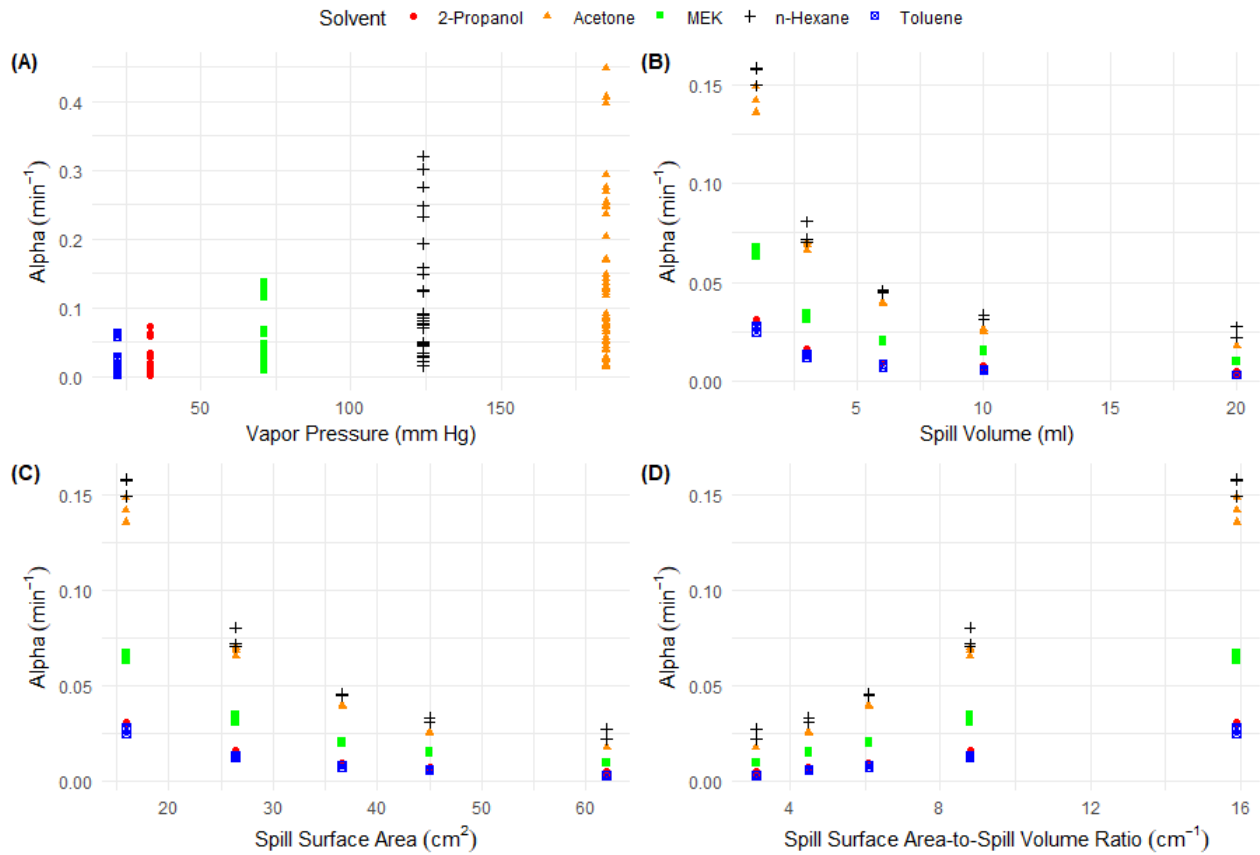


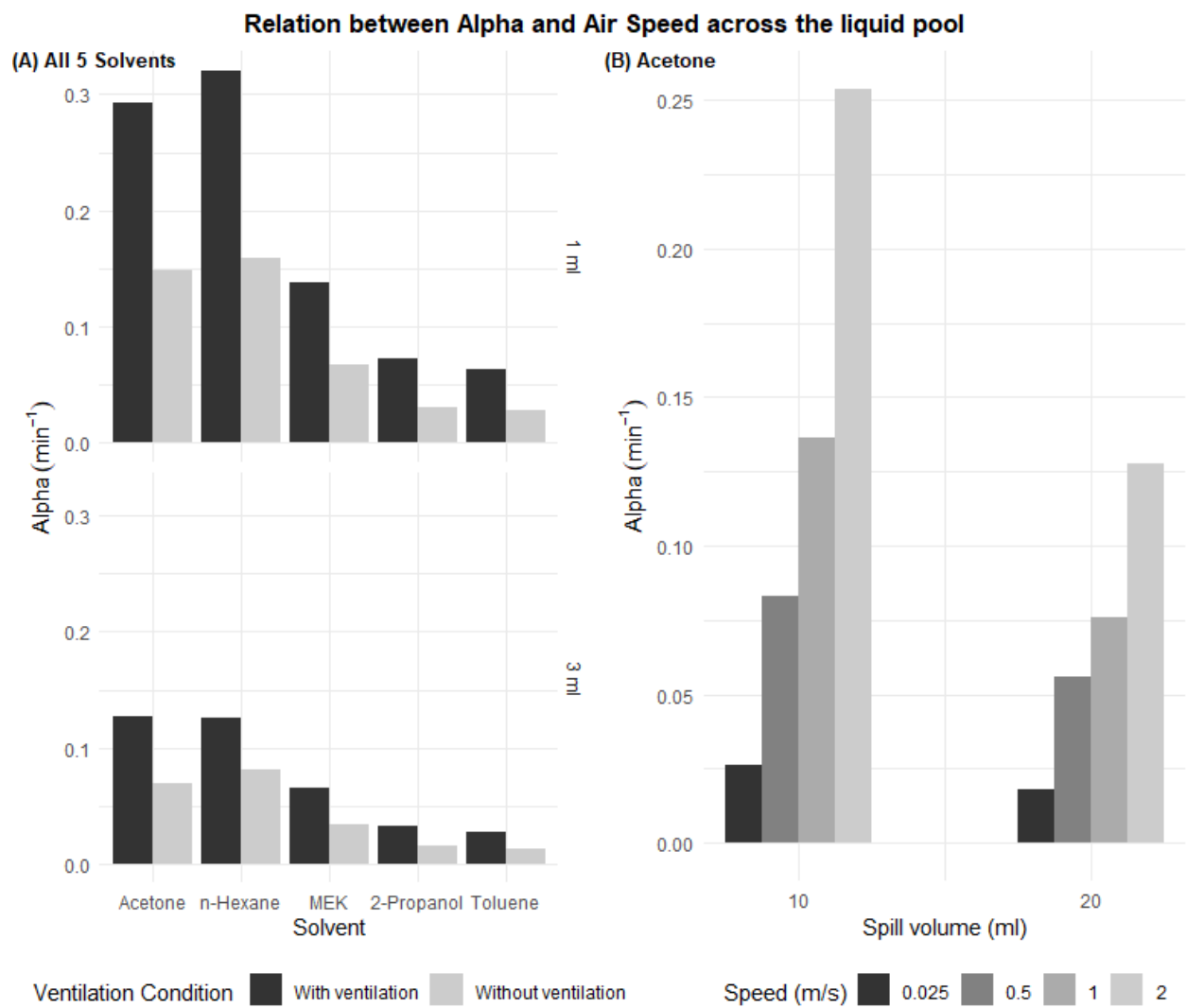
Figure 6-1. Evaporation data for the five solvents using a spill volume of 1 mL in a watch glass of 12.4 cm diameter.

Relation between Alpha and Vapor Pressure, Spill Volume, Spill Surface Area and Spill Surface Area-to-Spill Volume Ratio



Source :
 (A) : Full Experimental Database ($n = 183$),
 (B,C,D) : Watch Glass Data : Without Ventilation Tests ($n = 74$)

Figure 6-2. Evaporation rate constants α according to vapor pressure, spill volume, spill surface area, and spill surface area-to-spill volume ratio for the five solvents.



Source : Watch Glass Data

(A) : 5 solvents, Spill Volumes of 1 ml (n = 30) and 3 ml (n = 30),

(B) : Acetone, Spill Volumes of 10 ml (n = 12) and 20 ml (n = 12)

Figure 6-3. Evaporation rate constants α according to air speed across the liquid pool.

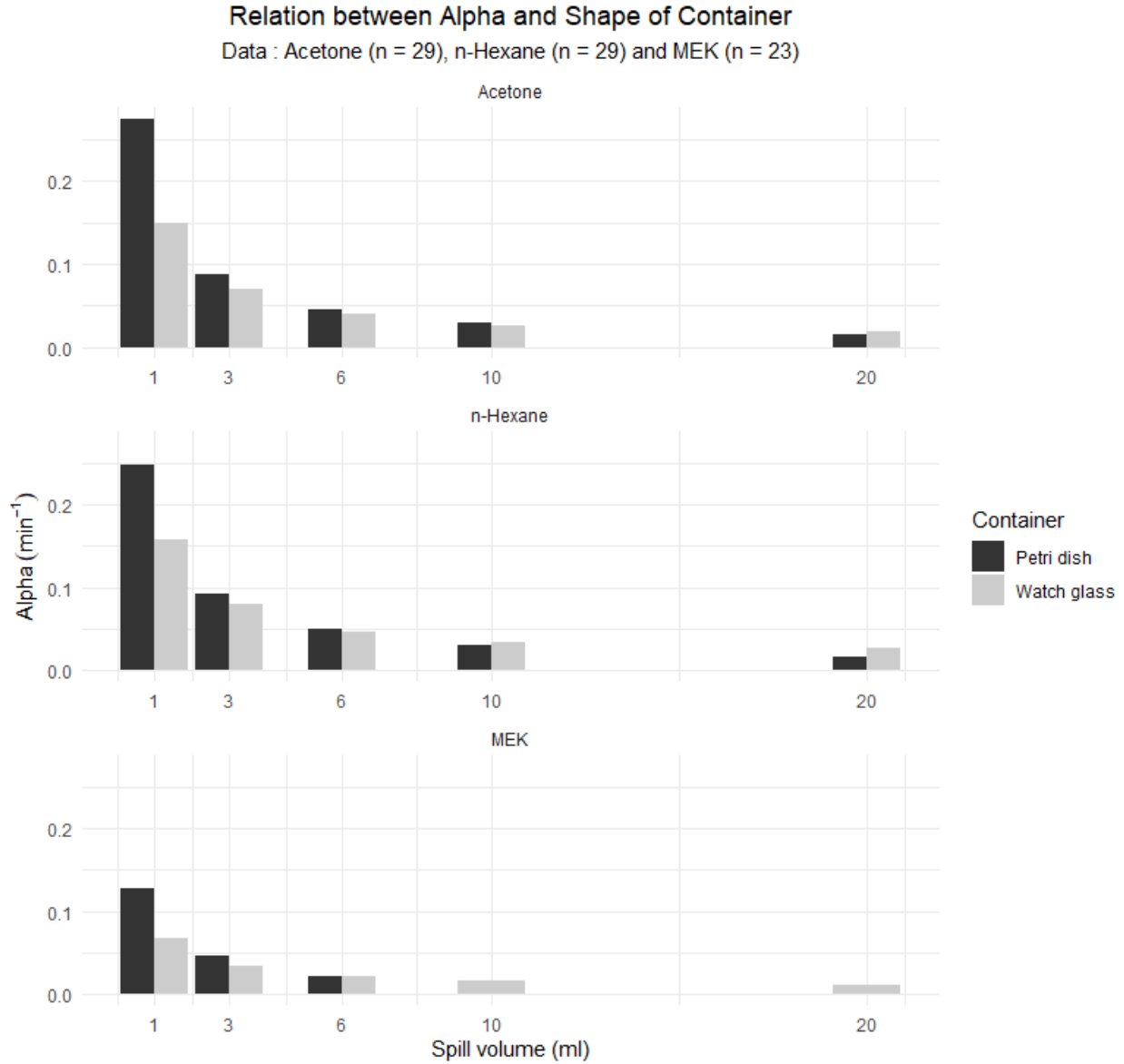
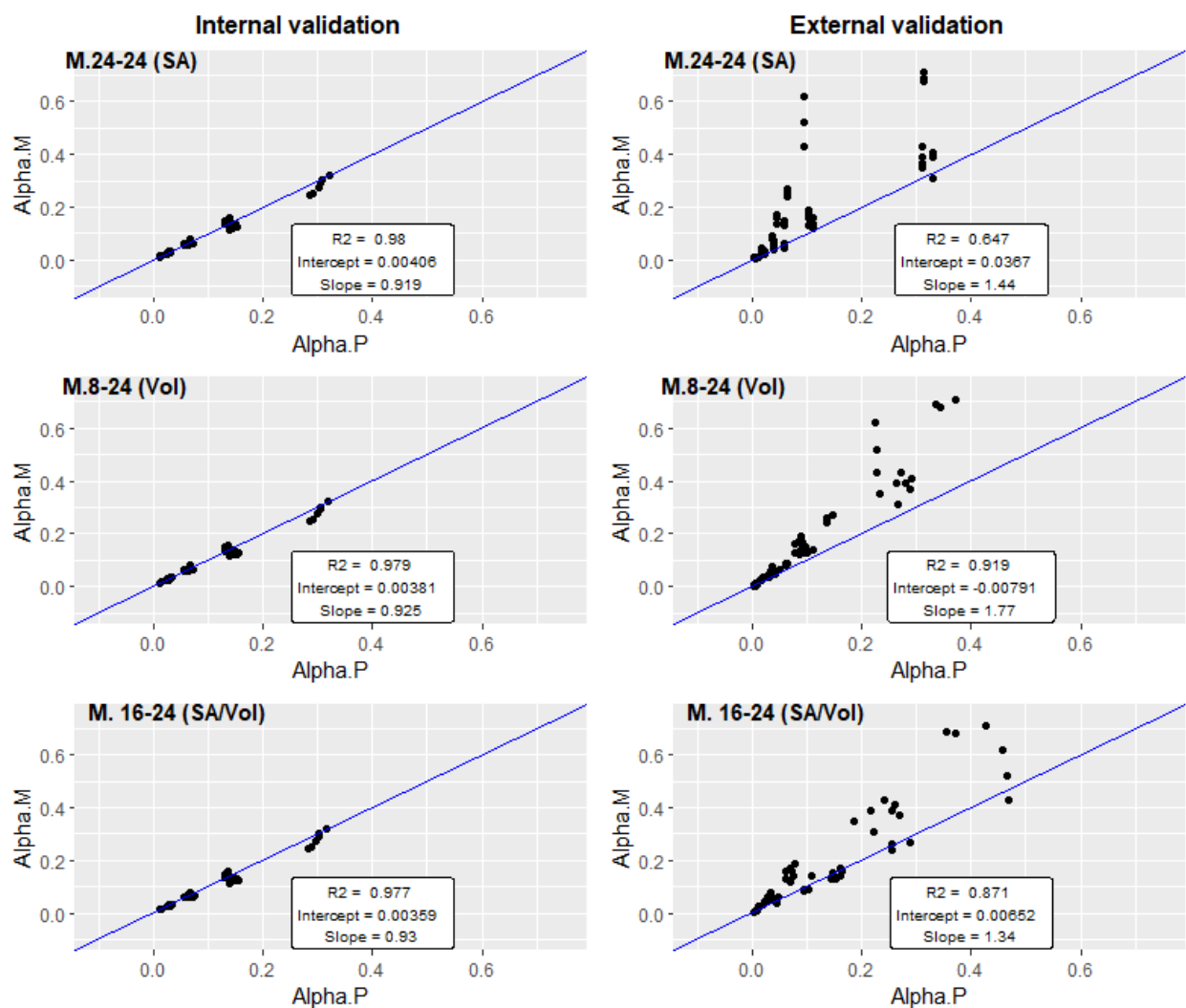


Figure 6-4. Evaporation rate constants α for acetone, n-hexane, and MEK according to spill volume and shape of containers.

Model validation



Internal validation : Subset of the present study's watch glass data (n = 60)

External validation : Keil and Nicas (2003) experimental data (n = 60)

Figure 6-5. Comparison of the predicted and measured alpha values using equations based on regression models 24–24, 8–24, and 16–24 (blue line represents the perfect agreement line).

Table 6-1. Physico-chemical characteristics of the five solvents used in the study.

Liquid	Acetone	n-Hexane	2-butanone (MEK)	2-propanol (IPA)	Toluene
Formula	C ₃ H ₆ O	C ₆ H ₁₄	C ₄ H ₈ O	C ₃ H ₈ O	C ₇ H ₈
Molecular weight (g.mol ⁻¹)	58.08	86.18	72.11	60.10	92.15
Density at 20°C (g/mL)	0.788	0.659	0.806	0.785	0.866
Vapor pressure at 20°C (mmHg)	185	124	71	33	22
Surface tension at 20°C (mN/m)	25.20	18.43	24.60	23.00	28.40
Flash point (°C)	-20.0	-22.0	-8.9	11.7	4.4
Lower Explosive Limit (%)	2.5	1.1	1.8	2.0	1.1
TLV-TWA (ppm)	250	50	200	200	20

Table 6-2. Final experimental design.

Volume solvent (mL)	Air speed (m/sec)				
	0.025	0.20 – 0.28	0.5	1	2
Watch glass tests					
1	✓	✓	✗	✗	✗
3	✓	✓	✗	✗	✗
6	✓	✓ (A H M)	✗	✗	✗
10	✓	✗	✓ (A)	✓ (A)	✓ (A)
20	✓(A H M** P T)	✗	✓ (A)	✓ (A)	✓ (A)
Petri dish tests					
1	✓ (A H M P)	✓ (A)	✗	✗	✗
3	✓ (A H M P)	✓ (A)	✗	✗	✗
6	✓ (A H M P*)	✗	✗	✗	✗
10	✓ (A H P*)	✗	✗	✗	✗
20	✓ (A** H** P*)	✗	✗	✗	✗

✓ = Tests (triplicate) run for the 5 solvents.

✓ (A H M P T) = Tests (triplicate) run for : A = Acetone, H = n-Hexane, M = MEK, P = 2-

Propanol, T = Toluene.

* = Single test, ** = Duplicate tests.

✗ = No test.

Table 6-3. Overview of the alpha values for the five solvents and for the full experimental database.

Solvents	Number of tests	Alpha (min^{-1})					
		Mean	Min	25 th percentile	50 th percentile	75 th percentile	Max
Acetone	62	0.119	0.014	0.044	0.083	0.147	0.448
n-Hexane	38	0.097	0.015	0.033	0.073	0.124	0.320
MEK	32	0.052	0.009	0.020	0.040	0.064	0.137
2-Propanol	30	0.024	0.002	0.008	0.017	0.031	0.073
Toluene	21	0.020	0.003	0.006	0.013	0.027	0.063
Full Database	183	0.076	0.002	0.021	0.046	0.091	0.448

Table 6-4. Predictive performance metrics using predicted-measured differences.

	MPE (%) (Bias)	SdPE (%) (Precision)
Internal validation dataset (n = 60)		
Equation 7 (Model 24-24 (SA))	1.52	10.8
Equation 8 (Model 8-24 (Vol))	1.40	11.0
Equation 9 (Model 16-24 (SA/Vol))	1.29	11.2
External validation: Keil and Nicas 2003 dataset (n = 60)		
Equation 7 (Model 24-24 (SA))	-32.0	33.3
Equation 8 (Model 8-24 (Vol))	-32.9	17.7
Equation 9 (Model 16-24 (SA/Vol))	-25.5	26.0

PE = Percentage of Error = ((Predicted – Measured)/Measured) × 100.

MPE = Mean Percentage of Error = Bias.

SdPE = Standard deviation of the Percentages of Error = Precision.

6.12 Supplemental Materials

6.12.1 Figures and Tables

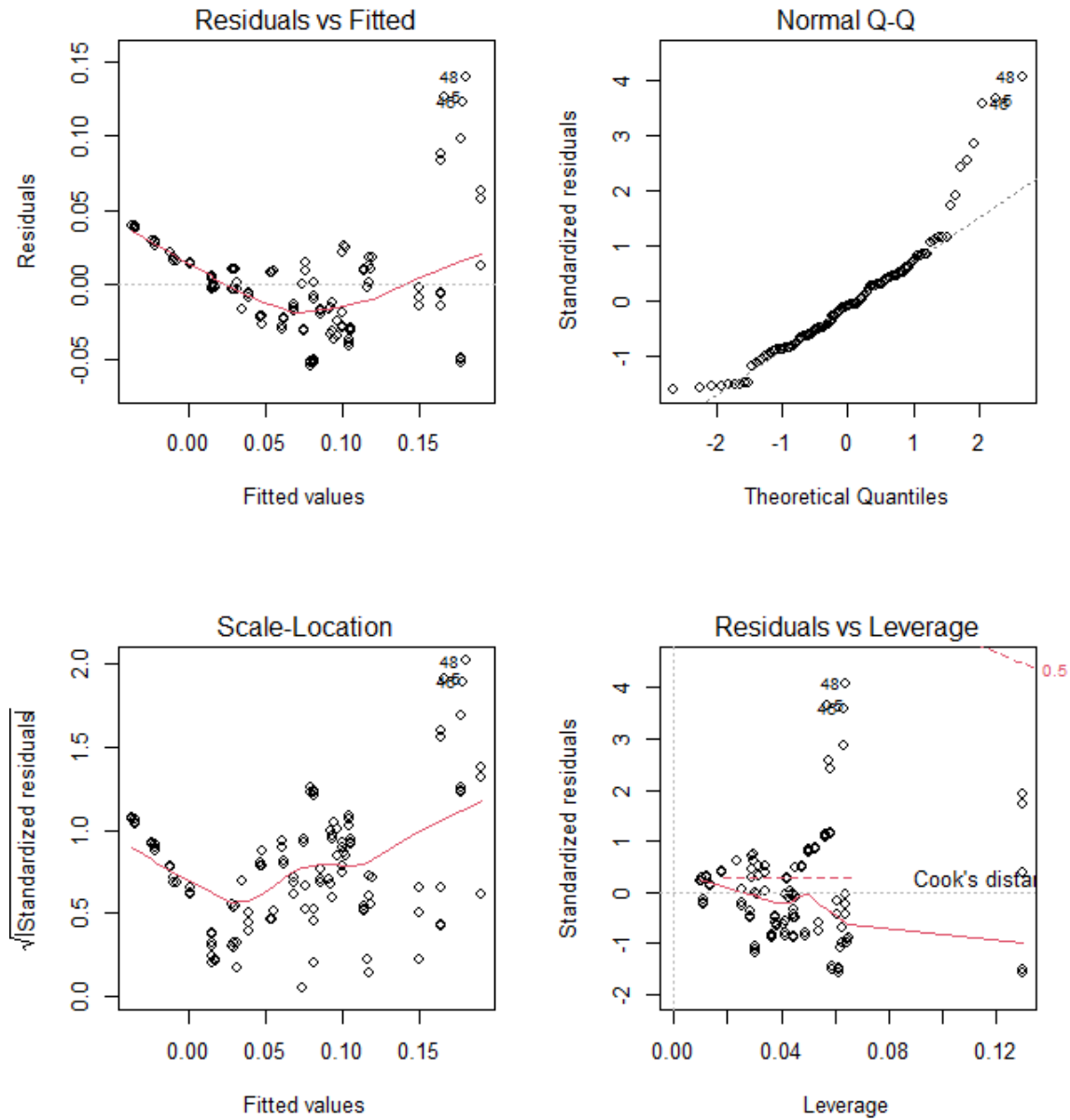


Figure 6-S1. Residual plots for the full model 16-24 (linear model).

Like Keil and Nicas (Keil CB. and Nicas 2003), we assumed a linear relationship between the response variable alpha (α) and the tested explanatory variables, as a starting point for our own modeling efforts. Figure 6-S1 shows an example of residual analysis for the full model 16-24 which involves variables VP, SA/Vol, MW, Speed and ST. The Residual vs Fitted Chart shows a U-shaped (curve) pattern instead of the expected horizontal line without a distinct pattern. This indicate that the linear relationship assumption is not valid. The Normal Q-Q Chart shows that residuals points do not follow the straight dashed line till the extremities, which denotes that the normality of residuals assumption is not met. The Scale-Location Chart shows that the residuals are not equally (randomly) spread along an expected horizontal line. This means that the assumption of homogeneity of variance of the residuals (homoscedasticity) is not met. This residuals analysis suggested that linear model ($\alpha = f(\text{predictors})$) may not be the best to describe the data at hand.

Several transformations were performed on the dependent and/or independent variables such as : i) linear-log ($\alpha = f(\log(\text{predictors}))$), ii) log-linear ($\log(\alpha) = f(\text{predictors})$), iii) log-log ($\log(\alpha) = f(\log(\text{predictors}))$) among others. Only the log-log transformation provided the best results for the residual analyses (Figure 6-S2 for the example of the full model 16-24).

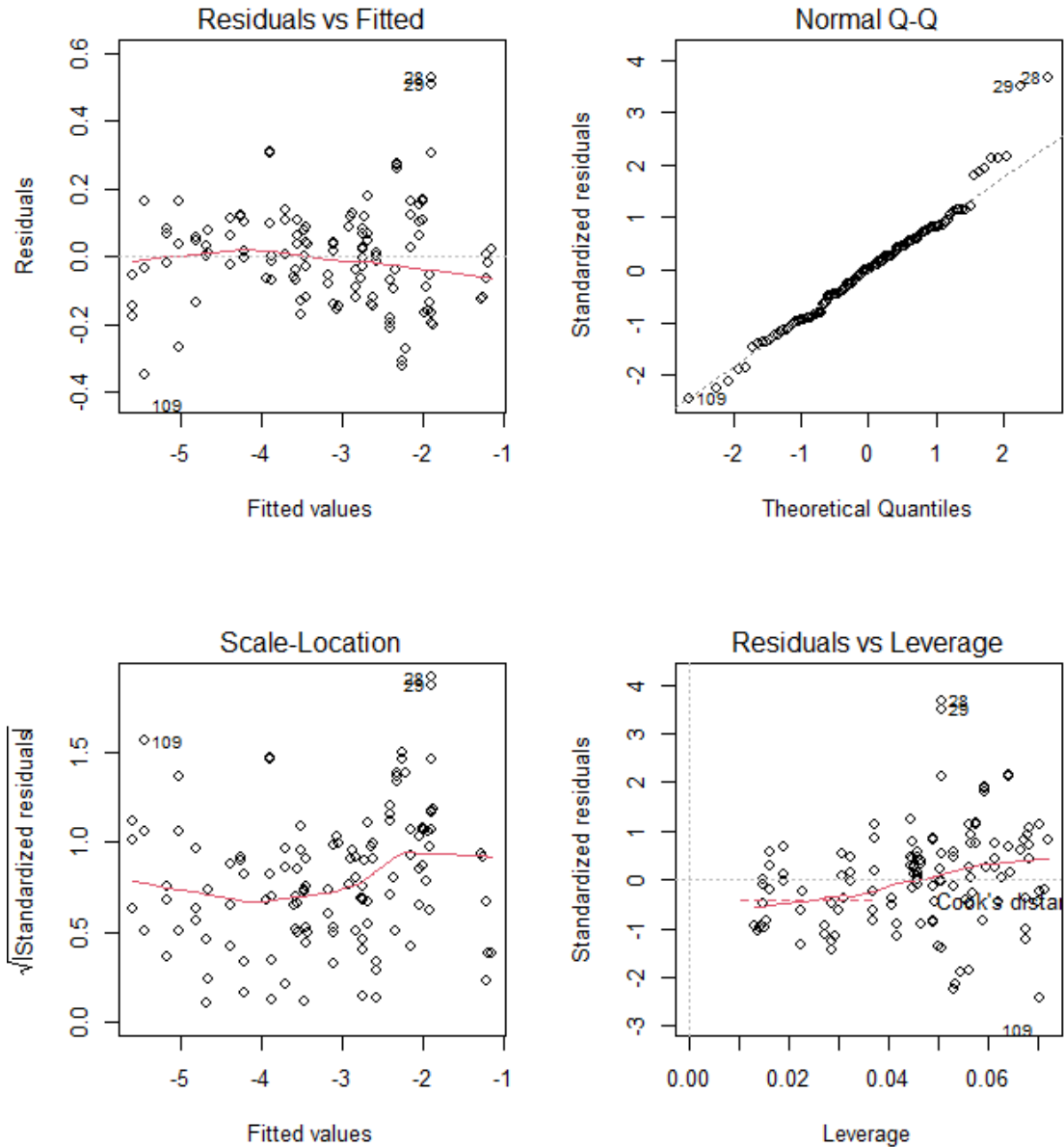


Figure 6-S2. Residual plots for the full model 16-24 (log-log model).

These results suggested that a log-log regression model may be better for predicting the evaporation rate constant (α) given the data at hand.

Table 6-S1. Evaporation rate constant α (min^{-1}) and test conditions (full experimental database, n = 183).

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
1	Acetone	0.136	185	1	15.9	15.9	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	*Watch glass
2	Acetone	0.142	185	1	15.9	15.9	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.149	185	1	15.9	15.9	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.2358	185	1	**NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
2	Acetone	0.2691	185	1	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
3	Acetone	0.2751	185	1	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
1	Acetone	0.2474	185	1	15.9	15.9	58.08	0.21	25.2	With ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.2932	185	1	15.9	15.9	58.08	0.25	25.2	With ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.253	185	1	15.9	15.9	58.08	0.22	25.2	With ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.4486	185	1	NA	NA	58.08	0.23	25.2	With ventilation	Petri dish
2	Acetone	0.4066	185	1	NA	NA	58.08	0.22	25.2	With ventilation	Petri dish
3	Acetone	0.3978	185	1	NA	NA	58.08	0.21	25.2	With ventilation	Petri dish
1	Acetone	0.066	185	3	26.4	8.8	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.069	185	3	26.4	8.8	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.07	185	3	26.4	8.8	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.0782	185	3	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
2	Acetone	0.0835	185	3	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
3	Acetone	0.0876	185	3	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
1	Acetone	0.1278	185	3	26.4	8.8	58.08	0.25	25.2	With ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.1222	185	3	26.4	8.8	58.08	0.22	25.2	With ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.1274	185	3	26.4	8.8	58.08	0.23	25.2	With ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.169	185	3	NA	NA	58.08	0.2	25.2	With ventilation	Petri dish
2	Acetone	0.1704	185	3	NA	NA	58.08	0.22	25.2	With ventilation	Petri dish
3	Acetone	0.1719	185	3	NA	NA	58.08	0.24	25.2	With ventilation	Petri dish
1	Acetone	0.039	185	6	36.6	6.1	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.04	185	6	36.6	6.1	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.04	185	6	36.6	6.1	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.044	185	6	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
2	Acetone	0.0445	185	6	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
3	Acetone	0.0455	185	6	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
1	Acetone	0.0746	185	6	36.6	6.1	58.08	0.2	25.2	With ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.0921	185	6	36.6	6.1	58.08	0.23	25.2	With ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.0856	185	6	36.6	6.1	58.08	0.22	25.2	With ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
1	Acetone	0.026	185	10	45	4.5	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.025	185	10	45	4.5	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.026	185	10	45	4.5	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.0724	185	10	45	4.5	58.08	0.5	25.2	Fan ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.0833	185	10	45	4.5	58.08	0.5	25.2	Fan ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.0746	185	10	45	4.5	58.08	0.5	25.2	Fan ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.1364	185	10	45	4.5	58.08	1	25.2	Fan ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.1187	185	10	45	4.5	58.08	1	25.2	Fan ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.1309	185	10	45	4.5	58.08	1	25.2	Fan ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.2536	185	10	45	4.5	58.08	2	25.2	Fan ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.2478	185	10	45	4.5	58.08	2	25.2	Fan ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.2029	185	10	45	4.5	58.08	2	25.2	Fan ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.0278	185	10	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
2	Acetone	0.0279	185	10	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
3	Acetone	0.0291	185	10	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
1	Acetone	0.018	185	20	62	3.1	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.018	185	20	62	3.1	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
3	Acetone	0.018	185	20	62	3.1	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.056	185	20	62	3.1	58.08	0.5	25.2	Fan ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.053	185	20	62	3.1	58.08	0.5	25.2	Fan ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.0515	185	20	62	3.1	58.08	0.5	25.2	Fan ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.0753	185	20	62	3.1	58.08	1	25.2	Fan ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.0739	185	20	62	3.1	58.08	1	25.2	Fan ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.076	185	20	62	3.1	58.08	1	25.2	Fan ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.1269	185	20	62	3.1	58.08	2	25.2	Fan ventilation	Watch glass
2	Acetone	0.1278	185	20	62	3.1	58.08	2	25.2	Fan ventilation	Watch glass
3	Acetone	0.1254	185	20	62	3.1	58.08	2	25.2	Fan ventilation	Watch glass
1	Acetone	0.0152	185	20	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
2	Acetone	0.0145	185	20	NA	NA	58.08	0.025	25.2	Without ventilation	Petri dish
1	n-Hexane	0.1579	124	1	15.9	15.9	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.1584	124	1	15.9	15.9	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.1496	124	1	15.9	15.9	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.3015	124	1	15.9	15.9	86.18	0.22	18.43	With ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.276	124	1	15.9	15.9	86.18	0.21	18.43	With ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
3	n-Hexane	0.3205	124	1	15.9	15.9	86.18	0.25	18.43	With ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.1934	124	1	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
2	n-Hexane	0.2329	124	1	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
3	n-Hexane	0.248	124	1	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
1	n-Hexane	0.0706	124	3	26.4	8.8	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.0807	124	3	26.4	8.8	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.0721	124	3	26.4	8.8	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.1252	124	3	26.4	8.8	86.18	0.23	18.43	With ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.1235	124	3	26.4	8.8	86.18	0.22	18.43	With ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.1239	124	3	26.4	8.8	86.18	0.22	18.43	With ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.0846	124	3	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
2	n-Hexane	0.0897	124	3	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
3	n-Hexane	0.0918	124	3	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
1	n-Hexane	0.0449	124	6	36.6	6.1	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.0458	124	6	36.6	6.1	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.046	124	6	36.6	6.1	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.0771	124	6	36.6	6.1	86.18	0.26	18.43	With ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
2	n-Hexane	0.0819	124	6	36.6	6.1	86.18	0.28	18.43	With ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.0747	124	6	36.6	6.1	86.18	0.25	18.43	With ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.0489	124	6	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
2	n-Hexane	0.0491	124	6	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
3	n-Hexane	0.0499	124	6	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
1	n-Hexane	0.0336	124	10	45	4.5	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.0335	124	10	45	4.5	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.031	124	10	45	4.5	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.0304	124	10	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
2	n-Hexane	0.0289	124	10	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
3	n-Hexane	0.0293	124	10	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
1	n-Hexane	0.0275	124	20	62	3.1	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
2	n-Hexane	0.0222	124	20	62	3.1	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
3	n-Hexane	0.0274	124	20	62	3.1	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Watch glass
1	n-Hexane	0.0158	124	20	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
2	n-Hexane	0.0152	124	20	NA	NA	86.18	0.025	18.43	Without ventilation	Petri dish
1	MEK	0.0678	71	1	15.9	15.9	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
2	MEK	0.0648	71	1	15.9	15.9	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
3	MEK	0.0631	71	1	15.9	15.9	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
1	MEK	0.1291	71	1	15.9	15.9	72.11	0.22	24.6	With ventilation	Watch glass
2	MEK	0.1379	71	1	15.9	15.9	72.11	0.24	24.6	With ventilation	Watch glass
3	MEK	0.1152	71	1	15.9	15.9	72.11	0.2	24.6	With ventilation	Watch glass
1	MEK	0.1161	71	1	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
2	MEK	0.1278	71	1	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
3	MEK	0.1203	71	1	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
1	MEK	0.0332	71	3	26.4	8.8	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
2	MEK	0.0347	71	3	26.4	8.8	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
3	MEK	0.031	71	3	26.4	8.8	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
1	MEK	0.0625	71	3	26.4	8.8	72.11	0.23	24.6	With ventilation	Watch glass
2	MEK	0.065	71	3	26.4	8.8	72.11	0.24	24.6	With ventilation	Watch glass
3	MEK	0.0619	71	3	26.4	8.8	72.11	0.22	24.6	With ventilation	Watch glass
1	MEK	0.0458	71	3	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
2	MEK	0.0468	71	3	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
3	MEK	0.0427	71	3	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
1	MEK	0.0205	71	6	36.6	6.1	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
2	MEK	0.0194	71	6	36.6	6.1	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
3	MEK	0.0209	71	6	36.6	6.1	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
1	MEK	0.0398	71	6	36.6	6.1	72.11	0.22	24.6	With ventilation	Watch glass
2	MEK	0.039	71	6	36.6	6.1	72.11	0.2	24.6	With ventilation	Watch glass
3	MEK	0.0409	71	6	36.6	6.1	72.11	0.23	24.6	With ventilation	Watch glass
1	MEK	0.022	71	6	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
2	MEK	0.0211	71	6	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
3	MEK	0.0206	71	6	NA	NA	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Petri dish
1	MEK	0.0146	71	10	45	4.5	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
2	MEK	0.0149	71	10	45	4.5	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
3	MEK	0.0162	71	10	45	4.5	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
1	MEK	0.0103	71	20	62	3.1	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
2	MEK	0.0096	71	20	62	3.1	72.11	0.025	24.6	Without ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.0293	33	1	15.9	15.9	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.0301	33	1	15.9	15.9	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
3	2-Propanol	0.0314	33	1	15.9	15.9	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
1	2-Propanol	0.0731	33	1	15.9	15.9	60.1	0.24	23	With ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.0622	33	1	15.9	15.9	60.1	0.23	23	With ventilation	Watch glass
3	2-Propanol	0.058	33	1	15.9	15.9	60.1	0.21	23	With ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.0626	33	1	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
2	2-Propanol	0.0621	33	1	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
3	2-Propanol	0.059	33	1	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
1	2-Propanol	0.0161	33	3	26.4	8.8	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.016	33	3	26.4	8.8	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
3	2-Propanol	0.016	33	3	26.4	8.8	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.0282	33	3	26.4	8.8	60.1	0.22	23	With ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.0335	33	3	26.4	8.8	60.1	0.23	23	With ventilation	Watch glass
3	2-Propanol	0.0282	33	3	26.4	8.8	60.1	0.22	23	With ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.02	33	3	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
2	2-Propanol	0.0203	33	3	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
3	2-Propanol	0.0197	33	3	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
1	2-Propanol	0.0093	33	6	36.6	6.1	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.0093	33	6	36.6	6.1	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
3	2-Propanol	0.0096	33	6	36.6	6.1	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.012	33	6	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
1	2-Propanol	0.0077	33	10	45	4.5	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.0068	33	10	45	4.5	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
3	2-Propanol	0.005	33	10	45	4.5	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.0065	33	10	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
1	2-Propanol	0.0041	33	20	62	3.1	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
2	2-Propanol	0.003	33	20	62	3.1	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
3	2-Propanol	0.005	33	20	62	3.1	60.1	0.025	23	Without ventilation	Watch glass
1	2-Propanol	0.0021	33	20	NA	NA	60.1	0.025	23	Without ventilation	Petri dish
1	Toluene	0.0282	22	1	15.9	15.9	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
2	Toluene	0.0248	22	1	15.9	15.9	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0274	22	1	15.9	15.9	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
1	Toluene	0.0636	22	1	15.9	15.9	92.15	0.23	28.4	With ventilation	Watch glass
2	Toluene	0.0588	22	1	15.9	15.9	92.15	0.21	28.4	With ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0618	22	1	15.9	15.9	92.15	0.22	28.4	With ventilation	Watch glass
1	Toluene	0.0139	22	3	26.4	8.8	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass

No Test	Solvent	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST	Ventilation condition	Container
2	Toluene	0.0121	22	3	26.4	8.8	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0132	22	3	26.4	8.8	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
1	Toluene	0.0256	22	3	26.4	8.8	92.15	0.21	28.4	With ventilation	Watch glass
2	Toluene	0.0271	22	3	26.4	8.8	92.15	0.23	28.4	With ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0258	22	3	26.4	8.8	92.15	0.22	28.4	With ventilation	Watch glass
1	Toluene	0.0086	22	6	36.6	6.1	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
2	Toluene	0.0085	22	6	36.6	6.1	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0071	22	6	36.6	6.1	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
1	Toluene	0.0062	22	10	45	4.5	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
2	Toluene	0.0061	22	10	45	4.5	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0056	22	10	45	4.5	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
1	Toluene	0.0031	22	20	62	3.1	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
2	Toluene	0.0032	22	20	62	3.1	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass
3	Toluene	0.0035	22	20	62	3.1	92.15	0.025	28.4	Without ventilation	Watch glass

*Watch glass : a restricted dataset composed of all watch glass data (n = 131) was used for regression (training dataset) and other analyses.

**NA = Not applicable : note that there were missing data regarding variables SA and SA/Vol for petri dish tests. We were not able to measure the diameters of the spills or estimate the spill surface areas (and therefore calculate the spill surface area-to-spill volume ratios) due to the irregularity (complexity) in the shape of the liquid pool in the petri dish.

Table 6-S2. List of the 24 plausible models showing the different explanatory variables.

Models	Variables						
	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST
1-24	✓	✓					
2-24	✓	✓			✓		
3-24	✓	✓				✓	
4-24	✓	✓					✓
5-24	✓	✓			✓	✓	
6-24	✓	✓			✓		✓
7-24	✓	✓				✓	✓
8-24	✓	✓			✓	✓	✓
9-24	✓			✓			
10-24	✓			✓	✓		
11-24	✓			✓		✓	
12-24	✓			✓			✓
13-24	✓			✓	✓	✓	
14-24	✓			✓	✓		✓
15-24	✓			✓		✓	✓
16-24	✓			✓	✓	✓	✓
17-24	✓		✓				
18-24	✓		✓		✓		
19-24	✓		✓			✓	
20-24	✓		✓				✓

Models	Variables						
	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST
21-24	✓		✓		✓	✓	
22-24	✓		✓		✓		✓
23-24	✓		✓			✓	✓
24-24	✓		✓		✓	✓	✓

Table 6-S3. Internal validation dataset (subset of experimental data from the present study, n = 60).

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST
Acetone	0.136	185	1	15.9	15.9	58.08	0.025	25.2
	0.142	185	1	15.9	15.9	58.08	0.025	25.2
	0.149	185	1	15.9	15.9	58.08	0.025	25.2
	0.2474	185	1	15.9	15.9	58.08	0.21	25.2
	0.2932	185	1	15.9	15.9	58.08	0.25	25.2
	0.253	185	1	15.9	15.9	58.08	0.22	25.2
	0.066	185	3	26.4	8.8	58.08	0.025	25.2
	0.069	185	3	26.4	8.8	58.08	0.025	25.2
	0.07	185	3	26.4	8.8	58.08	0.025	25.2
	0.1278	185	3	26.4	8.8	58.08	0.25	25.2
	0.1222	185	3	26.4	8.8	58.08	0.22	25.2
	0.1274	185	3	26.4	8.8	58.08	0.23	25.2
n-Hexane	0.1579	124	1	15.9	15.9	86.18	0.025	18.43
	0.1584	124	1	15.9	15.9	86.18	0.025	18.43
	0.1496	124	1	15.9	15.9	86.18	0.025	18.43
	0.3015	124	1	15.9	15.9	86.18	0.22	18.43
	0.276	124	1	15.9	15.9	86.18	0.21	18.43
	0.3205	124	1	15.9	15.9	86.18	0.25	18.43
	0.0706	124	3	26.4	8.8	86.18	0.025	18.43
	0.0807	124	3	26.4	8.8	86.18	0.025	18.43

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST
	0.0721	124	3	26.4	8.8	86.18	0.025	18.43
	0.1252	124	3	26.4	8.8	86.18	0.23	18.43
	0.1235	124	3	26.4	8.8	86.18	0.22	18.43
	0.1239	124	3	26.4	8.8	86.18	0.22	18.43
MEK	0.0678	71	1	15.9	15.9	72.11	0.025	24.6
	0.0648	71	1	15.9	15.9	72.11	0.025	24.6
	0.0631	71	1	15.9	15.9	72.11	0.025	24.6
	0.1291	71	1	15.9	15.9	72.11	0.22	24.6
	0.1379	71	1	15.9	15.9	72.11	0.24	24.6
	0.1152	71	1	15.9	15.9	72.11	0.2	24.6
	0.0332	71	3	26.4	8.8	72.11	0.025	24.6
	0.0347	71	3	26.4	8.8	72.11	0.025	24.6
	0.031	71	3	26.4	8.8	72.11	0.025	24.6
	0.0625	71	3	26.4	8.8	72.11	0.23	24.6
	0.065	71	3	26.4	8.8	72.11	0.24	24.6
	0.0619	71	3	26.4	8.8	72.11	0.22	24.6
2-Propanol	0.0293	33	1	15.9	15.9	60.1	0.025	23
	0.0301	33	1	15.9	15.9	60.1	0.025	23
	0.0314	33	1	15.9	15.9	60.1	0.025	23
	0.0731	33	1	15.9	15.9	60.1	0.24	23
	0.0622	33	1	15.9	15.9	60.1	0.23	23
	0.058	33	1	15.9	15.9	60.1	0.21	23

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Speed	ST
	0.0161	33	3	26.4	8.8	60.1	0.025	23
	0.016	33	3	26.4	8.8	60.1	0.025	23
	0.016	33	3	26.4	8.8	60.1	0.025	23
	0.0282	33	3	26.4	8.8	60.1	0.22	23
	0.0335	33	3	26.4	8.8	60.1	0.23	23
	0.0282	33	3	26.4	8.8	60.1	0.22	23
Toluene	0.0282	22	1	15.9	15.9	92.15	0.025	28.4
	0.0248	22	1	15.9	15.9	92.15	0.025	28.4
	0.0274	22	1	15.9	15.9	92.15	0.025	28.4
	0.0636	22	1	15.9	15.9	92.15	0.23	28.4
	0.0588	22	1	15.9	15.9	92.15	0.21	28.4
	0.0618	22	1	15.9	15.9	92.15	0.22	28.4
	0.0139	22	3	26.4	8.8	92.15	0.025	28.4
	0.0121	22	3	26.4	8.8	92.15	0.025	28.4
	0.0132	22	3	26.4	8.8	92.15	0.025	28.4
	0.0256	22	3	26.4	8.8	92.15	0.21	28.4
	0.0271	22	3	26.4	8.8	92.15	0.23	28.4
	0.0258	22	3	26.4	8.8	92.15	0.22	28.4

Table 6-S4. External validation dataset (experimental data from Keil and Nicas (2003), n = 60).

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW*	Speed **	ST*
Ethyl Ether	0.41	440	2.683521	22.8906	8.530061	74.1	0.057	17
	0.39	440	3.154507	22.8906	7.256475	74.1	0.057	17
	0.31	440	3.10493	22.8906	7.372341	74.1	0.057	17
	0.15	440	15.18817	78.5	5.168497	74.1	0.057	17
	0.13	440	15.36056	78.5	5.11049	74.1	0.057	17
	0.13	440	14.59845	78.5	5.377283	74.1	0.057	17
	0.71	440	1.822254	23.74625	13.03125	74.1	0.057	17
	0.68	440	2.063239	23.74625	11.50921	74.1	0.057	17
	0.69	440	2.140423	23.74625	11.09419	74.1	0.057	17
	0.43	440	3.939155	55.3896	14.06129	74.1	0.057	17
	0.62	440	4.010563	55.3896	13.81093	74.1	0.057	17
	0.52	440	3.939296	55.3896	14.06079	74.1	0.057	17
	0.27	440	7.930423	73.86065	9.313583	74.1	0.057	17
	0.24	440	8.812817	73.86065	8.381049	74.1	0.057	17
	0.26	440	8.875211	73.86065	8.322129	74.1	0.057	17

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW*	Speed **	ST*
	0.14	440	16.8307	94.985	5.643555	74.1	0.057	17
	0.16	440	16.78577	94.985	5.658661	74.1	0.057	17
	0.17	440	16.84845	94.985	5.63761	74.1	0.057	17
	0.082	440	31.54845	113.04	3.58306	74.1	0.057	17
	0.09	440	29.91789	113.04	3.778342	74.1	0.057	17
	0.09	440	31.71225	113.04	3.564553	74.1	0.057	17
Acetone	0.19	180	2.801241	22.8906	8.171594	58.1	0.057	25.2
	0.13	180	3.423978	22.8906	6.685382	58.1	0.057	25.2
	0.17	180	3.07406	22.8906	7.446374	58.1	0.057	25.2
	0.16	180	3.434865	22.8906	6.664192	58.1	0.057	25.2
	0.043	180	15.43778	78.5	5.084929	58.1	0.057	25.2
	0.036	180	15.36802	78.5	5.10801	58.1	0.057	25.2
	0.036	180	15.35435	78.5	5.112558	58.1	0.057	25.2
Toluene	0.025	21	3.034598	22.8906	7.543207	92.1	0.057	28.4
	0.024	21	3.167816	22.8906	7.225988	92.1	0.057	28.4
	0.027	21	3.236207	22.8906	7.073281	92.1	0.057	28.4

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW*	Speed **	ST*
	0.024	21	3.338851	22.8906	6.855832	92.1	0.057	28.4
	0.013	21	15.33034	78.5	5.120563	92.1	0.057	28.4
	0.013	21	15.50011	78.5	5.064479	92.1	0.057	28.4
	0.013	21	15.48126	78.5	5.070645	92.1	0.057	28.4
n-Pentane	0.39	400	2.61381	22.8906	8.757562	72.2	0.057	15
	0.37	400	2.495238	22.8906	9.173714	72.2	0.057	15
	0.43	400	2.737778	22.8906	8.361015	72.2	0.057	15
	0.35	400	3.448889	22.8906	6.637094	72.2	0.057	15
n-Hexane	0.12	124	3.325606	22.8906	6.883136	86.2	0.057	18.43
	0.14	124	2.265758	22.8906	10.10285	86.2	0.057	18.43
	0.16	124	3.163939	22.8906	7.234841	86.2	0.057	18.43
	0.14	124	3.101212	22.8906	7.381178	86.2	0.057	18.43
Methanol	0.058	96	2.886203	22.8906	7.931044	32.1	0.057	22
	0.042	96	3.617468	22.8906	6.327796	32.1	0.057	22
	0.076	96	2.500127	22.8906	9.155776	32.1	0.057	22
	0.042	96	3.687215	22.8906	6.2081	32.1	0.057	22

Solvents	Alpha	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW*	Speed **	ST*
MEK	0.063	78	2.649491	22.8906	8.639622	72.1	0.057	24.6
	0.049	78	3.768562	22.8906	6.074094	72.1	0.057	24.6
	0.06	78	3.217035	22.8906	7.115434	72.1	0.057	24.6
	0.048	78	4.108518	22.8906	5.571499	72.1	0.057	24.6
Isopropanol	0.033	33	2.704304	22.8906	8.464508	60.1	0.057	23
	0.028	33	3.666329	22.8906	6.243466	60.1	0.057	23
	0.024	33	3.751139	22.8906	6.102306	60.1	0.057	23
n-Butylactate	0.012	10	3.29125	22.8906	6.954987	116.2	0.057	25
	0.009	10	3.732955	22.8906	6.132033	116.2	0.057	25
1-Butanol	0.0048	6	3.247778	22.8906	7.048081	74.1	0.057	25
	0.004	6	2.978889	22.8906	7.684275	74.1	0.057	25
	0.0057	6	2.923333	22.8906	7.830308	74.1	0.057	25
	0.0037	6	2.571235	22.8906	8.902572	74.1	0.057	25

* Variables MW and ST were added and documented by us; ** Variable Speed was taken from the Keil and Nicas

(2003) publication.

Table 6-S5. List of the 24 models and their information criteria values.

Models	Log of variables							R ²	AIC
	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Velocity	ST		
24-24	✓		✓		✓	✓	✓	0.98	-129.99*
8-24	✓	✓			✓	✓	✓	0.98	-125.46**
16-24	✓			✓	✓	✓	✓	0.98	-120.50**
21-24	✓		✓		✓	✓		0.98	-118.66
5-24	✓	✓			✓	✓		0.98	-114.96
13-24	✓			✓	✓	✓		0.98	-110.75
23-24	✓		✓			✓	✓	0.97	-65.76
7-24	✓	✓				✓	✓	0.97	-63.62
15-24	✓			✓		✓	✓	0.97	-61.04
19-24	✓		✓			✓		0.97	-36.68
3-24	✓	✓				✓		0.97	-35.65
11-24	✓			✓		✓		0.97	-34.09
18-24	✓		✓		✓			0.80	196.90
17-24	✓		✓					0.80	197.22
22-24	✓		✓		✓		✓	0.80	197.64
2-24	✓	✓			✓			0.80	197.83
1-24	✓	✓						0.80	198.05
6-24	✓	✓			✓		✓	0.80	198.52
10-24	✓			✓	✓			0.80	198.71
4-24	✓	✓					✓	0.80	199.83

Models	Log of variables							R ²	AIC
	VP	Vol	SA	SA/Vol	MW	Velocity	ST		
9-24	✓			✓				0.79	198.85
20-24	✓		✓				✓	0.79	199.03
14-24	✓			✓	✓		✓	0.80	199.37
12-24	✓			✓			✓	0.79	200.61

*Model with the lowest (minimal) AIC.

** Models within a delta ($AIC_i - AIC_{min}$) of 10.

6.12.2 Reference (Supplemental Materials)

Keil C, Nicas M. 2003. Predicting Room Vapor Concentrations Due to Spills of Organic Solvents.

AIHA Journal. 64(4):445-454.

Chapitre 7 – Estimation des taux d'évaporation et des concentrations de contaminants dans l'air résultant de petits déversements de mélanges aqueux non-idéaux de solvants organiques dans un environnement contrôlé

TROISIÈME ARTICLE

Estimating evaporation rates and contaminant air concentrations due to small spills of non-ideal aqueous organic solvent mixtures in a controlled environment

Spéro Franck Abattan ^a, Patrick Eddy Ryan ^a, Jérôme Lavoué ^a, Stéphane Hallé ^b, Ali Bahloul ^c, Daniel Drolet ^a, Maximilien Debia ^a.

^a Department of Environmental and Occupational Health, School of Public Health, Centre de Recherche en Santé Publique (CRéSP), Université de Montréal, 2375 chemin de la Côte Ste-Catherine, Montreal H3T 1A8, Canada

^b Department of Mechanical Engineering, École de Technologie Supérieure, 1100 rue Notre-Dame Ouest, Montreal H3C 1K3, Canada

© Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), 505, Boul. de
Maisonnette Ouest, Montreal H3A 3C2, Canada

Article publié dans “ *Journal of Occupational and Environmental Hygiene* ”, 20:2, 95-108, DOI:
10.1080/15459624.2022.2150769

Contributions des co-auteurs

SFA a contribué à la conception du projet, à la collecte des données, et a réalisé l'analyse des données et la préparation du manuscrit. MD et JL ont contribué à la conception du projet, à la préparation et à la révision du manuscrit. PER et DD ont participé à la collecte des données. PER, DD, SH et AB ont contribué à la révision du manuscrit.

7.1 Abstract

Although small spills of non-ideal organic solvent mixtures are ubiquitous undesirable events in occupational settings, the potential risk of exposure associated with such scenarios remains insufficiently investigated.

This study aimed to examine the impact of non-ideality on evaporation rates and contaminant air concentrations resulting from small spills of organic solvent mixtures.

Evaporation rate constants alphas (α) were experimentally measured for five pure solvents using a gravimetric approach during solvent evaporation tests designed to simulate small spills of solvents. Two equations were used for estimating contaminants' evaporation rates from aqueous mixtures assuming either ideal or non-ideal behavior based on the pure-chemical alpha values. A spill model also known as the well-mixed room model with exponentially decreasing emission rate was used to predict air concentrations during various spill scenarios based on the two sets of estimated evaporation rates. Model predictive performance was evaluated by comparing the estimates against real-time concentrations measured for the same scenarios.

Evaluations for 12 binary non-ideal aqueous mixtures found that the estimated evaporation rates accounting for the correction by the activity coefficients of the solvents (median = 0.0318 min^{-1}) were higher than the evaporation rates estimated without the correction factor (median = 0.00632 min^{-1}). Model estimates using the corrected evaporation rates reasonably agreed with the measured values, with a median predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratio of 0.92 (0.81 to 1.32) and a median difference between the predicted and the measured peak times of -5 min. By contrast, when the non-corrected evaporation rates were used, the median

predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratio was 0.31 (0.08 to 0.75) and the median difference between the predicted and the measured peak times was +33 min.

Results from this study demonstrate the importance of considering the non-ideality effect for accurately estimating evaporation rates and contaminant air concentrations generated by solvent mixtures. Moreover, this study is a step further in improving knowledge of modeling exposures related to small spills of organic solvent mixtures.

Keywords : Aqueous mixture; decreasing emission model; evaporation rate; exposure assessment; IHMOD; non-ideality; small spills; solvent.

7.2 Introduction

Organic solvent mixtures are widely used in industrial settings. During their application, undesirable events such as accidental leaks or small spills of solvents can occur, generating possibly unacceptable or high exposure levels to airborne contaminants, which can threaten the workers' health and safety. Small spillages of volatile liquid chemicals are important in occupational hygiene as they are representative of exposure scenarios in which contaminant mass emissions are exponentially decreasing during the evaporation process, with peak concentrations occurring shortly after the beginning of the emission (Keil and Nicas 2003; Jayjock et al. 2011a; Hewett and Ganser 2017; Abattan et al. 2022).

Moreover, exposure scenarios involving chemical mixtures require meticulous attention since multicomponent volatile liquids are known to behave differently in terms of vapor generation, especially when the components of the mixtures are structurally different or are strongly diluted (Popendorf 2006; Debia et al. 2009; Popendorf 2019). This phenomenon, referred to as non-ideality, is commonly observed with water-based mixtures (Nielsen and Olsen 1995; Popendorf

2019) which are increasingly used as substitutes for conventional solvent mixtures due to workplace and environmental legal restrictions (Wolf et al. 1991; Lavoue et al. 2003; Kikuchi et al. 2011). In general, deviation from ideality occurs in a positive direction, causing the chemical compounds of such mixtures to become more volatile than what is expected assuming ideal conditions (Popendorf 2006, 2019).

Exposure assessment in small spills of chemical mixture scenarios using air sampling methods can be time and resource-consuming and/or particularly challenging, such as a lack of valid sampling protocol for new or complex mixtures (Bishop et al. 1982) or transient and rapid occurrence of peak concentrations that could be missed before the measurements are carried out (Jayjock et al. 2011a; Keil and Miller 2020). Mathematical modeling is often the only available approach for estimating vapor concentrations from these particular exposure scenarios. Several evaporation models have been developed for estimating airborne contaminant levels from solvent mixtures (Nielsen and Olsen 1995; Smith 2001; Nicas 2003; Nicas et al. 2006; Guo et al. 2008; Nicas and Neuhaus 2008; Okamoto et al. 2010; Robbins et al. 2012; Earnest and Corsi 2013; Hofstetter et al. 2013; Maier et al. 2015; Nicas 2016; LeBlanc et al. 2018; Arnold et al. 2020; Tischer and Roitzsch 2022). Some of them addressed non-ideality (Nielsen and Olsen 1995; Smith 2001; Okamoto et al. 2010; Hofstetter et al. 2013; LeBlanc et al. 2018) and increasing/decreasing emission rates in combination with non-ideality (Tischer and Roitzsch 2022); but only the present study used exponentially decreasing emission for the released contaminants in the context of non-ideality.

The current study expands on previous research by examining the impact of the non-ideality of solvent mixtures on vapor generation during small spills of non-ideal organic solvent mixtures. The aims of this study were specifically to : (i) estimate contaminants evaporation rates in situations

of small spills of organic solvent mixtures, correcting or not for non-ideality; (ii) predict the resulting contaminants air concentrations using a small spill model (i.e., the well-mixed room model with exponentially decreasing emission rate); and (iii) evaluate the model's predictive performance by comparing the estimates made with or without correction for non-ideality against measured concentrations.

7.3 Methods

7.3.1 Overview of the study

Evaporation rate constants alphas (α) were determined for five pure solvents using a gravimetric approach, during solvent evaporation tests designed to simulate small spills of solvents. Two equations were used for estimating contaminants' evaporation rates from aqueous mixtures assuming either ideal or non-ideal behavior based on the pure-chemical alpha values. A spill model also known as the well-mixed room model with exponentially decreasing emission rate was used to predict air concentrations during various spill scenarios based on the two sets of estimated values. Model predictive accuracy, assuming or not ideal behavior, was evaluated by comparing the estimates against real-time air monitoring data obtained for the same scenarios. All tests were performed under controlled environmental conditions in a university teaching laboratory.

7.3.2 Theoretical background

7.3.2.1 Emission rates from small spills of solvents

Small spills of volatile liquids are representative of exposure scenarios in which emission rates are shown to be exponentially decreasing over time due to the evaporative cooling of the spilled liquids, the decrease in the surface areas of the spills during the evaporation process, and

the decrease in the masses of contaminants as evaporation occurs (Keil and Nicas 2003; Abattan et al. 2022). In such exposure scenarios, emission rates (G_t) can be calculated using the following equation (Keil and Nicas 2003) :

$$G_t = \alpha \times M_0 \times e^{(-\alpha \times t)} \quad (1)$$

where G_t is the instantaneous or time-varying mass emission rate (mg/min), α the evaporation rate parameter/constant (min^{-1}), M_0 is the initial solvent mass spilled (mg), and t the elapsed time (min) since the spill occurred.

The evaporation rate constant (α) is often determined experimentally using either the gravimetric measurement of the solvent mass loss over time or the curve of the gas phase concentration of the solvent measured over time within a well-mixed test chamber (Keil and Nicas 2003; Jayjock et al. 2011b, 2011a; Hewett and Ganser 2017). Alpha (α) can also be estimated using approximation equations (derived from laboratory experimentation) (Keil and Nicas 2003; Abattan et al. 2022).

7.3.2.2 Estimation of emission rates from solvent mixtures

In general, the volatility of a liquid chemical depends on its saturated vapor pressure (Ishidao et al. 2016). The vapor pressure of the chemical corresponds to the pressure that the liquid exerts as it moves to the vapor phase (tendency of molecules and atoms to escape from the liquid chemical) (Keil 2009). The higher the pressure, the faster the liquid evaporates. For solvent mixtures, the equilibrium vapor pressures of the chemicals that constitute the solution are different from those of pure compounds. Therefore, estimating the partial vapor pressures of the constituents of the mixture is of great interest for predicting emission rates (Reinke 2009). Three approaches

are available for estimating partial vapor pressures for solvent mixtures : Raoult's Law, Raoult's Law adjusted by the activity coefficient, and Henry's Law (Popendorf 2006, 2019).

Raoult's Law applies to ideal mixtures, which are composed of structurally similar chemical components, with presence of weak molecular interactions (e.g., nonpolar-nonpolar organic solvents). This law also applies when there is no electrolyte in the mixture (Popendorf 2006, 2019). Raoult's Law indicates that the partial vapor pressure of a chemical i of the mixture ($P_{vapor,i}$) is a function of its molar fraction (X_i) and the vapor pressure of the pure form of the chemical i (P_{vapor}) (Popendorf 2006; Debia et al. 2009; Popendorf 2019), as shown in Equation (2) :

$$P_{vapor,i} = X_i \times P_{vapor} \quad (2)$$

where $P_{vapor,i}$ = the vapor pressure of each component within a mixture; X_i = the molar fraction of each component of the mixture; and P_{vapor} = the vapor pressure of each component as a pure chemical.

Contrariwise, liquid mixtures composed of chemical compounds that are structurally different generally tend to deviate from ideality as the chemicals involved exhibit strong molecular interactions due to their activity coefficients (e.g., isopropyl alcohol diluted in water). This phenomenon (termed non-ideality), required Raoult's Law to be corrected or adjusted by the activity coefficients (γ_i) of the components of the mixture as shown in Equation (3) :

$$P_{vapor,i} = \gamma_i \times X_i \times P_{vapor} \quad (3)$$

where $P_{vapor,i}$ = the vapor pressure of each component within a mixture; γ_i = the activity coefficient of each component of the mixture; X_i = the molar fraction of each component of the mixture; and P_{vapor} = the vapor pressure of each component as a pure chemical.

Note that for an ideal solution, the activity coefficient equals one (Raoult's Law). The more the activity coefficient deviates from one, the more the system moves away from ideality.

The values of (γ) can be obtained from published tables (Grain 1990; Popendorf 2006, 2019) or can be calculated using the UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficient) model (Fredenslund et al. 1975).

Estimating evaporation rates for the exposure scenarios evaluated in this study require accounting for two factors : (i) the exponentially decreasing emission pattern that characterizes small spills and (ii) the non-ideality of the liquid mixtures which takes into account the activity coefficients when indicated. To do so, we used the information provided by Equation (1), relating the time-varying contaminant mass emission rate (G_t) to the evaporation rate constant alpha (α), which itself linearly depends on the parameter "vapor pressure" (P_{vapor}) as shown in previously published studies (Keil and Nicas 2003; Abattan et al. 2022). As alpha (α) is related to both the vapor pressure and the emission rate G_t , we replaced vapor pressure (P_{vapor}) with alpha in Equations (2) (Raoult's Law) and (3) (Raoult's Law adjusted by the activity coefficients) to approximate evaporation rates for the chemicals involved in the mixtures used in this study.

Thus, two equations were proposed for estimating evaporation rates for the exposure scenarios evaluated in this study : the first, assuming ideal conditions as presented in Equation (4), and the second assuming non-ideal behavior for the tested chemicals, as shown in Equation (5) :

$$\alpha_i = X_i \times \alpha \quad (4)$$

$$\alpha_i = \gamma_i \times X_i \times \alpha \quad (5)$$

where α_i = the estimated evaporation rate constant alpha of component i within a mixture; X_i = the molar fraction of component i within the mixture, γ_i = the activity coefficient of the

component i within the mixture; and α = the measured evaporation rate constant alpha of the component i as a pure chemical.

7.3.3 Experimental design

A four-part study was designed to evaluate the impact of the non-ideality of liquid mixtures on contaminant evaporation rates as well as on contaminant air concentrations due to small spills of non-ideal organic solvent mixtures. Figure 7-1 presents the major steps of the study's experimental process.

7.3.3.1 Estimating contaminant evaporation rates from small spills of non-ideal solvent mixtures

7.3.3.1.1 Determining the evaporation rate constant alpha (α) for five organic solvents

Solvents used

The solvents of interest were acetone (ACE), butan-2-one (MEK), methanol (MeOH), propan-2-ol (IPA), and toluene (TOL). These solvents were selected because they cover a wide range of vapor pressures and they are often found in commercial mixtures used in workplaces such as the International Thinner (mixture of butan-2-one and toluene), the Lacquer Thinner (mixture of toluene, methanol, acetone and butan-2-one), and a Global Tech Company aqueous mixture (propan-2-ol and water). Table 7-1 shows the physical-chemical properties of the solvents. All the values were taken from CNESST chemical substances toxicological repository (CNESST 2022), as several TLV[®]-TWA (Threshold Limit Values – Time Weighted Average) were taken from the ACGIH booklet (ACGIH[®] 2021). Note that the five solvents used in the study were laboratory grades : ACS grade or optima grade.

Gravimetric measurement of evaporation rate constant alpha (α)

Evaporation rate constants alphas (α) were measured for the five organic solvents, during solvent evaporation tests, designed to represent various small spill exposure scenarios, using the gravimetric approach proposed by Keil and Nicas (2003).

Evaporation tests were carried out under a controlled environment with air temperature ranging from 20 to 22 °C, atmospheric pressure ranging from 735 to 765 mmHg, relative humidity ranging from 24 to 34 %, and measured air speeds across the liquid pool approximately around 0.025 m/sec. A petri dish of 10 cm in diameter was used as the solvent's container. 0.5 mL of the solvent of interest was transferred in the petri-dish that was placed on top of an analytical balance which was connected to a computer that recorded the contaminant mass evaporation until seventy-five percent (75 %) of the initial contaminant mass had evaporated. Graphs of mass decay curves were plotted according to the time (t) and the natural logarithm (\ln) of the remaining mass to the initial mass ratios using Equation (6) :

$$\ln\left(\frac{M_t}{M_0}\right) = -\alpha \times t \quad (6)$$

where M_t is the remaining solvent mass at time t (mg); M_0 is the initial solvent mass spilled (mg); α is the evaporation rate constant (min^{-1}); and t is the elapsed time (min) since the spill.

Alpha (α) corresponds to the absolute value of the slope of the natural logarithm of the mass decay curve covering the loss of the first 75 % of mass.

A Sartorius CPA423S analytical balance was used for the gravimetric measurement of the solvent's mass losses over time. A VelociCalc Plus (TSI, Inc., Shoreview, MN) was used to quantify the environmental conditions (i.e., ambient temperature, atmospheric pressure, relative humidity, and airspeed above the emission source).

7.3.3.1.2 Estimating evaporation rates for the solvents released from selected mixtures

Solvent mixtures used

Various solvent mixtures were prepared using the aforementioned five solvents : (i) one binary ideal solvent mixture composed of toluene (46 %) and butan-2-one (54 %); and (ii) 12 binary non-ideal water-based (aqueous) solvent mixtures with dilute chemicals (methanol, butan-2-one, propan-2-ol and acetone) at molar fractions of 1 %, 5 %, and 10 %. The tested solvent mixtures are outlined in Table 7-2.

Evaporation rates for the chemicals released from the mixtures

Equations (4) and (5) were used to estimate the contaminant evaporation rates for the exposure scenarios evaluated. For simplicity, the estimated alpha (α_i) using Equation (4) will be referred to as the non-corrected alpha while the one obtained using Equation (5) will be referred to as the corrected alpha.

7.3.3.2 Modeling contaminant air concentrations from the solvent mixtures

Vapor concentrations of the chemical compounds composing the mixtures were estimated using the AIHA IHMOD2.0 well-mixed room model with an exponentially decreasing emission rate (Drolet and Armstrong 2018) also referred to as the Small Spill Model (Arnold et al. 2020). The construct of the well-mixed box model is presented in Figure 7-S1 in the supplemental materials. The model input parameters are : the initial contaminant mass (M_0), the evaporation rate constant alpha (α), the general ventilation rate (Q), and the volume of the room (V), as shown in Figure 7-S2 in the supplemental materials. Time-varying vapor concentrations provided by the model can be calculated using Equation (7) :

$$C(t) = \frac{\alpha \times M_0}{\alpha \times V - Q} \left[\exp\left(-\frac{Q}{V} \times t\right) - \exp(-\alpha \times t) \right] + C_0 \times \exp\left(-\frac{Q}{V} \times t\right) \quad (7)$$

where $C(t)$ is the time-varying concentration (mg/m^3), α is the evaporation rate constant (min^{-1}), M_0 is the initial solvent mass spilled (mg), V is the room volume (m^3), Q is the general ventilation rate of the room (m^3/min), C_0 is the concentration at $t = 0$, and t is the elapsed time (min) since the spill.

To represent the well-mixed room, an experimental test chamber of 0.085 m^3 in volume ($0.42 \text{ m} \times 0.44 \text{ m} \times 0.46 \text{ m}$) was constructed using antistatic polycarbonate. A petri dish containing 1 to 10.5 mL of solvent mixtures (Table 7-4) was placed into the chamber, serving as the emission source (Figure 7-2A).

For the modeling process, evaporation rate constants alphas (α) estimated using Equation (4) (the non-corrected alphas) and Equation (5) (the corrected alphas) were used as emission rates in the model for each test. To estimate the corrected alphas, activity coefficients (γ_i) for each component of the mixtures were calculated using the UNIFAC calculator proposed by Choy and Reible (Choy and Reible 1996), as shown in Figure 7-S3 in the supplemental materials. The room volume (V) was the volume of the experimental chamber (0.085 m^3), the general ventilation rate (Q) was set to $2.5 \text{ L}/\text{min}$ ($0.0025 \text{ m}^3/\text{min}$) (Figure 7-2B), the values for the initial contaminant masses (M_0) were provided by the solvents evaporation tests described in the section dedicated to the gravimetric measurement of the evaporation rate constants, the initial concentration (C_0) in the box was always set to zero, and the maximum simulation time was 400 minutes. The values for the model input parameters for all the exposure scenarios evaluated are summarized in Table 7-S1 in the supplemental materials.

For each test, two model estimates were provided : the non-corrected predicted concentrations (using the non-corrected alphas), and the corrected predicted concentrations (using the corrected alphas).

7.3.3.3 Real-time contaminant air concentrations in the experimental chamber

To measure the solvent concentrations in the experimental chamber, we used a gas chromatography (GC) technique equipped with a thermal conductivity detector (TCD). The GC system was composed of a gas chromatograph (GC) (Variant CP2003-P), a carrier gas (mobile phase, Helium), an injector, a 10-m column (CP-Sil-5 containing a 100 % dimethylpolysiloxane stationary phase), a detector (TCD), and a recorder (Personal Computer with “stars” software preinstalled). The GC was connected to a sampling pump that removed the solvent vapors from the box via a Teflon tubing (Saint-Gobain Chemfluor 367 Scientific Grade Natural Tubing) at a rate of 0.04 L/min. The inlet of the Teflon tubing was located 20 cm above the petri dish (i.e., emission source) (Figure 7-2B). The removed air (i.e., carrying the solvent vapors) was directly exhausted into the GC system via the sampling pump, and thereafter was processed for the separation, identification, and quantification of the components of the solvent mixtures, depending on the retention characteristics of the chemical compounds to be analyzed.

Before the measurements, the GC was calibrated for all the tested solvents, for several concentrations (250, 500, 750, 1,000, and 1,500 ppm) using Tedlar calibration bags. Figure 7-S4 in the supplemental materials shows the calibration curve obtained for toluene.

Analytical methods were also developed for each solvent and the binary mixtures to optimize the detection parameters. The common chromatographic conditions under which all the

tests were carried out were : injection time (255 msec), sampling time (10 sec), and sensitivity (high).

7.3.3.4 Model performance evaluations and data analysis

Model estimates were compared against the measured concentrations using both graphical and numerical approaches. Before the evaluations were carried out, the IHMOD predicted concentrations initially estimated in mg/m^3 were converted to ppm (parts per million) to harmonize with the GC concentrations.

The model performance evaluation approach consisted of evaluating how close the time-varying predicted concentration profiles were to the measured concentration profiles in terms of the values for the peak concentrations (ppm) and the time (min) to reach the peak concentrations.

Both parameters were determined for each scenario and for each concentration profile (non-corrected predicted, corrected predicted and GC measured). Ratios between the predicted and the measured values were then calculated for the peak concentrations. Differences between the predicted and the measured peak times were also calculated for evaluations.

All the analyses were performed using the software program R (version 4.1.2, R Core Team, Vienna).

7.4 Results

7.4.1 Estimating contaminant evaporation rates from small spills of non-ideal solvent mixtures

7.4.1.1 Determining the evaporation rate constant alpha (α) for the five organic solvents

Figure 7-3 shows an example of the evaporation data plot for methanol using a spill volume of 0.5 mL in a petri dish of 10 cm in diameter.

The values for alpha for each solvent evaporation test are presented in Table 7-3.

7.4.1.2 Estimating evaporation rates for the solvents released from the mixtures

Evaporation rate constants alphas (α) for the chemicals used in the mixtures were estimated based on the experimental alphas (Table 7-3), the molar fractions, and the activity coefficients of the constituents of the mixtures (according to Equations (4) and (5)). The values for the molar fractions, activity coefficients, and estimated alphas for each exposure scenario are summarized in Table 7-4.

The activity coefficients varied from 1 to 20. The activity coefficient equaled one for chemicals used in the ideal mixture (toluene and butan-2-one) while being greater than one for chemicals involved in the non-ideal mixtures. As molar fractions of the components of the mixtures decreased, the activity coefficients increased. The largest activity coefficients were observed for the binary non-ideal aqueous mixtures of butan-2-one and propan-2-ol at 1 % of molar fractions (activity coefficients being 20 and 19.9, respectively).

For the binary ideal mixture of toluene (46 %) and butan-2-one (54 %), the estimated corrected alphas were the same as the estimated non-corrected alphas (0.0229 min^{-1} for toluene and 0.0860 min^{-1} for butan-2-one), as for each substance, the activity coefficient was equal to one.

For the 12 binary non-ideal aqueous mixtures, the estimated corrected alphas ranged from 0.00457 min^{-1} to 0.214 min^{-1} , with an average value of 0.0646 min^{-1} and a median value of 0.0318 min^{-1} , while the estimated non-corrected alphas varied from 0.00044 min^{-1} to 0.0429 min^{-1} , with an average value of 0.0111 min^{-1} and a median value of 0.00632 min^{-1} .

7.4.2 Modeling contaminant air concentrations and model performance evaluations

The evolution of vapor concentrations in the test chamber predicted by the IHMOD well-mixed room model combined with the exponentially decreasing emission rate using both the non-corrected and the corrected alphas are presented as follows.

7.4.2.1 For the binary ideal mixture

Figure 7-4 presents the concentration profiles of each solvent involved in the ideal mixture of toluene (46 %) and butan-2-ol (54 %). The IHMOD model predicted the measured concentrations well in terms of the values for the peak concentrations and the timing for the peak concentrations. However, the predicted peak concentrations were slightly lower for both chemical compounds compared to measured values (the lowest values being observed for the toluene evaluations).

The peak concentrations and the peak times measured for butan-2-one were 1,122 ppm (19 min) while being 583 ppm (40 min) for toluene. The peak concentrations and peak times estimated

by the IHMOD model for butan-2-one were 901 ppm (20 min) while being 432 ppm (40 min) for toluene. The predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratios were 0.80 for butan-2-one and 0.74 for toluene. Differences between the predicted and the measured peak time values were +1 min for butan-2-one and zero min for toluene (Tables 7-5 and 7-6).

7.4.2.2 For the 12 binary non-ideal aqueous mixtures

Figure 7-5 presents the measured concentrations as well as the concentration profiles estimated by the IHMOD model considering the corrected evaporation rates (i.e., evaporation rates corrected by the activity coefficients of the solvents) and the non-corrected evaporation rates, for all the solvents, and for all the evaluations. The concentrations modeled using the corrected evaporation rates were closer to the experimental measurements than those obtained using the non-corrected evaporation rates in all evaluations. The median measured peak concentrations were 493.5 ppm (248 to 764), 805.5 ppm (602 to 1076), and 979 ppm (811 to 1,209), respectively, for the 1 %, 5 %, and 10 % mixtures. The median peak concentrations estimated by the modeling accounting for the correction factor were 430.5 ppm (234 to 891), 747 ppm (543 to 1,311), and 909 ppm (697 to 1,394), respectively, for the 1 %, 5 %, and 10 % mixtures. The median peak concentrations estimated by the modeling without accounting for the correction factor were 99 ppm (26 to 219), 338.5 ppm (105 to 619), and 513.5 ppm (194 to 846), respectively, for the 1 %, 5 %, and 10 % mixtures. The predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratios obtained using the corrected evaporation rates ranged from 0.81 to 1.32 (Table 7-5), with an average value of 0.98 and a median value of 0.92, while those obtained using the non-corrected evaporation rates varied from 0.08 to 0.75 (Table 7-5), with an average value of 0.40 and a median value of 0.31.

The median measured peak times were 46 min (35 to 88), 31.5 min (15 to 61), and 27 min (18 to 40), respectively, for the 1 %, 5 %, and 10 % mixtures. The median peak times estimated by the modeling taking into account the correction factor were 46 min (28 to 76), 32 min (12 to 44), and 24 min (12 to 32), respectively, for the 1 %, 5 %, and 10 % mixtures. The median peak times estimated by the modeling without taking into account the correction factor were 100.5 min (76 to 160), 58 min (40 to 96), and 44 min (28 to 80), respectively, for the 1 %, 5 %, and 10 % mixtures. The differences between the predicted and the measured peak time values obtained using the corrected evaporation rates ranged from -28 min to +41 min (Table 7-6), with an average value of -4.8 min and a median value of -5 min, while those obtained using the non-corrected evaporation rates varied from +10 min to +72 min (Table 7-6), with an average value of +34.92 min and a median value of +33 min.

7.5 Discussion

7.5.1 Estimating contaminant evaporation rates from small spills of non-ideal solvent mixtures

For the ideal solvents mixture of toluene (46 %) and butan-2-one (54 %), there was no difference between the estimated corrected and non-corrected alphas, as for each substance, the activity coefficient was set equal to one.

For the 12 binary non-ideal aqueous mixtures, the estimated corrected alphas were higher than the estimated non-corrected alphas in all evaluations (with the median values of 0.0318 min^{-1} versus 0.00632 min^{-1}), which suggests that wrongfully assuming ideal behavior for non-ideal liquid mixtures can lead to significant errors in the estimation of evaporation rates. These results are in

line with those obtained by Nielsen and Olsen, who used a theoretical evaporation model to predict evaporation rates for eight binary and strongly non-ideal aqueous mixtures in which the molar fractions of the dilute chemicals ranged from 8.5×10^{-5} to 5.1×10^{-3} . They found that predicted evaporation rates using non-ideal calculations were significantly higher in all cases (median = $6,650 \times 10^{-4} \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) compared to the evaporation rates predicted using ideal calculations (median = $7 \times 10^{-4} \text{ mmol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$). Moreover, when comparisons were made against experimentally measured evaporation rates, results showed a satisfactory agreement between the predicted evaporation rates using non-ideal calculations and the measured values (median predicted-to-measured evaporation rate ratio = 1.14 (0.84 to 1.57)). Calculations that did not take into account the non-ideality were found to be meaningless as the resulting predicted evaporation rates drastically underestimated the measured values in most cases (median predicted-to-measured evaporation rate ratio = 0.002 (0.0002 to 0.08)) (Nielsen and Olsen 1995). These results emphasize the importance of accounting for non-ideality in the process of estimating evaporation rates from solvent mixtures.

7.5.2 Modeling contaminant air concentrations and model performance evaluations

Solvent vapor concentrations in the test chamber were estimated by applying the IHMOD small spill model (well-mixed room model combined with the exponentially decreasing emission rate) using both the corrected and the non-corrected alphas.

For the ideal solvent mixture of toluene (46 %) and butan-2-one (54 %), the modeled concentrations were in excellent agreement with the measured concentrations, with model estimates within a factor of 0.74 to 0.80 the measured values. Differences between the modeled

and the measured peak times were zero min and +1 min for the toluene and butan-2-one evaluations, respectively. These observations highlighted the ability of the equation adapted from Raoult's Law to reasonably estimate evaporation rate constants α s for ideal mixtures.

For the 12 binary non-ideal aqueous mixtures, the modeled concentrations using the corrected evaporation rates closely matched the measured concentrations in all evaluations, with the predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratios ranging from 0.81 to 1.32, and a median value of 0.92. By contrast, when the non-corrected evaporation rates were used, the predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratios varied from 0.08 to 0.75, with a median value of 0.31. Moreover, the median difference between the modeled and the measured peak times was -5 min (with a maximum value of +41 min) when evaporation rates were corrected versus a median value of +33 min (with a maximum value of +72 min) when evaporation rates were not corrected. Thus, ignoring the correction by the activity coefficients for non-ideal systems can result in considerably underestimating the peak levels and misjudging the timing of the peaks. This could be especially important to consider when workers would be assigned to the clean-up and/or emergency response activities in a supposedly "safe time period" during which peak concentrations would actually occur. These results underline the effectiveness of the equations proposed in this study for estimating evaporation rates in exposure scenarios involving small spills of non-ideal organic solvent mixtures. Finally, the UNIFAC model has been proven useful for estimating the activity coefficients (γ) of the solvents involved in the liquid mixtures evaluated in this study.

To our knowledge, the current study is the first of its kind to have considered the non-ideality of chemical substances in the estimation of an exponentially decreasing evaporation rate and the modeling of vapor concentrations resulting from small spills of organic non-ideal solvent

mixtures using a physical-chemical model (notably the IHMOD spill model also known as the well-mixed room model with exponentially decreasing emission rate).

It is also among the rare studies that have used the gas chromatography technique with direct reading of the emitted solvent vapors to measure the real-time concentrations generated by the solvents evaluated. In reviewed scientific literature, studies either used multigas detection monitors with different types of detectors (photoionization detectors (PID), flame ionization detector (FID), photoacoustic infrared detectors) for solvent vapors measurement (Nielsen et al. 1995; Nielsen and Olsen 1995; Reinke and Brosseau 1997; Guo et al. 2008; Earnest and Corsi 2013; Keil 2015; Keil and Zhao 2017; Arnold et al. 2017a, 2017b), portable Fourier Transform Infrared (FTIR) spectrophotometers (Arnold et al. 2020), or gas chromatography systems in which solvent vapors were secondarily injected after being manually collected using materials such as syringes and septum-sealed glass flasks (Bishop et al. 1982; Keil and Nicas 2003). The direct reading procedure may have the advantage of reducing, to some extent, the measurement errors due to sampling and analysis methods (for example, errors associated with air sampling using charcoal tubes, syringes, etc.).

There are also a few limitations to this study.

First, the evaporation tests were not carried out in replicates. However, a previously published study, conducted in identical experimental and environmental conditions as this study, showed little variability in alpha values when alphas were measured in triplicates (the average coefficient of variation for alphas was equal to 5.4 %) (Abattan et al. 2022). Therefore, the absence of replicate measurements for alpha in this study is expected to have had only minor impacts on the results.

Second, evaluations were carried out only for binary non-ideal aqueous mixtures. Although results from this study are innovative, they should be regarded as preliminary, pending future studies which may cover a variety of more complex mixtures (including for example ternary non-ideal aqueous mixtures) with a broader range of concentration dilutions (i.e., molar fractions).

Finally, this research was conducted in a specific laboratory setting and greater variations are expected in the real world as the workplace environmental conditions may significantly differ from the ones observed in the laboratory. However, in any case, the consideration of non-ideality would bring the estimate closer to reality.

7.6 Conclusion

Two equations derived from Raoult's Law were proposed to estimate evaporation rate constants alphas (α) resulting from various small spills of organic solvent mixtures. For the 12 binary non-ideal aqueous mixtures evaluated, the estimated alphas accounting for the correction by the activity coefficients of the solvents were higher than the alphas estimated without the correction.

Time-varying solvent concentrations measured in a small-scale experimental chamber were close to those estimated by the IHMOD small spill model (well-mixed room model combined with the exponentially decreasing emission rate) using corrected alphas. When the non-corrected alphas were used, peak concentrations were underestimated and peak times were overestimated.

Occupational health professionals should be aware of the non-ideality effect, as failing to do so can influence both the magnitude and the kinetics of exposures by significantly underestimating contaminant airborne concentrations and causing the professionals to misjudge the time required to reach peak concentrations. The consideration of non-ideality in the estimates of

evaporation rate constants α constitutes an improvement in the accuracy of the exposure models used to estimate occupational exposures to solvent mixtures.

7.7 Funding

This project was financially supported by the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST #2012-0044). S.F.A received a scholarship from the Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail.

7.8 Data availability statement

The data supporting the findings of this study are available within the article, its online supplemental materials and in the Open Science Framework (OSF) data repository accessible at : https://osf.io/tdfmj/?view_only=fabda7562f29476d86ab7ef1d4cb7f3b.

7.9 References

Abattan SF, Lavoué J, Hallé S, Bahloul A, Drolet D, Debia M. 2022. Predicting first-order evaporation rate constant α from small spills of organic solvents in a controlled environment. *J Occup Environ Hyg.* 19(4):210–222.

ACGIH. 2021. TLVs and BEIs are based on the documentation of the threshold limit values for chemical substances and physical agents & biological exposure indices. Cincinnati (OH): American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

Arnold S, Ramachandran G, Kaup H, Servadio J. 2020. Estimating the time-varying generation rate of acetic acid from an all-purpose floor cleaner. *J Expo Sci Environ Epidemiol.* 30(2):374–382.

Arnold SF, Shao Y, Ramachandran G. 2017a. Evaluating well-mixed room and near-field-far-field model performance under highly controlled conditions. *J Occup Environ Hyg.* 14(6):427–437.

Arnold SF, Shao Y, Ramachandran G. 2017b. Evaluation of the well mixed room and near-field far-field models in occupational settings. *J Occup Environ Hyg.* 14(9):694–702.

Bishop E, Popendorf W, Hanson D, Prausnitz J. 1982. Predicting relative vapor ratios for organic solvent mixtures. *Am Ind Hyg Assoc J.* 43(9):656–661.

Choy B, Reible DD. 1996. UNIFAC Activity Coefficient Calculator, Version 3.0. Department of Chemical Engineering, University of Sydney and Louisiana State University, Sydney/Baton Rouge, LA.

CNESST. 2022. Répertoire toxicologique des substances chimiques; [accessed 2022 Jun 28]. <https://reptox.cnesst.gouv.qc.ca/Pages/repertoire-toxicologique.aspx>.

Debia M, Bégin D, Gérin M. 2009. Comparative evaluation of overexposure potential indices used in solvent substitution. *Ann Occup Hyg.* 53(4):391–401.

Drolet DT, Armstrong T. 2018. IHMOD 2.0 (MS Excel) Workbook of deterministic and Monte Carlo Simulation mathematical models to estimate airborne concentrations of chemicals. Falls Church, VA 22042: AIHA, EASC; [accessed 2022 May 16]. <https://www.aiha.org/public-resources/consumer-resources/apps-and-tools-resource-center/aiha-riskassessment-tools/ihmod-tool>.

Earnest CM, Corsi RL. 2013. Inhalation exposure to cleaning products: application of a two-zone model. *J Occup Environ Hyg.* 10(6):328–335.

Fredenslund A, Jones R, Prausnitz J. 1975. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. *AIChE J.* 21(6):1086–1099.

Grain C. 1990. Chapter 11, Activity coefficient. In: Lyman W, Reehl W, Rosenblatt D, editors. *Handbook of chemical property estimation methods*. 4th ed. Washington (DC): American Chemical Society; p. 1–53.

Guo Z, Sparks LE, Roache NF. 2008. Modeling small-scale spills of aqueous solutions in the indoor environment. *J Hazard Mater.* 153(1-2):444–453.

Hewett P, Ganser G. 2017. Models for nearly every occasion: part III – one box decreasing emission models. *J Occup Environ Hyg.* 14(11):907–918.

Hofstetter E, Spencer JW, Hiteshew K, Coutu M, Nealley M. 2013. Evaluation of recommended REACH exposure modeling tools and near-field, far-field model in assessing occupational exposure to toluene from spray paint. *Ann Occup Hyg.* 57(2):210–220.

Ishidao T, Ishimatsu S, Hori H. 2016. Estimation of equilibrated vapor concentrations using the UNIFAC model for the tetrachloroethylene-chlorobenzene system. *J UOEH.* 38(1):9–16.

Jayjock M, Logan P, Mader B, Owens J, Eldridge J, Costello M, Morken M, Lieder P. 2011a. Modeled comparisons of health risks posed by fluorinated solvents in a workplace spill scenario. *Ann Occup Hyg.* 55(2):202–213.

Jayjock M, Logan P, Mader B, Owens J, Eldridge J, Costello M, Morken M, Lieder P. 2011b. Modeled comparisons of health risks posed by fluorinated solvents in a workplace spill scenario. Determination of Evaporation Rate. Appendix Supplemental Material for Online Edition.

Keil C. 2009. Chapter 3, Modeling pollutant generation rates. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. Fairfax (VA): AIHA; p. 15–22.

Keil C, Miller G. 2020. Modeling the size of small spills of pure volatile liquids for use in evaporation rate and air concentration modeling. *J Occup Environ Hyg.* 17(7-8):325–333.

Keil C, Nicas M. 2003. Predicting room vapor concentrations due to spills of organic solvents. *AIHA J.* 64(4): 445–454.

Keil C, Zhao Y. 2017. Interzonal airflow rates for use in near-field far-field workplace concentration modeling. *J Occup Environ Hyg.* 14(10):793–800.

Keil CB. 2015. Experimental measurements of near-source exposure modeling parameters. *J Occup Environ Hyg.* 12(10):692–698.

Kikuchi E, Kikuchi Y, Hirao M. 2011. Analysis of risk trade-off relationships between organic solvents and aqueous agents: case study of metal cleaning processes. *J Cleaner Prod.* 19(5):414–423.

Lavoue J, Begin D, Gerin M. 2003. Technical, occupational health and environmental aspects of metal degreasing with aqueous cleaners. *Ann Occup Hyg.* 47(6):441–459.

LeBlanc M, Allen JG, Herrick RF, Stewart JH. 2018. Comparison of the near field/far field model and the advanced reach tool (ART) model V1.5: exposure estimates to benzene during parts washing with mineral spirits. *Int J Hyg Environ Health.* 221(2):231–238.

Maier A, Vincent MJ, Parker A, Gadagbui BK, Jayjock M. 2015. A tiered asthma hazard characterization and exposure assessment approach for evaluation of consumer product ingredients. *Regul Toxicol Pharmacol.* 73(3):903–913.

Nicas M. 2003. Using mathematical models to estimate exposure to workplace air contaminants. *Chem Health Saf.* 10(1):14–21.

Nicas M. 2016. The near field/far field model with constant application of chemical mass and exponentially decreasing emission of the mass applied. *J Occup Environ Hyg.* 13(7):519–528.

Nicas M, Neuhaus J. 2008. Predicting benzene vapor concentrations with a near field/far field model. *J Occup Environ Hyg.* 5(9):599–608.

Nicas M, Plisko MJ, Spencer JW. 2006. Estimating benzene exposure at a solvent parts washer. *J Occup Environ Hyg.* 3(5):284–291.

Nielsen F, Olsen E. 1995. On the prediction of evaporation rates – with special emphasis on aqueous-solutions. *Ann Occup Hyg.* 39(4):513–522.

Nielsen F, Olsen E, Fredenslund A. 1995. Prediction of isothermal evaporation rates of pure volatile organic-compounds in occupational environments – a theoretical approach based on laminar boundary-layer theory. *Ann Occup Hyg.* 39(4):497–511.

Okamoto K, Watanabe N, Hagimoto Y, Miwa K, Ohtani H. 2010. Evaporation characteristics of multi-component liquid. *J Loss Prev Process Ind.* 23(1):89–97.

Popendorf W. 2006. Chapter 6, Vapor pressure in mixtures. In: Popendorf W, editor. *Industrial hygiene control of airborne chemical hazards*. Boca Raton (FL): Taylor & Francis Group; p. 141–171.

Popendorf W. 2019. Chapter 6, Vapor pressure within mixtures. In: Popendorf W, editor. *Industrial hygiene control of airborne chemical hazards*. Boca Raton (FL): Taylor & Francis Group; p. 149–180.

Reinke P. 2009. Appendix II: sources of vapor pressure data. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. *Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals*. 2nd ed. Fairfax (VA): American Industrial Hygiene Association; p. 197–202.

Reinke PH, Brosseau LM. 1997. Development of a model to predict air contaminant concentrations following indoor spills of volatile liquids. *Ann Occup Hyg*. 41(4):415–435.

Robbins A, Krause MW, Atallah R, Plisko MJ. 2012. Comparison of exposure measurements to near field–far field modeled results for benzene and base solvents during a cleaning process using plain or 0.1 % benzene spiked toluene and xylene. *J Chem Health Saf*. 19(6):3–11.

Smith RL. 2001. Predicting evaporation rates and times for spills of chemical mixtures. *Ann Occup Hyg*. 45(6):437–445.

Tischer M, Roitzsch M. 2022. Estimating inhalation exposure resulting from evaporation of volatile multicomponent mixtures using different modelling approaches. *Int J Environ Res Public Health*. 19(4):1957–1925.

Wolf K, Yazdani A, Yates P. 1991. Chlorinated solvents: will the alternatives be safer? *J Air Waste Manage Assoc*. 41(8):1055–1061.

7.10 Figures and Tables

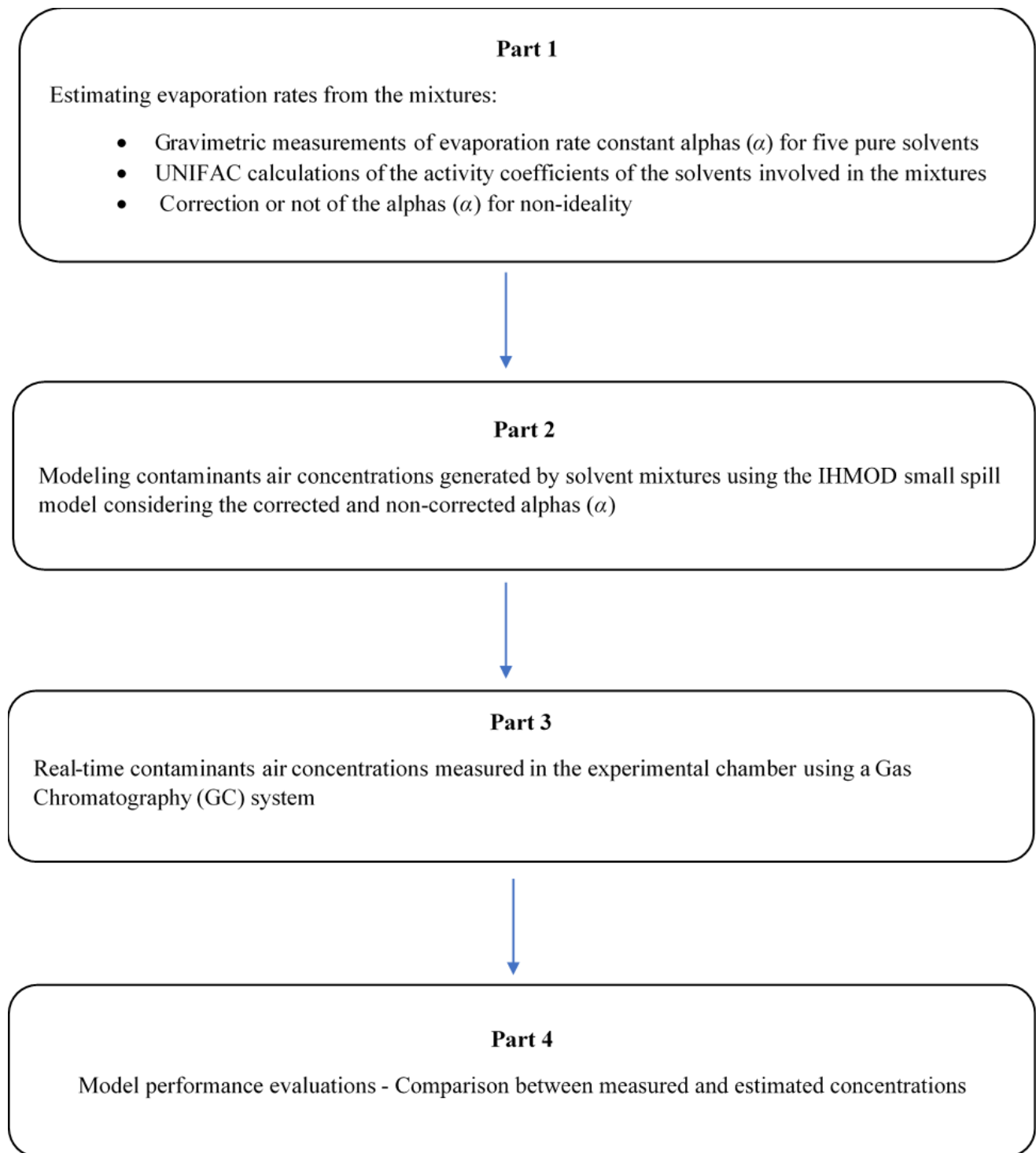


Figure 7-1. Process diagram presenting the major steps of the study's experimental design.

A



B



Ventilation Pump
2.5 L/min

Micro GC-TCD

Air Sampling Pump
0.04 L/min

Figure 7-2. Experimental test chamber viewed from the inside (A) and gas chromatography system showing the GC, the air sampling pump and the ventilation pump (B).

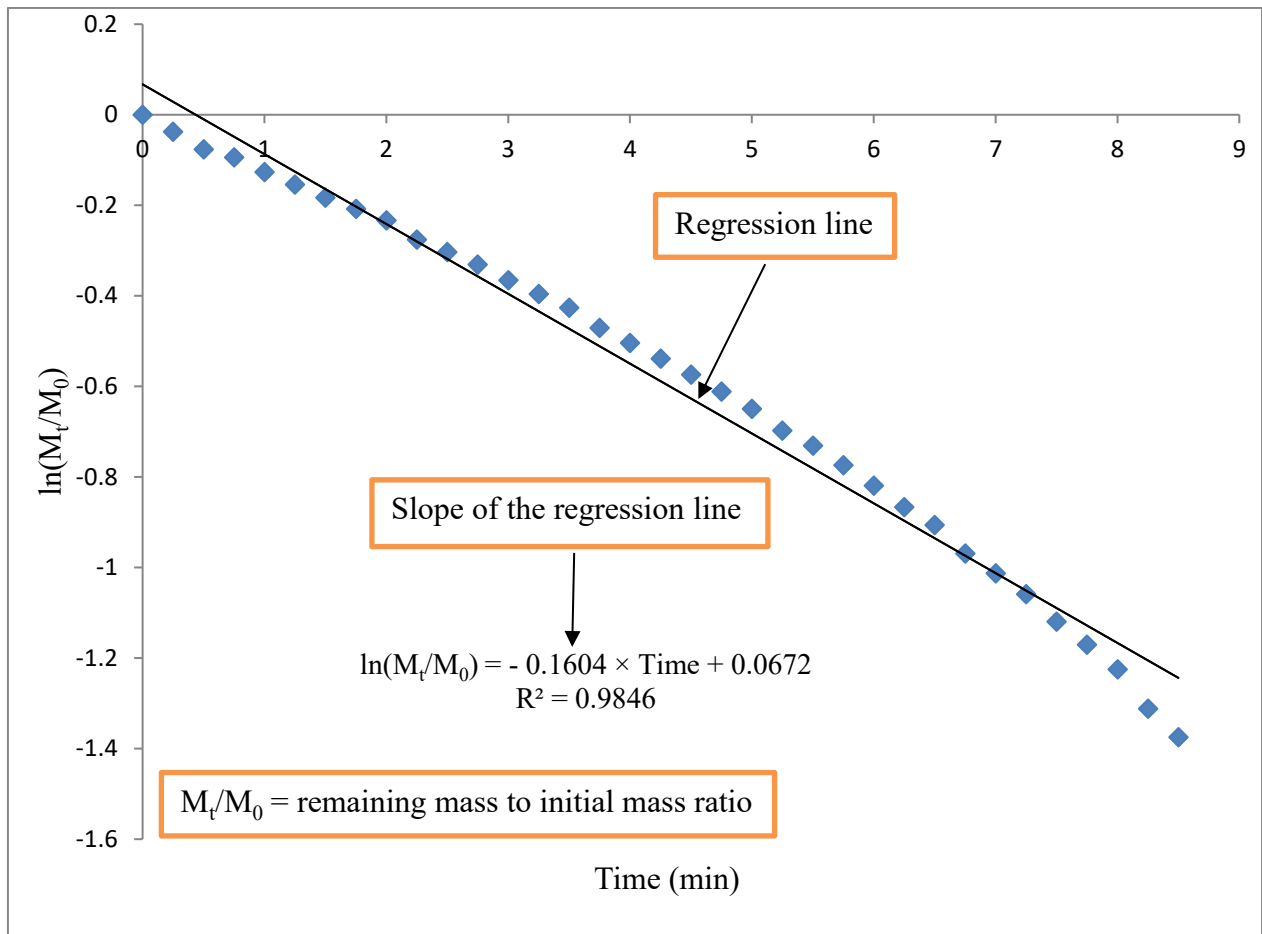


Figure 7-3. Evaporation data for methanol (MeOH) using a spill volume of 0.5 mL in a petri dish of 10 cm in diameter.

Predicted (IHMOD) versus Real Time (GC) Concentrations
Binary ideal mixture : Toluene (46%) - Butan-2-one (54%)

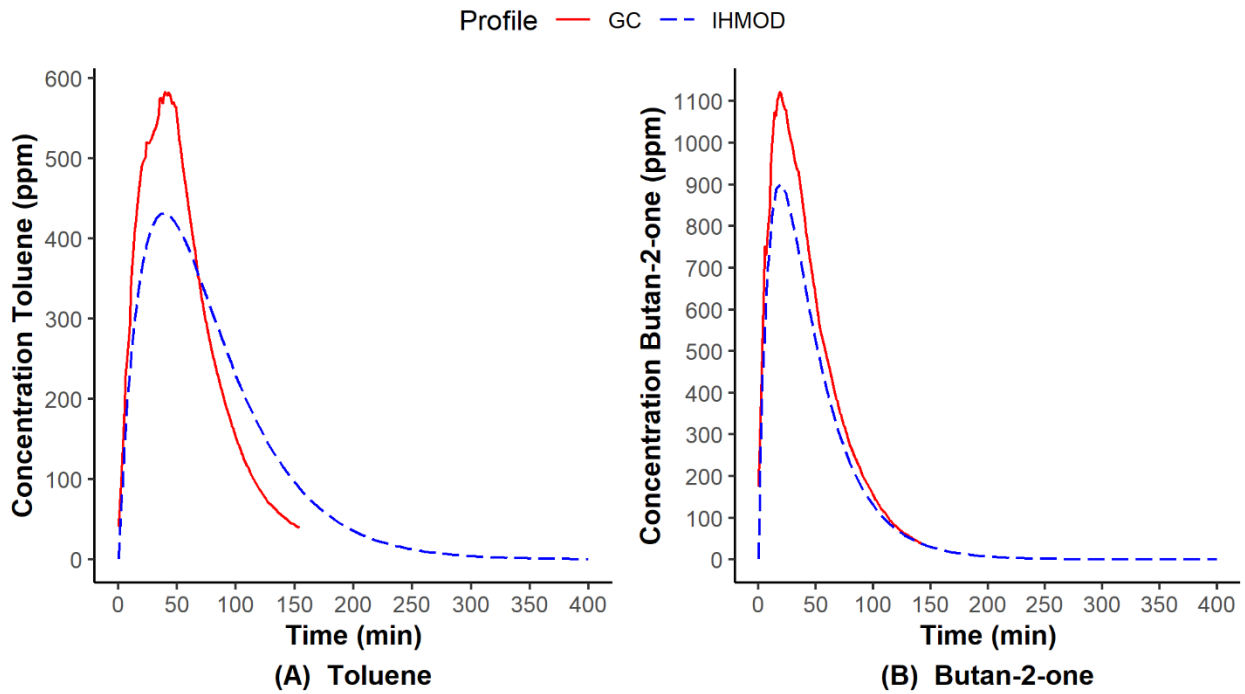


Figure 7-4. Time-varying concentrations predicted (IHMOD) and measured (GC) for toluene (TOL) and butan-2-one (MEK) in an ideal mixture.

Predicted (IHMODO) versus Real Time (GC) Concentrations

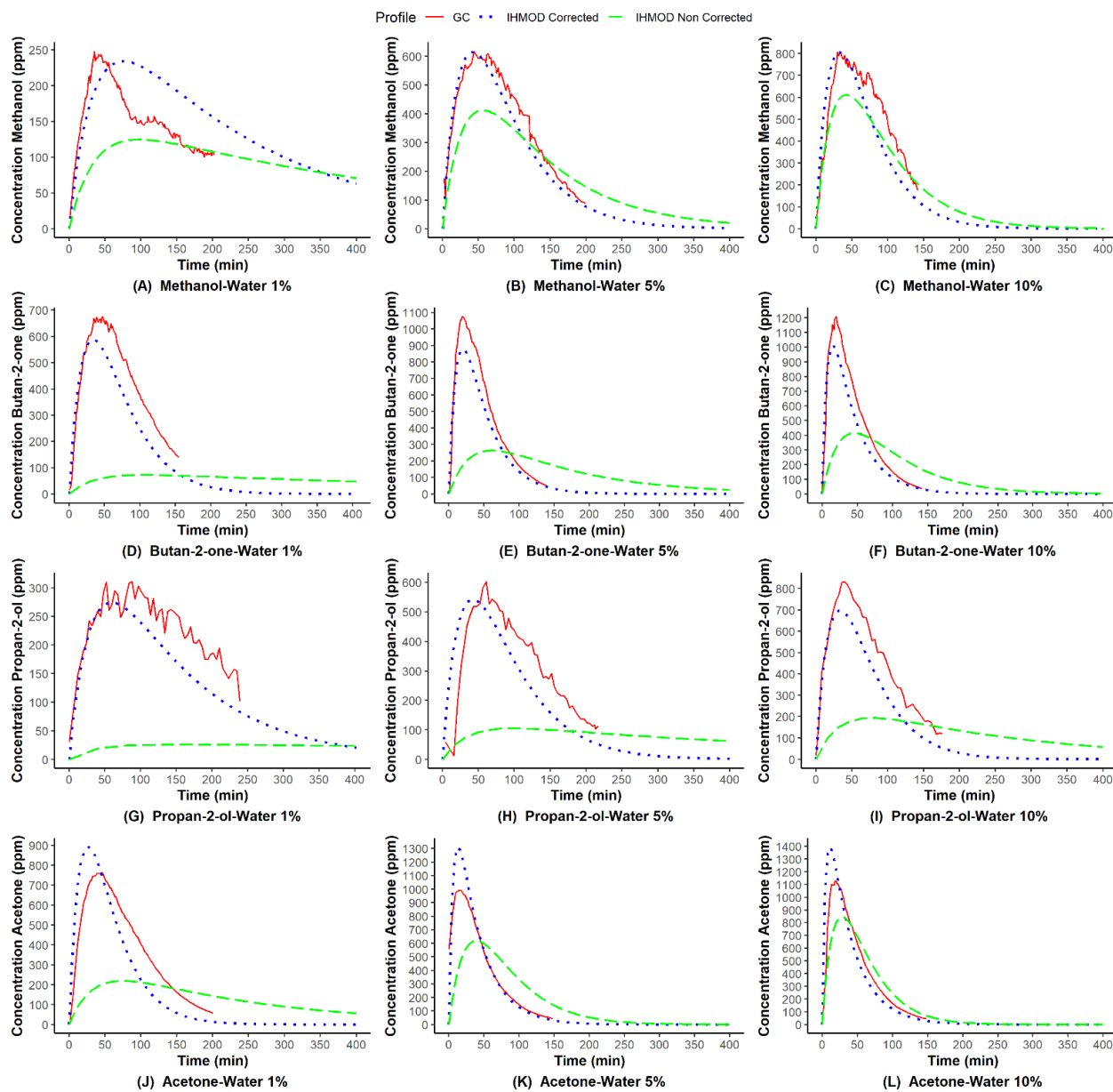


Figure 7-5. Time-varying concentrations predicted (IHMODO) and measured (GC) for methanol (MeOH), butan-2-one (MEK), propan-2-ol (IPA), and acetone (ACE) for the 12 binary non-ideal aqueous mixtures.

Table 7-1. Physico-chemical characteristics of the five solvents used in the study.

Liquid	Acetone (ACE)	Butan-2-one (MEK)	Methanol (MeOH)	Propan-2-ol (IPA)	Toluene (TOL)
Formula	C ₃ H ₆ O	C ₄ H ₈ O	CH ₃ OH	C ₃ H ₈ O	C ₇ H ₈
Molecular weight, g.mol ⁻¹	58.08	72.11	32.04	60.10	92.15
Density at 20°C, g/mL	0.788	0.806	0.792	0.785	0.866
Vapor pressure at 20°C, mmHg	185	71	92.3	33	22
Flash point, °C	-20.0	-8.9	11.1	11.7	4.4
Lower Explosive Limit, %	2.5	1.8	5.5	2.0	1.1
TLV-TWA, ppm	250	200	200	200	20

Table 7-2. Solvent mixtures used in the study.

Solvent mixture	Nature of the mixture
Toluene (46 %)-Butan-2-one (54 %)	Ideal
Methanol-Water 1 %	Non-ideal
Methanol-Water 5 %	Non-ideal
Methanol-Water 10 %	Non-ideal
Butan-2-one-Water 1 %	Non-ideal
Butan-2-one-Water 5 %	Non-ideal
Butan-2-one-Water 10 %	Non-ideal
Propan-2-ol -Water 1 %	Non-ideal
Propan-2-ol -Water 5 %	Non-ideal
Propan-2-ol -Water 10 %	Non-ideal
Acetone -Water 1 %	Non-ideal
Acetone -Water 5 %	Non-ideal
Acetone -Water 10 %	Non-ideal

Table 7-3. Alpha values for the five solvents according to the spill volumes.

Solvent	Volume, mL	*Alpha, min ⁻¹
Acetone	0.5	0.3934
Butan-2-one	0.5	0.1587
Methanol	0.5	0.1604
Propan-2-ol	0.5	0.0358
Toluene	0.5	0.0500

* The alpha values listed here are for the pure chemicals.

Table 7-4. Values for the molar fractions, the activity coefficients, and the estimated alphas for each test (exposure scenario).

Solvent mixture	Chemical compound targeted	Volume of solvent, mL	Volume of water, mL	Molar fraction	Activity coefficient	Alpha corrected, min ⁻¹	Alpha non-corrected, min ⁻¹
Toluene (46 %)-Butan-2-one (54 %)	Toluene	0.5	–	0.4580	1	0.0229	0.0229
	Butan-2-one	0.5	–	0.5420	1	0.0860	0.0860
Methanol-Water 1 %	Methanol	0.5	1	0.0132	2.16	0.00457	0.00212
Methanol-Water 5 %	Methanol	0.5	2	0.0624	1.90	0.0190	0.010
Methanol-Water 10 %	Methanol	0.5	10	0.1182	1.69	0.0318	0.019
Butan-2-one-Water 1 %	Butan-2-one	0.5	1	0.0100	20.0	0.0317	0.00159
Butan-2-one-Water 5 %	Butan-2-one	0.5	2	0.0500	10.0	0.0794	0.00794
Butan-2-one-Water 10 %	Butan-2-one	0.5	10	0.1000	8.5	0.127	0.0159
Propan-2-ol-Water 1 %	Propan-2-ol	0.5	1	0.0122	19.9	0.00859	0.00044
Propan-2-ol-Water 5 %	Propan-2-ol	0.5	2	0.0563	9.4	0.019	0.00201
Propan-2-ol-Water 10 %	Propan-2-ol	0.5	10	0.1180	7.2	0.0304	0.00422
Acetone-Water 1 %	Acetone	0.5	1	0.0120	10.32	0.0487	0.0047

Solvent mixture	Chemical compound targeted	Volume of solvent, mL	Volume of water, mL	Molar fraction	Activity coefficient	Alpha corrected, min ⁻¹	Alpha non-corrected, min ⁻¹
Acetone-Water 5 %	Acetone	0.5	2	0.0574	7.15	0.161	0.0226
Acetone-Water 10 %	Acetone	0.5	10	0.1090	4.99	0.214	0.0429

The values for the molar fractions, the activity coefficients, and the estimated alphas were calculated only for the targeted chemical compounds.

Table 7-5. Model performance evaluations using predicted peak concentrations-to-measured peak concentrations ratios.

Solvent Mixture	Chemical compound targeted	Peak concentration, ppm				
		Measured	IHMOD corrected	IHMOD non-corrected	Ratio IHMOD corrected/Measured	Ratio IHMOD non-corrected/Measured
Toluene (46 %)-Butan-2-one (54 %)	Toluene	583	432	432	0.74	0.74
	Butan-2-one	1122	901	901	0.80	0.80
Methanol-Water 1 %	Methanol	248	234	125	0.94	0.50
Methanol-Water 5 %	Methanol	618	615	413	0.99	0.67
Methanol-Water 10 %	Methanol	811	806	612	0.99	0.75
Butan-2-one-Water 1 %	Butan-2-one	676	587	73	0.87	0.11
Butan-2-one-Water 5 %	Butan-2-one	1076	879	264	0.81	0.25
Butan-2-one-Water 10 %	Butan-2-one	1209	1012	415	0.84	0.34
Propan-2-ol-Water 1 %	Propan-2-ol	311	274	26	0.88	0.08
Propan-2-ol-Water 5 %	Propan-2-ol	602	543	105	0.90	0.17

Solvent Mixture	Chemical compound targeted	Peak concentration, ppm				
		Measured	IHMOD corrected	IHMOD non-corrected	Ratio IHMOD corrected/Measured	Ratio IHMOD non-corrected/Measured
Propan-2-ol-Water 10 %	Propan-2-ol	832	697	194	0.84	0.23
Acetone-Water 1 %	Acetone	764	891	219	1.17	0.29
Acetone-Water 5 %	Acetone	993	1311	619	1.32	0.62
Acetone-Water 10 %	Acetone	1126	1394	846	1.24	0.75

Table 7-6. Model performance evaluations using the differences between the predicted and the measured peak times.

Solvent Mixture	Chemical compound targeted	Peak time ^a , min				
		Measured	IHMOD corrected	IHMOD non-corrected	Difference between IHMOD corrected versus Measured	Difference between IHMOD non-corrected versus Measured
Toluene (46 %)-Butan-2-one (54 %)	Toluene	40	40	40	0	0
	Butan-2-one	19	20	20	+1	+1
Methanol-Water 1 %	Methanol	35	76	96	+41	+61
Methanol-Water 5 %	Methanol	44	44	56	0	+12
Methanol-Water 10 %	Methanol	34	32	44	-2	+10
Butan-2-one-Water 1 %	Butan-2-one	47	32	105	-15	+58
Butan-2-one-Water 5 %	Butan-2-one	19	20	60	+1	+41
Butan-2-one-Water 10 %	Butan-2-one	20	16	44	-4	+24

Solvent Mixture	Chemical compound targeted	Peak time ^a , min				
		Measured	IHMOD corrected	IHMOD non-corrected	Difference between IHMOD corrected versus Measured	Difference between IHMOD non-corrected versus Measured
Propan-2-ol-Water 1 %	Propan-2-ol	88	60	160	-28	+72
Propan-2-ol-Water 5 %	Propan-2-ol	61	44	96	-17	+35
Propan-2-ol-Water 10 %	Propan-2-ol	40	32	80	-8	+40
Acetone-Water 1 %	Acetone	45	28	76	-17	+31
Acetone-Water 5 %	Acetone	15	12	40	-3	+25
Acetone-Water 10 %	Acetone	18	12	28	-6	+10

^a Peak time: time required to reach the peak concentration.

7.11 Supplemental Materials

7.11.1 Figures and Tables

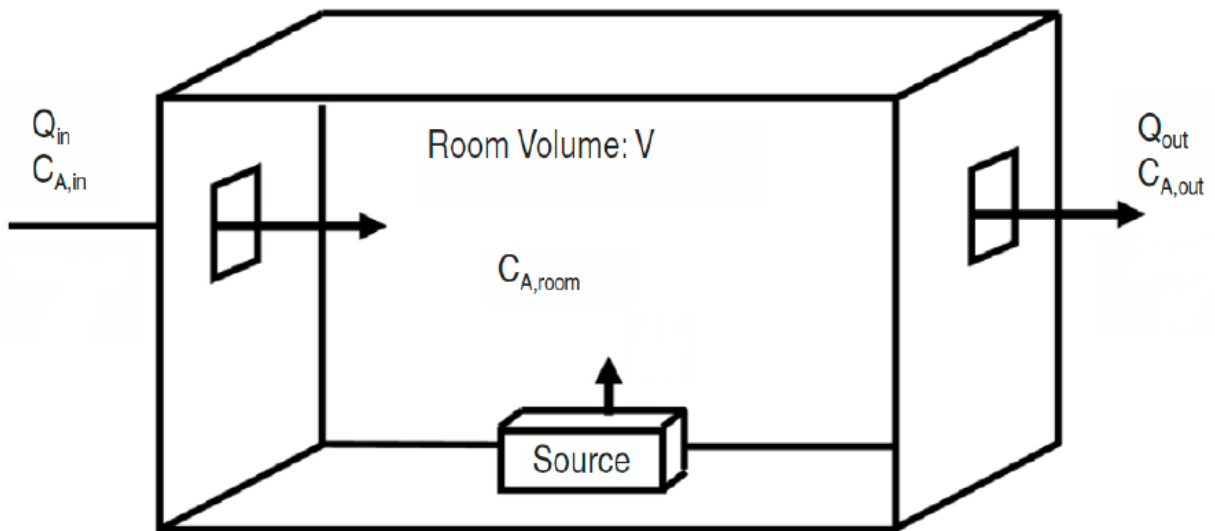


Figure 7-S1. Concept of the Well-Mixed Room Model (Reinke and Keil 2009).

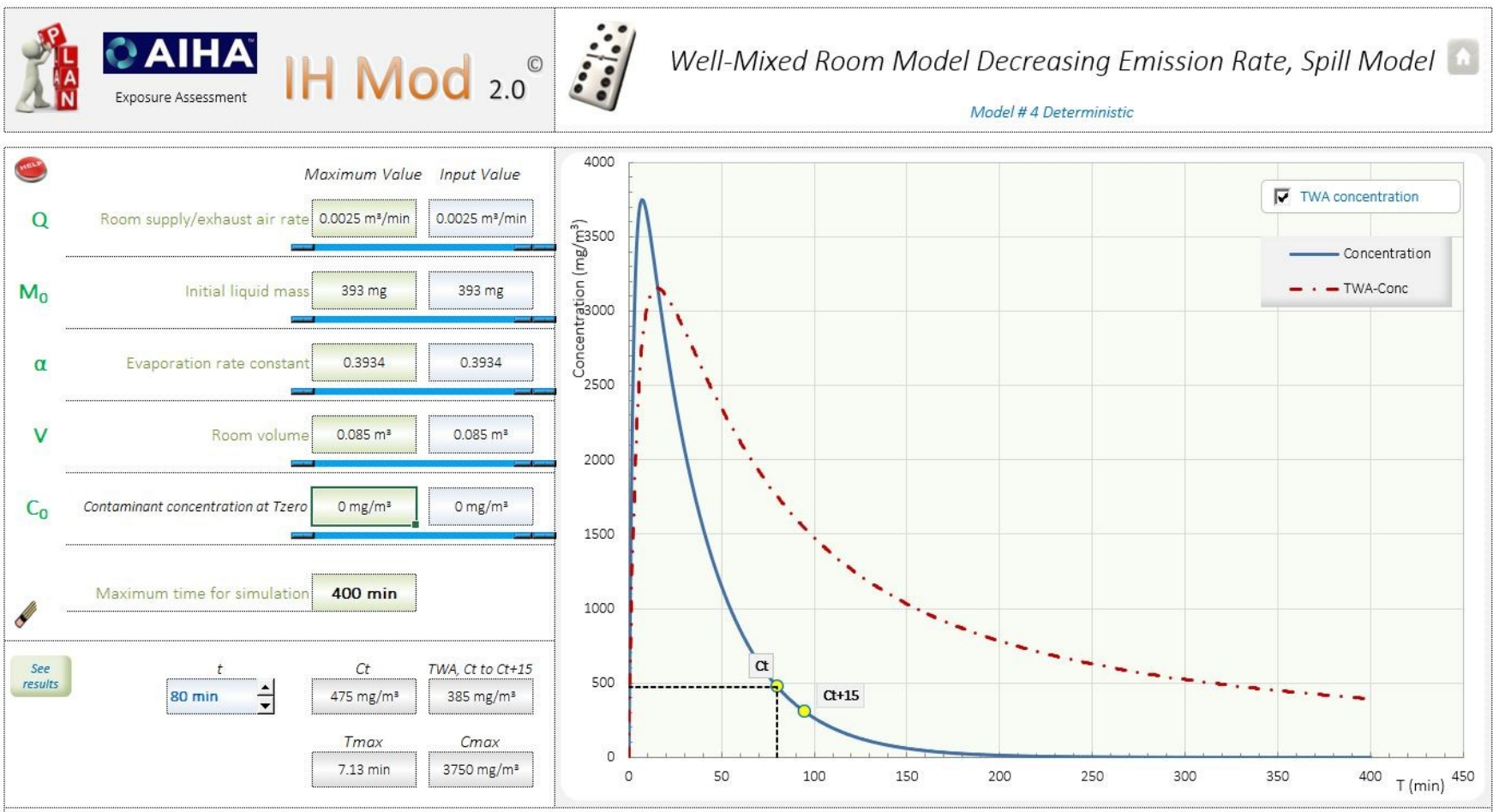


Figure 7-S2. IHMOD interface for the Well Mixed Room Model with Exponentially Decreasing Emission Rate.

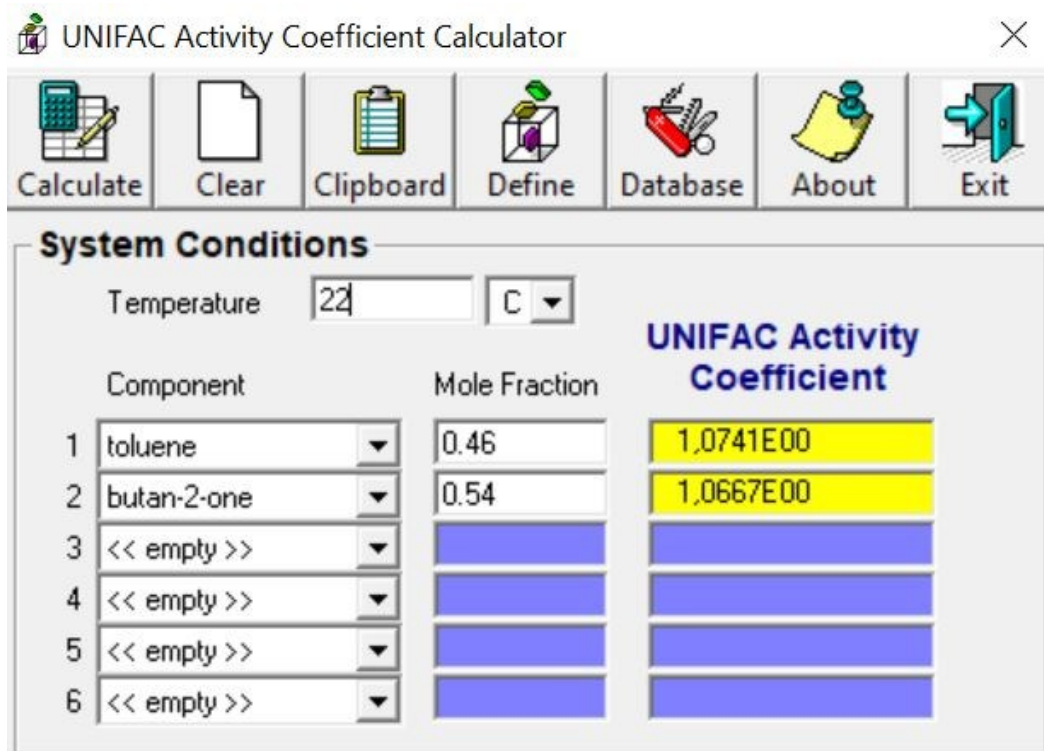


Figure 7-S3. Calculation of the activity coefficients for the components of the binary ideal mixture of Toluene (46 %) and Butan-2-one (54 %) using the UNIFAC calculator proposed by Choy and Reible, 1996 (Choy and Reible 1996).

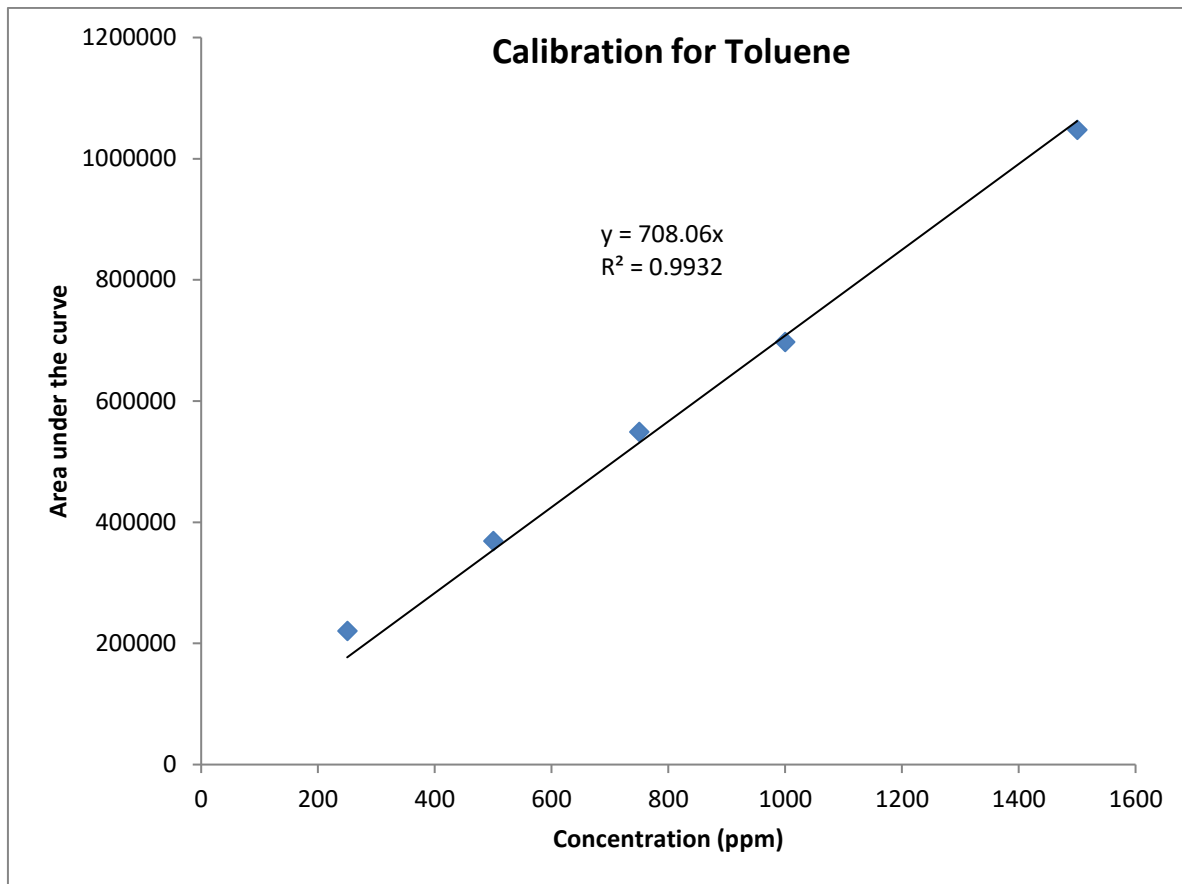


Figure 7-S4. Calibration curve for Toluene (TOL).

Table 7-S1. Input parameters used for the IHMOD spill model (also known as the well-mixed room model with exponentially decreasing emission rate).

Solvent mixture	Nature of the mixture	Chemical compound targeted	Initial mass M_0 (mg)	General ventilation rate Q (m^3/min)	Room volume V (m^3)	Alpha (α) corrected (min^{-1})	Alpha (α) non-corrected (min^{-1})	Simulation time (min)
Toluene (46 %)-Butan-2-one (54 %)	Ideal	Toluene	431	0.0025	0.085	0.0229	0.0229	400
		Butan-2-one	400	0.0025	0.085	0.0860	0.0860	400
Methanol-Water 1 %	Non-ideal	Methanol	237	0.0025	0.085	0.00457	0.00212	400
Methanol-Water 5 %	Non-ideal	Methanol	237	0.0025	0.085	0.0190	0.010	400
Methanol-Water 10 %	Non-ideal	Methanol	237	0.0025	0.085	0.0318	0.019	400
Butan-2-one-Water 1 %	Non-ideal	Butan-2-one	400	0.0025	0.085	0.0317	0.00159	400
Butan-2-one-Water 5 %	Non-ideal	Butan-2-one	400	0.0025	0.085	0.0794	0.00794	400
Butan-2-one-Water 10 %	Non-ideal	Butan-2-one	400	0.0025	0.085	0.127	0.0159	400
Propan-2-ol-Water 1 %	Non-ideal	Propan-2-ol	393	0.0025	0.085	0.00859	0.00044	400
Propan-2-ol-Water 5 %	Non-ideal	Propan-2-ol	393	0.0025	0.085	0.019	0.00201	400
Propan-2-ol-Water 10 %	Non-ideal	Propan-2-ol	393	0.0025	0.085	0.0304	0.00422	400

Solvent mixture	Nature of the mixture	Chemical compound targeted	Initial mass M_0 (mg)	General ventilation rate Q (m^3/min)	Room volume V (m^3)	Alpha (α) corrected (min^{-1})	Alpha (α) non-corrected (min^{-1})	Simulation time (min)
Acetone-Water 1 %	Non-ideal	Acetone	393	0.0025	0.085	0.0487	0.0047	400
Acetone-Water 5 %	Non-ideal	Acetone	393	0.0025	0.085	0.161	0.0226	400
Acetone-Water 10 %	Non-ideal	Acetone	393	0.0025	0.085	0.214	0.0429	400

7.11.2 References (Supplemental Materials)

Choy B, Reible DD. 1996. UNIFAC Activity Coefficient Calculator, Version 3.0. Department of Chemical Engineering, University of Sydney and Louisiana State University, Sydney/Baton Rouge, LA.

Reinke P, Keil C. 2009. Chapter 4, Well-mixed box model. In: Keil C, Simmons C, Anthony T, editors. Mathematical models for estimating occupational exposure to chemicals. 2nd ed. Fairfax, VA: American Industrial Hygiene Association; p. 23-31.

Chapitre 8 – Synthèse et discussion générale des résultats

Les modèles physico-chimiques constituent une alternative rapide, flexible et peu coûteuse pour estimer les expositions aux contaminants chimiques de l'air. Leur potentiel théorique pour évaluer avec précision les expositions est élevé du fait de la capacité de ces modèles à reproduire le processus d'émission-transport des contaminants dans l'air et à relier mathématiquement les déterminants fondamentaux du taux d'émission des contaminants et du débit d'air aux concentrations ambiantes de contaminants (Flynn, 2004; Keil, 2009a; Persoons, 2011).

Cette thèse visait à améliorer la justesse des modèles physico-chimiques utilisés pour estimer l'exposition professionnelle aux vapeurs de solvants. Elle a permis, à travers trois volets de recherche, d'explorer et améliorer différents aspects de la modélisation des expositions aux vapeurs de solvants, notamment, l'estimation des taux d'émission de contaminants.

La synthèse des principaux résultats des travaux est présentée dans le Tableau 8-1.

Tableau 8-1. Synthèse des principaux résultats issus des travaux de recherche.

Travaux de recherche	Objectif	Contributions
Volet I (Article 1)	Revue de la littérature portant sur le modèle à deux compartiments	<p>Constitution d'une base de données concernant les valeurs des paramètres d'entrée du modèle :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Volume de la zone rapprochée • Débit d'air inter-zones (β) (et vitesse d'air inter-zones (s)) • Débit de ventilation générale (Q) • Taux d'émission des contaminants
		Évaluation de la performance de prédiction globale du modèle
		<p>Identification des principales sources d'incertitudes et limites du modèle qui sont notamment relatives aux défis liés à :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Estimation des taux d'émission de contaminants variables dans le temps notamment le taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle qui caractérise un des scénarios d'exposition les plus courants en hygiène du travail

Travaux de recherche	Objectif	Contributions
		<ul style="list-style-type: none"> • Estimation des taux d'émission de contaminants en situations d'exposition aux mélanges de solvants organiques : étude de la non-idéalité des mélanges et de ses impacts sur les émissions de vapeurs toxiques • Estimation du débit d'air inter-zones (β) • Détermination de l'emplacement, de la géométrie et des dimensions de la zone rapprochée <p>Identification des facteurs potentiels d'amélioration du modèle : ces facteurs sont étroitement liés aux principales sources d'incertitude et limites du modèle décrites plus haut.</p>
Volet II (Article 2)	Estimation du taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle pour des scénarios impliquant de petits déversements de solvants organiques purs	<p>Identification de divers déterminants du taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle</p> <p>Proposition de trois nouvelles équations d'estimation du taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle à partir de</p>

Travaux de recherche	Objectif	Contributions
		modèles de régression dérivés des données expérimentales impliquant différentes variables telles que la pression de vapeur du solvant, le poids moléculaire du solvant, la vitesse d'air au-dessus du liquide déversé, la tension superficielle du liquide déversé, le volume de déversement, la surface de déversement et le ratio de surface de déversement/volume de déversement
Volet III (Article 3)	Estimation du taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle pour des scénarios impliquant de petits déversements de mélanges non-idéaux de solvants organiques	<p>Évaluation de l'impact de la non-idéalité des mélanges de solvants sur les taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle et sur les concentrations de contaminants dans l'air résultant de ces émissions</p> <p>Proposition de deux nouvelles équations d'estimation du taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle pour les mélanges binaires de solvants organiques</p>

8.1 Revue critique de la littérature sur le modèle à deux compartiments

Dans ce premier volet de recherche, le modèle à deux compartiments a servi de modèle d'étude étant donné que c'est le principal modèle utilisé par les évaluateurs de risque pour estimer l'exposition des travailleurs (Jayjock, Armstrong, et al., 2011). L'objectif était d'étudier de façon approfondie le modèle, d'en identifier les forces et les points susceptibles de faire l'objet de travaux de recherche pour une amélioration du modèle.

L'analyse des données de la littérature a tout d'abord permis de décrire les paramètres d'entrée du modèle en terme qualitatif ou quantitatif. Les paramètres d'entrée considérés étaient les volumes des compartiments, les débits d'écoulement d'air entre les deux zones (β), les débits de ventilation générale de la pièce (Q) et les taux d'émission ou de génération (G) des contaminants. Le Tableau 8-2 présente un résumé des valeurs rapportées dans les études pour les paramètres d'entrée du modèle à deux compartiments.

Tableau 8-2. Synthèse des valeurs des paramètres d'entrée du modèle à deux compartiments.

Paramètres d'entrée	Plages de valeurs
Volume de la zone rapprochée	0,1 – 100 m ³
Débit d'air inter-zones (β)	0,24 – 190,9 m ³ /min
Vitesse d'air utilisée pour le calcul de (β)	0,9 – 60,8 m/min
Débit de ventilation générale (Q)	0,04 – 832 m ³ /min 0,3 – 63 CAH*
Taux de génération des contaminants (G) (Émissions constantes)	0,015 à 13 600 mg/min
Constantes des taux d'évaporation de contaminants alphas (α) (Émissions à décroissance exponentielle)	$2,1 \times 10^{-3}$ – 3,45 min ⁻¹

*CAH = Changement d' Air par Heure.

Cette description constitue à notre connaissance la plus complète recension des valeurs des paramètres d'entrée du modèle à deux compartiments. Ce travail permettra aux modélisateurs d'estimer ces paramètres dans des scénarios d'exposition similaires à ceux décrits dans la revue de la littérature.

De plus, la base de données constituée (chapitre 5 : Tableaux 5-1, 5-S2 à 5-S7) répond à une préoccupation formulée par certains praticiens ou utilisateurs des modèles qui considèrent l'absence de bases de données ou de critères pouvant aider à déterminer les valeurs de certains paramètres d'entrée comme un facteur limitant l'utilisation de ce modèle (Arnold et al., 2017a, 2017b; Keil, 2000b). Keil (2000) mentionnait ainsi qu'un inconvénient du modèle à deux compartiments résidait dans la nécessité de développer des critères pour définir la taille et la forme de la zone rapprochée ou pour guider la façon d'utiliser les informations concernant la vitesse de

l'air dans la détermination des débits d'air inter-zones (β) (Keil, 2000b). Arnold et al. (2017), quant à eux, insistaient, dans leurs récents travaux d'évaluation des capacités prédictives des modèles à un et à deux compartiments, sur la nécessité de développer des bases de données robustes fournissant des valeurs pour les paramètres d'entrée des deux modèles étudiés, et ce, pour un large éventail de scénarios d'exposition (Arnold et al., 2017a, 2017b). Notre base de données provenant d'une grande variété de scénarios d'exposition vient partiellement combler ce vide et s'inscrit parmi les ressources mises à disposition des modélisateurs ou des hygiénistes du travail.

Afin de juger la qualité du modèle, une synthèse de la performance de prédiction du modèle a été réalisée à partir de 17 publications qui ont rapporté à la fois des valeurs estimées et mesurées. La capacité prédictive du modèle était dans un facteur de 0,3 à 3,7 fois les concentrations mesurées avec 93 % des valeurs estimées comprises entre 0,5 et 2 fois les mesures. Le modèle a surestimé les concentrations mesurées dans 63 % des évaluations. Le ratio médian de concentrations prédites sur mesurées pour la zone rapprochée était de 1,38 contre 1,02 pour la zone éloignée. Cette précision d'estimation du modèle est satisfaisante dans une grande majorité des situations étudiées pour porter un jugement professionnel sur l'exposition. Toutefois, des biais de publication sont possiblement associés à la publication des résultats dans des revues avec comité de pairs. De plus, les estimations et l'utilisation du modèle ont été faites, dans la plupart des cas, en environnements contrôlés, par des experts et des chercheurs. Ces facteurs ont pu contribuer à atteindre les niveaux de précision élevés observés dans les études. Néanmoins, la qualité généralement satisfaisante des estimations obtenues dans la plupart des études de la revue de littérature fournit une preuve théorique forte de l'utilité du modèle à deux compartiments.

Bien que cette revue critique de la littérature ne concerne qu'un seul modèle physico-chimique, soit le modèle à deux compartiments, certaines observations pourront être généralisées

à d'autres modèles physico-chimiques puisqu'ils sont tous basés sur les mêmes principes mécanistiques : émission des contaminants, dispersion des contaminants dans l'air, liens entre les propriétés d'émission des contaminants, leur dispersion dans une pièce et les concentrations qui en découlent. Dans la même idée, même si le sujet de la revue s'est limité aux vapeurs de solvants, les informations recueillies pour certains paramètres pourront fournir des données utiles pour la modélisation des expositions à d'autres contaminants tels que les gaz, les particules ultrafines, ou encore les bioaérosols.

La revue se limite à une approche de modélisation déterministe, il existe toutefois des approches de modélisation probabiliste qui utilisent la simulation Monte Carlo (Nicas et al., 2006; Persoons et al., 2012; Robbins et al., 2012; Spencer & Plisko, 2007) ou l'analyse statistique bayésienne (Sottas et al., 2009; Zhang et al., 2009). Ces approches permettraient d'évaluer les incertitudes associées aux estimations. Récemment, la simulation Monte Carlo a été intégrée au logiciel informatique de modélisation IHMOD afin de permettre la prise en compte des incertitudes associées aux modèles.

8.2 Estimation du taux d'émission de contaminants en situation de petits déversements de solvants organiques

Dans ce deuxième volet de recherche, nous avons étudié le processus d'évaporation de contaminants lors de petits déversements de solvants ainsi que les facteurs susceptibles d'influencer les taux d'évaporation dans ce type particulier de scénarios d'exposition à travers 183 tests d'évaporation de solvants organiques purs effectués en laboratoire. Nos résultats ont montré que la constante du taux d'évaporation des contaminants alpha était fortement associée à des paramètres tels que la pression de vapeur du solvant, le volume de solvant déversé (et ses collatéraux tels que

la surface de déversement et le ratio de surface de déversement/volume de déversement), la vitesse d'air au-dessus du déversement et la forme du récipient de déversement.

Les évaluations faites à partir des verres de montre ont montré que les valeurs de alpha étaient 53 à 900 % plus élevées pour les tests avec ventilation (0,2 à 2 m/sec) par rapport aux tests sans ventilation ($\leq 0,025$ m/sec). Quant à l'impact de la forme du récipient de déversement, les alphas étaient, en moyenne, 19 à 86 % plus élevés lorsque le récipient utilisé était la plaque de Pétri comparativement au verre de montre, pour les évaluations impliquant les déversements de 1 et 3 mL de solvants. Les résultats sur l'influence de la vitesse de l'air sont en accord avec les travaux de Hummel et al. (1996) et de Lennert et al. (1997). Dans Lennert et al. (1997), les analyses ont montré que ce paramètre était hautement significatif pour estimer le taux d'évaporation des contaminants. La vitesse d'air semble être une variable explicative à fort intérêt prédictif pour le taux d'évaporation de contaminants (et donc pour la constante du taux d'évaporation des contaminants alpha dans le cadre des scénarios d'exposition impliquant des sources d'émission à décroissance exponentielle).

Trois nouvelles équations basées sur des modèles de régression dérivés des données expérimentales ont été développées pour prédire alpha (voir chapitre 6). Ces équations avaient quatre variables prédictives en commun (la pression de vapeur, le poids moléculaire, la vitesse de l'air au-dessus du liquide déversé et la tension de surface du liquide déversé). La cinquième variable prédictive était soit le volume de déversement, la surface de déversement ou le ratio de surface de déversement/volume de déversement selon les équations. Une validation externe des trois équations prédictives en utilisant les données expérimentales de Keil et Nicas (2003) a montré une qualité de prédictions élevée pour toutes les équations avec des R^2 variant entre 0,65 et 0,92, un biais maximal de -32,9 % et une précision maximale de 33,3 %. Considérant ces bons résultats,

ces équations constituent une avancée par rapport aux travaux de Keil et Nicas (2003). De plus, de par leurs performances de prédiction similaires, les trois équations, offrent aux hygiénistes du travail l'opportunité d'utiliser l'équation qu'ils jugent pratique en fonction des variables prédictives disponibles (volume de déversement, surface de déversement ou ratio de surface de déversement/volume de déversement).

Les petits déversements de solvants peuvent générer de graves risques pour la santé des travailleurs (ex : effets toxiques aigus) notamment lors des activités de nettoyage des déversements et/ou des interventions d'urgence au cours desquelles des concentrations maximales de substances toxiques peuvent survenir rapidement (Jayjock, Logan, et al., 2011a; Keil & Nicas, 2003). Nos travaux permettront aux hygiénistes du travail d'estimer adéquatement les pics de concentrations et/ou les niveaux d'exposition à court terme, ce qui est crucial pour une évaluation et une gestion efficaces des risques liés à ces scénarios d'exposition.

8.3 Estimation du taux d'émission de contaminants en situation de petits déversements de mélanges de solvants organiques

Ce troisième volet de recherche examinait l'impact de la non-idéalité sur les constantes des taux d'évaporation de contaminants alphas et sur les concentrations atmosphériques de contaminants résultant de petits déversements de mélanges aqueux non-idéaux de solvants organiques.

Deux équations prédictives, basées sur les constantes de taux d'évaporation de contaminants alphas expérimentalement mesurées pour les solvants purs impliqués dans les mélanges testés, ont été développées pour estimer les taux d'évaporation de contaminants provenant des mélanges étudiés en corrigeant ou non pour la non-idéalité de ces mélanges (chapitre 7). Les résultats ont

montré que les constantes de taux d'évaporation de contaminants alphas estimées en tenant compte des facteurs de correction pour la non-idéalité des mélanges (utilisation des coefficients d'activité des solvants présents dans les mélanges) étaient supérieures à celles estimées sans les facteurs de correction pour la non-idéalité des mélanges. Le ratio médian des alphas prédits corrigés sur les alphas prédits non-corrigés était égal à 7,60 (1,67 à 19,9). Ces résultats sont en accord avec les travaux de Nielsen et Olsen (1995) qui rapportent des taux d'évaporation corrigés qui sont significativement plus élevés que ceux sans correction, avec un ratio médian égal à 713 (16,4 à 3100) (Nielsen & Olsen, 1995). Ainsi, supposer un comportement idéal pour des mélanges de solvants qui s'avèreraient non-idéaux peut conduire à des erreurs significatives dans l'estimation des taux d'évaporation des contaminants.

Pour évaluer l'impact de la non-idéalité sur les concentrations des vapeurs de solvants dans l'air, des données expérimentales mesurées dans une chambre à petite échelle ont été comparées aux estimations obtenues avec le modèle à un compartiment avec air uniformément mélangé. Les estimations ont été faites en considérant les deux types de taux d'évaporation : corrigé avec coefficient d'activité et non corrigé. Les concentrations maximales (C_{\max}) et les temps requis pour atteindre les concentrations maximales (T_{\max}) en utilisant les taux d'évaporation corrigés concordent raisonnablement bien avec les valeurs mesurées. Le ratio médian de concentrations maximales prédites sur concentrations maximales mesurées était de 0,92 (0,81 à 1,32) et la différence médiane entre les temps requis pour atteindre les concentrations maximales prédites et mesurées était de -5 min (valeur maximale de +41 min). Lorsque les taux d'évaporation non corrigés ont été utilisés, les concentrations maximales ont été systématiquement sous-estimées et les temps requis pour atteindre les concentrations maximales ont été surestimés. Le ratio médian de concentrations maximales prédites sur concentrations maximales mesurées était de 0,31 (0,08 à

0,75) et la différence médiane entre les temps requis pour atteindre les concentrations maximales prédites et mesurées était de +33 min (valeur maximale de +72 min). La surestimation des temps d'atteinte des concentrations maximales peut conduire à des prises de décisions erronées pouvant menacer la santé et/ou la sécurité des travailleurs, par exemple, dans les cas où les travailleurs seraient assignés au nettoyage des déversements ou à la mise en œuvre d'autres mesures correctives d'urgence dans des périodes de temps supposément sécuritaires au cours desquelles des concentrations maximales de vapeurs toxiques pourraient en réalité survenir.

Plusieurs études ont confirmé l'importance de l'utilisation des coefficients d'activité dans la caractérisation de différents paramètres d'évaporation pour différentes situations d'exposition aux mélanges de produits chimiques volatils (Debia et al., 2009; Hofstetter et al., 2013; LeBlanc et al., 2018; Nielsen & Olsen, 1995; Okamoto et al., 2010; Smith, 2001; Tischer & Roitzsch, 2022). Les coefficients d'activité ont été utilisés, par exemple, pour corriger la composition des vapeurs (Okamoto et al., 2010), les pressions de vapeurs (Okamoto et al., 2010; Smith, 2001), les temps d'évaporation (Smith, 2001), les indices de potentiel de surexposition (Debia et al., 2009) ou les taux d'émission spécifiques développés pour les produits chimiques étudiés (Nielsen & Olsen, 1995; Tischer & Roitzsch, 2022). Dans de rares cas, les coefficients d'activité ont été utilisés pour estimer des taux d'émission de contaminants croissants ou décroissants (Tischer & Roitzsch, 2022).

La présente étude est, à notre connaissance, la première à considérer la non-idéalité des mélanges de solvants organiques dans l'estimation du taux d'évaporation à décroissance exponentielle et à quantifier les biais de façon expérimentale. La prise en compte des coefficients d'activité dans l'estimation des constantes de taux d'évaporation alphas et des concentrations de contaminants dans l'air a permis de mieux comprendre l'importance de la non-idéalité, et surtout, d'évaluer dans quelle mesure la correction permet de se rapprocher de la réalité. Ces travaux

constituent une étape supplémentaire dans l'amélioration de la précision des modèles d'exposition utilisés pour estimer les expositions professionnelles aux mélanges de solvants organiques.

8.4 Portée et contributions du projet de recherche

Le premier volet de recherche consacré à la revue de littérature (chapitre 5) a mis à jour les connaissances développées sur le modèle à deux compartiments, l'un des modèles physico-chimiques les plus utilisés en hygiène du travail, et a permis d'établir une base de données robuste fournissant les valeurs possibles des paramètres d'entrée du modèle pour un large éventail de scénarios d'expositions professionnelles. Ce travail de synthèse est une ressource importante mise à disposition des hygiénistes du travail et des modélisateurs afin de faciliter leur compréhension des modèles physico-chimiques et les encourager à utiliser ces modèles dans le cadre de l'estimation de l'exposition professionnelle aux contaminants chimiques de l'air.

Les travaux du deuxième volet de recherche (chapitre 6) améliorent la compréhension et la caractérisation du taux d'émission de contaminants pour les scénarios d'exposition impliquant des sources d'émission à décroissance exponentielle, en proposant trois nouvelles équations d'estimation de la constante du taux d'évaporation de contaminants alpha, dont les études de validation interne et externe ont fourni des résultats plus que satisfaisants. Cette étude permet de doter les hygiénistes de travail en outils performants pour estimer les taux d'émission de contaminants associés à ce type d'exposition. Il faut également noter que la présentation de résultats de validation externe est assez rare dans la littérature scientifique disponible sur la modélisation mathématique des taux d'émission de contaminants, ce qui renforce la qualité et l'utilité des équations proposées.

Les travaux du troisième volet de recherche (chapitre 7) sont, à notre connaissance, les premiers à évaluer l'impact de la non-idéalité des mélanges de solvants sur les taux d'émission de contaminants à décroissance exponentielle et sur les concentrations de contaminants dans l'air résultant de ces émissions mesurées en temps réelles par une technique de chromatographie en phase gazeuse. De ce fait, les résultats de cette étude sont innovants et contribuent à l'amélioration des connaissances dans le domaine de la modélisation. De plus, de par leurs excellentes performances de prédiction, les deux nouvelles équations développées dans cette étude permettront aux hygiénistes du travail d'améliorer les prédictions des concentrations de vapeurs de solvants.

Plus généralement, les résultats des travaux effectués dans ce projet de recherche sont non seulement valables pour les modèles d'émission et de dispersion étudiés dans cette thèse mais leurs portées peuvent s'étendre aux autres modèles physico-chimiques puisqu'ils reposent tous sur le même principe mécanistique.

8.5 Limites des travaux et perspectives de recherche

Les travaux de ce projet de recherche sont basés sur des études réalisées dans des laboratoires de recherche dont les conditions environnementales étaient contrôlées. Les données de ces études contrôlées représentent donc les résultats des meilleurs scénarios car les incertitudes et/ou variabilités pouvant biaiser les résultats étaient minimisées. Les conclusions issues des études contrôlées peuvent nécessiter des ajustements aux conditions réelles de travail en raison des variations plus importantes qui sont attendues dans le monde réel.

Dans les études, les taux d'émission de contaminants ont été examinés et estimés à partir de l'évaporation spontanée de différents solvants déversés dans divers récipients (verres de montre, plaques de pétri). L'élargissement des travaux à des situations d'exposition impliquant des tâches

manuelles comme le nettoyage de pièces métalliques avec un chiffon, le nettoyage à jet de pièces métalliques, la pulvérisation continue de solvants sur des surfaces, ou le remplissage de contenants avec des substances liquides volatiles serait utile pour approfondir ou améliorer les connaissances sur les processus d'évaporation et de dispersion des contaminants dans l'air. Des recherches visant aussi à caractériser l'émission de contaminants provenant de déversements contraints comme un épandage de liquides sur des surfaces et/ou dans des récipients dotés de bordures seraient aussi nécessaires.

Pour les mélanges de solvants, les évaluations ont été effectuées uniquement avec des mélanges aqueux non-idéaux binaires. De futures recherches couvrant une variété de mélanges plus complexes avec des gammes plus larges de dilutions sont nécessaires.

Dans cette thèse, les taux d'émission de contaminants générés par les mélanges aqueux de solvants ont été estimés en utilisant une équation prédictive basée sur la Loi de Raoult ajustée par les coefficients d'activité des solvants testés. La Loi de Henry n'a pas été considérée compte tenu du fait que cette approche est jugée performante seulement dans les situations d'exposition impliquant des solutions à dilutions infinies. Il serait toutefois intéressant, dans le cas des mélanges aqueux de solvants, de faire une évaluation comparative des pouvoirs de correction de la Loi de Raoult ajustée et de la Loi de Henry afin d'identifier et documenter laquelle de ces deux approches prend en compte le mieux la non-idéalité des mélanges aqueux de solvants organiques. Dans cette étude, les coefficients d'activité utilisés pour corriger les taux d'émission de contaminants ont été estimés à l'aide de la méthode UNIFAC. Les excellents résultats obtenus pour l'estimation des concentrations de contaminants dans l'air en utilisant les taux d'émission corrigés par les coefficients d'activité démontrent l'efficacité du modèle UNIFAC pour estimer les coefficients d'activité (γ) des solvants impliqués dans les mélanges évalués. La méthode UNIFAC est

considérée comme une approche d'estimation de coefficients d'activité robuste en raison de sa capacité à prédire efficacement les coefficients d'activité pour des mélanges de solvants plus complexes que les mélanges binaires (Popendorf, 2019). Cependant, des limites ont été rapportées pour la méthode UNIFAC lorsqu'elle est utilisée pour estimer les coefficients d'activité dans certains mélanges organiques aqueux (Nielsen & Olsen, 1995) ou dans des mélanges très complexes tels que les mélanges de substances chimiques inorganiques-organiques (Tischer & Roitzsch, 2022; Zuend et al., 2011; Zünd, 2007). Pour pallier ces limites, plusieurs alternatives ont été proposées. Il s'agit notamment de l'équation de Margules (Grain, 1990), l'équation de van Laar (Grain, 1990), l'équation de Wilson (Wilson, 1964), l'équation NRTL (Renon & Prausnitz, 1968), l'équation UNIQUAC (Abrams & Prausnitz, 1975) et du modèle thermodynamique AIOMFAC (Aerosol Inorganic-Organic Mixtures Functional groups Activity Coefficients) (Zuend et al., 2008; Zuend et al., 2010; Zünd, 2007). L'évaluation comparative des capacités prédictives de ces différents modèles d'estimation de coefficients d'activité serait d'un grand intérêt pour les hygiénistes du travail ou pour les modélisateurs des expositions aux mélanges non-idéaux de substances chimiques volatiles.

Enfin, cette thèse de doctorat a mis l'accent sur l'amélioration de l'estimation des taux d'émission de contaminants dans divers contextes d'émissions à décroissance exponentielle et a proposé une série de nouvelles équations pour prédire les taux d'émission de contaminants dans ces types de scénarios d'exposition. Étant donné que les modèles physico-chimiques sont construits sur la base d'une intégration mathématique de modèles d'émission de contaminants et de modèles de dispersion de contaminants, il est important d'explorer également les possibilités d'amélioration des modèles de dispersion de contaminants actuellement existants. Cela passe par une meilleure compréhension des phénomènes de dispersion des contaminants et des facteurs qui les influencent.

Dans la littérature, plusieurs études ont mentionné les rôles influents de certains facteurs (ex : géométrie et dimensions des locaux de travail, direction du courant d'air principal, débit de ventilation générale, forme et emplacement du système de ventilation, gradient de température, présence, orientation et mouvements d'un travailleur, position de la source d'émission de contaminant par rapport au système de ventilation de la pièce, etc.) sur la dispersion des contaminants dans l'air, et donc, sur les concentrations ambiantes de contaminants (Chang et al., 2006; Cherrie, 1999 ; Cherrie et al., 2011; Cherrie & Schneider, 1999; Feigley et al., 2002; Flynn et al., 1999; Flynn & Ljungqvist, 1995; Guffey et al., 2001; He et al., 2005; Khan et al., 2006; Kim & Flynn, 1991; Lee et al., 2002; Lee, Feigley, et al., 2007; Lee et al., 2006; Lee, Khan, et al., 2007; Welling et al., 2000; Whicker et al., 2002; Wu & Gebremedhin, 2001). Lee et al. (2007), ont par exemple démontré, à travers une série d'expériences réalisées dans une petite pièce, que les niveaux d'exposition étaient : (i) 15 à 25 % plus élevés pour des travailleurs faisant face à une source d'émission de contaminants comparativement à ceux n'y faisant pas face, (ii) 14 à 51 % plus élevés pour un travailleur en mouvement comparativement à un travailleur stationnaire, (iii) et 20 à 40 % plus élevés lorsque l'entrée d'air frais provenait d'un diffuseur à jet d'air positionné au mur comparativement à un diffuseur placé au plafond (Lee, Feigley, et al., 2007). Or, les modèles physico-chimiques actuels, notamment, les modèles à un et à deux compartiments, ne prennent pas en compte ces paramètres dans leurs concepts et fonctionnements de base. Des recherches approfondies, aussi bien en laboratoire qu'en conditions réelles de travail, sont donc nécessaires afin d'étudier l'importance de ces paramètres, quantifier leurs impacts, et étudier la possibilité de les intégrer dans l'architecture conceptuelle des modèles, ou à défaut, proposer des facteurs de correction proportionnels aux impacts de ces paramètres dans le but d'ajuster les estimations des modèles actuels. Ainsi, les modèles physico-chimiques seraient améliorés dans leur globalité,

permettant aux hygiénistes du travail et aux autres professionnels de la santé au travail d'assurer *de facto* une évaluation et une gestion optimales des risques professionnels.

Chapitre 9 – Conclusion Générale

Les travaux présentés dans cette thèse ont permis d'évaluer les modèles utilisés pour estimer les expositions professionnelles aux vapeurs de solvants. Les travaux ont mené à la création d'une base de données fournissant les valeurs possibles des paramètres d'entrée des modèles pour un large éventail de scénarios d'exposition professionnelle et à différentes équations prédictives des taux d'évaporation de contaminants dans l'air. Ces équations permettent de prendre en compte des déterminants importants qui favorisent l'évaporation des solvants, notamment, la vitesse d'air au-dessus du liquide déversé et le caractère non-idéal des mélanges de solvants impliqués. Ensemble, la considération de ces paramètres dans l'estimation des taux d'évaporation évite une sous-estimation pouvant mener à une mauvaise appréciation des concentrations de contaminants dans l'air.

Au total, les travaux présentés dans cette thèse contribueront à l'amélioration de la justesse des modèles d'hygiène du travail utilisés pour estimer les expositions professionnelles aux vapeurs de solvants, et leurs résultats pourraient être incorporés dans les futures versions du logiciel de modélisation américain IHMOD. Ces nouvelles informations et outils favoriseront l'utilisation des modèles par différents intervenants pour une meilleure connaissance des niveaux potentiels d'exposition et donc une meilleure prévention du risque chimique.

Références bibliographiques

- Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J.*, 21(1), 116-128.
- AIHA®. (2023). *AIHA Risk Assessment Tools*. American Industrial Hygiene Association (AIHA). Retrieved 2023-07-09 from <https://www.aiha.org/public-resources/consumer-resources/apps-and-tools-resource-center/aiha-risk-assessment-tools>
- Anthony, T. R. (2009). Computational Fluid Dynamics Modeling. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (2nd ed., pp. 137-151). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.
- Armstrong, T. W., & Haas, C. N. (2007). Quantitative Microbial Risk Assessment Model for Legionnaires' Disease: Assessment of Human Exposures for Selected Spa Outbreaks. *J Occup Environ Hyg*, 4(8), 634-646. <https://doi.org/10.1080/15459620701487539>
- Arnaudo, B., Magaud-Camus, I., Sandret, N., Coutrot, T., Floury, M.-C., Guignon, N., . . . Waltisperger, D. (2004). L'exposition aux risques et aux pénibilités du travail de 1994 à 2003 : premiers résultats de l'enquête SUMER 2003. *Premières Synthèses et Premières Informations 52.1*, 1-8.
- Arnold, F. C., & Engel, A. J. (2001). Evaporation of Pure Liquids from Open Surfaces. In J. B. H. J. Linders (Ed.), *Modelling of Environmental Chemical Exposure and Risk* (pp. 61-71). Springer, Dordrecht, Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-010-0884-6_6

- Arnold, S., Ramachandran, G., Kaup, H., & Servadio, J. (2020). Estimating the time-varying generation rate of acetic acid from an all-purpose floor cleaner. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 30(2), 374-382. <https://doi.org/10.1038/s41370-019-0142-5>
- Arnold, S. F., Shao, Y., & Ramachandran, G. (2017a). Evaluating well-mixed room and near-field-far-field model performance under highly controlled conditions. *J Occup Environ Hyg*, 14(6), 427-437. <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1285492>
- Arnold, S. F., Shao, Y., & Ramachandran, G. (2017b). Evaluation of the well mixed room and near-field far-field models in occupational settings. *J Occup Environ Hyg*, 14(9), 694-702. <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1321843>
- Batterman, S., Jia, C., Hatzivasilis, G., & Godwin, C. (2006). Simultaneous measurement of ventilation using tracer gas techniques and VOC concentrations in homes, garages and vehicles. *J Environ Monit*, 8(2), 249-256. <https://doi.org/10.1039/b514899e>
- Bégin, D., Couture, C., Gérin, M., & Debia, M. (2020). *Solvants verts. Fondements, santé, sécurité, environnement et substitution*. Rapport R-1089, Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Montréal, Québec, Canada.
- Bégin, D., & Gérin, M. (2002). Les grandes familles de solvants organiques : utilisations et aspects physico-chimiques. In M. Gérin (Ed.), *Solvants industriels: santé, sécurité, substitution* (pp. 13-26). Masson, Paris, France.
- Bémer, D., Dessagne, J. M., & Aubertin, G. (1999). Evaluation of the Emission Rate from a Gaseous Source: Development of a Method Using a Helium Tracer. *Am Ind Hyg Assoc J*, 60, 354-362.

- Bémer, D., Lecler, M. T., Régnier, R., Hecht, G., & Gerber, J. M. (2002). Measuring the emission rate of an aerosol source placed in a ventilated room using a tracer gas: influence of particle wall deposition. *Ann Occup Hyg*, 46(3), 347-354. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mef031>
- Bennett, J. S., Feigley, C. E., Khan, J., & Hosni, M. H. (2000). Comparison of mathematical models for exposure assessment with computational fluid dynamic simulation. *Appl Occup Environ Hyg*, 15(1), 131-144. <https://doi.org/10.1080/104732200301953>
- Bennett, J. S., Feigley, C. E., Khan, J., & Hosni, M. H. (2003). Comparison of Emission Models With Computational Fluid Dynamic Simulation and a Proposed Improved Model. *AIHA Journal*, 64(6), 739-754. <https://doi.org/10.1080/15428110308984868>
- Bertrand, N., & Vincent, R. (2010). Modélisation des expositions professionnelles aux agents chimiques - Bilan et perspectives. In *Hygiène et sécurité du travail*, ND 2333-220-10 (pp. 21-33). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents de travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris, France. www.inrs.fr/accueil/dms/inrs/CataloguePapier/ND/TI-ND-2333/nd2333.pdf
- Bishop, E., Pependorf, W., Hanson, D., & Prausnitz, J. (1982). Predicting relative vapor ratios for organic solvent mixtures. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 43 (9), 656-661.
- Boelter, F. W., Simmons, C. E., Berman, L., & Scheff, P. (2009). Two-zone model application to breathing zone and area welding fume concentration data. *J Occup Environ Hyg*, 6(5), 298-306. <https://doi.org/10.1080/15459620902809895>
- Bruckner, J. V., Anand, S. S., & Warren, D. A. (2013). Toxic Effects of Solvents and Vapors. In C. D. Klaassen (Ed.), *Casarett & Doull's Toxicology The Basic Science of Poisons* (8th ed., pp. 1031-1112). McGraw-Hill Education, New York, NY, USA.

- Bruzzi, R. (2007). *New developments and applications in modelling occupational exposure to airborne contaminants* [Thèse de doctorat, Université de Lausanne]. Lausanne, Suisse.
- Bubbico, R., & Mazzarotta, B. (2016). Predicting Evaporation Rates from Pools. *Chemical Engineering Transactions*, 48, 49-54. <https://doi.org/10.3303/CET1648009>
- Burton, D. J. (2004). Mathematical modeling: A valuable tool. *Occup Health Saf*, 73(3), 22-26. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15074133>
- Chang, T. J., Hsieh, Y. F., & Kao, H. M. (2006). Numerical investigation of airflow pattern and particulate matter transport in naturally ventilated multi-room buildings. *Indoor Air*, 16(2), 136-152. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00410.x>
- Chern, M. J., & Ma, C. H. (2007). Numerical investigation and recommendations for push-pull ventilation systems. *J Occup Environ Hyg*, 4(3), 184-197. <https://doi.org/10.1080/15459620601155749>
- Cherrie, J. W. (1999). The effect of room size and general ventilation on the relationship between near and far-field concentrations. *Appl Occup Environ Hyg*, 14(8), 539–546. <https://doi.org/10.1080/104732299302530>
- Cherrie, J. W., Fransman, W., Heussen, G. A. H., Koppisch, D., & Jensen, K. A. (2020). Exposure Models for REACH and Occupational Safety and Health Regulations. *Int J Environ Res Public Health*, 17(2), 383. <https://doi.org/10.3390/ijerph17020383>
- Cherrie, J. W., Maccalman, L., Fransman, W., Tielemans, E., Tischer, M., & Van Tongeren, M. (2011). Revisiting the effect of room size and general ventilation on the relationship between near- and far-field air concentrations. *Ann Occup Hyg*, 55(9), 1006-1015. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mer092>

- Cherrie, J. W., & Schneider, T. (1999). Validation of a new method for structured subjective assessment of past concentrations. *Ann Occup Hyg*, 43(4), 235-245. <https://doi.org/10.1093/annhyg/43.4.235>
- Cherrie, J. W., Soutar, A., Tran, C. L., & Cowie, H. A. (2004). *Variability and uncertainty in chemical exposures for regulatory risk assessments*. Research Report TM/04/04, Institute of Occupational Medicine, Research Park North, Riccarton, Edinburgh, Scotland.
- Choy, B., & Reible, D. D. (1996). *UNIFAC Activity Coefficient Calculator, Version 3.0*. Department of Chemical Engineering, University of Sydney and Louisiana State University, Sydney, NSW, AU / Baton Rouge, LA, USA.
- Clark, J. H., Farmer, T. J., Hunt, A. J., & Sherwood, J. (2015). Opportunities for Bio-Based Solvents Created as Petrochemical and Fuel Products Transition towards Renewable Resources. *Int J Mol Sci*, 16(8), 17101-17159. <https://doi.org/10.3390/ijms160817101>
- Conroy, L. M., Lindsay, R. M., & Sullivan, P. M. (1995). Lead, chromium, and cadmium emission factors during abrasive blasting operations by bridge painters. *Am Ind Hyg Assoc J*, 56(3), 266-271. <https://doi.org/10.1080/15428119591017105>
- Conroy, L. M., Wadden, R. A., Scheff, P. A., Franke, J. E., & Keil, C. B. (1995). Workplace Emission Factors for Hexavalent Chromium Plating. *Appl Occup Environ Hyg*, 10, 620-627.
- Coutrot, T., Floury, M.-C., Guignon, N., Hamon-Cholet, S., Waltisperger, D., Arnaudo, B., . . . Sandret, N. (2006). L'exposition aux risques et aux pénibilités du travail de 1994 à 2003. In INSEE (Ed.), *Données sociales - La société française* (pp. 385-393). Institut national de la statistique et des études économiques (INSEE), Paris, France.

- Dahlstrom, D. L., & Snawderand, J. E. (2014). Solvents and Industrial Hygiene. In A. W. Hayes & C. L. Kruger (Eds.), *Hayes' Principles and Methods of Toxicology* (6th ed., pp. 677-710). CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
- Debia, M., Bégin, D., & Gérin, M. (2009). Comparative Evaluation of Overexposure Potential Indices used in Solvent Substitution. *Ann Occup Hyg*, 53(4), 391-401.
<https://doi.org/10.1093/annhyg/mep014>
- Dick, F. D. (2006). Solvent neurotoxicity. *Occup Environ Med*, 63(3), 221-226, 179.
<https://doi.org/10.1136/oem.2005.022400>
- Drivas, P. J., Valberg, P. A., Murphy, B. L., & Wilson, R. (1996). Modeling indoor air exposure from short-term point source releases. *Indoor Air*, 6, 271-277.
- Drolet, D., Goyer, N., Roberge, B., Lavoué, J., Coulombe, M., & Dufresne, A. (2010). *Stratégies de diagnostic de l'exposition des travailleurs aux substances chimiques*. Rapport R-665, Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST), Montréal, Québec, Canada.
- Drolet, D. T., & Armstrong, T. (2018). *IHMOD 2.0© (MS Excel®) Workbook of deterministic and Monte Carlo Simulation mathematical models to estimate airborne concentrations of chemicals*. AIHA, EASC. © 2019 American Industrial Hygiene Association. All rights reserved. Retrieved 2022-05-16 from <https://www.aiha.org/public-resources/consumer-resources/apps-and-tools-resource-center/aiha-risk-assessment-tools/ihmod-tool>
- Earnest, C. M., & Corsi, R. L. (2013). Inhalation exposure to cleaning products: application of a two-zone model. *J Occup Environ Hyg*, 10(6), 328-335.
<https://doi.org/10.1080/15459624.2013.782198>

- Elliott, L. J. (2008). *Validation of Two Qualitative Occupational Exposure Assessment Models for Particulates and Vapors* [Ph.D. Thesis, University of Alabama]. Birmingham, Alabama.
- Fehrenbacher, M. C., & Hummel, A. A. (1996). Evaluation of the Mass Balance Model Used by the Environmental Protection Agency for Estimating Inhalation Exposure to New Chemical Substances. *Am Ind Hyg Assoc J*, 57(6), 526-536. <https://doi.org/10.1080/15428119691014738>
- Feigley, C. E., Bennett, J. S., Khan, J., & Lee, E. (2002). Performance of Deterministic Workplace Exposure Assessment Models for Various Contaminant Source, Air Inlet, and Exhaust Locations. *AIHA Journal*, 63(4), 402-412. <https://doi.org/10.1080/15428110208984728>
- Flynn, M. R. (2004). A Stochastic Differential Equation for Exposure Yields a Beta Distribution. *Ann Occup Hyg*, 48(5), 491-497. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meh032>
- Flynn, M. R., Gatano, B. L., McKernan, J. L., Dunn, K. H., Blazicko, B. A., & Carlton, G. N. (1999). Modeling breathing-zone concentrations of airborne contaminants generated during compressed air spray painting. *Ann Occup Hyg*, 43(1), 67-76. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10028895>
- Flynn, M. R., & Ljungqvist, B. (1995). A review of wake effects on worker exposure. *Ann Occup Hyg*, 39(2), 211-221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1093/annhyg/39.2.211>
- Flynn, M. R., & Sills, E. D. (2000). On the use of computational fluid dynamics in the prediction and control of exposure to airborne contaminants-an illustration using spray painting. *Ann Occup Hyg*, 44(3), 191-202. [https://doi.org/10.1016/s0003-4878\(99\)00091-5](https://doi.org/10.1016/s0003-4878(99)00091-5)
- Franke, J. E., & Wadden, R. A. (1987). Indoor contaminant emission rates characterized by source activity factors. *Environ. Sci. Technol.*, 21(1), 45-51.

- Fredenslund, A., Jones, R. L., & Prausnitz, J. M. (1975). Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 21(6), 1086-1099.
- Furtaw, E. J., Pandian, M. D., Nelson, D. R., & Behar, J. V. (1996). Modeling Indoor Air Concentrations Near Emission Sources in Imperfectly Mixed Rooms. *J Air Waste Manag Assoc*, 46(9), 861-868. <https://doi.org/10.1080/10473289.1996.10467522>
- Gaffney, S., Moody, E., McKinley, M., Knutsen, J., Madl, A., & Paustenbach, D. (2008). Worker exposure to methanol vapors during cleaning of semiconductor wafers in a manufacturing setting. *J Occup Environ Hyg*, 5(5), 313-324. <https://doi.org/10.1080/15459620801988014>
- Gérin, M. (2002). Solvants et prévention : nouvelles perspectives. In M. Gérin (Ed.), *Solvants industriels : santé, sécurité, substitution* (pp. 1-12). Masson, Paris, France.
- Grain, C. F. (1990). Activity Coefficient (Chapter 11). In W. J. Lyman, W. F. Reehl, & D. H. Rosenblatt (Eds.), *Handbook of chemical property estimation methods* (4th ed., pp. 1-53). American Chemical Society, Washington, DC, USA.
- Gray, D. C. (1974). Solvent evaporation rates. *Am Ind Hyg Assoc J*, 35(11), 695-710. <https://doi.org/10.1080/0002889748507090>
- Guffey, S. E., Flanagan, M. E., & Van Belle, G. (2001). Air sampling at the chest and ear as representative of the breathing zone. *Am Ind Hyg Assoc J* 62(4), 416-427. <https://doi.org/10.1080/15298660108984643>
- Guo, Z. (2002). Review of indoor emission source models. Part 1. Overview. *Environ Pollut*, 120(3), 533-549. [https://doi.org/10.1016/s0269-7491\(02\)00187-2](https://doi.org/10.1016/s0269-7491(02)00187-2)

- Guo, Z., Sparks, L. E., & Roache, N. F. (2008). Modeling small-scale spills of aqueous solutions in the indoor environment. *J Hazard Mater*, 153(1-2), 444-453. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.074>
- He, G., Yang, X., & Srebric, J. (2005). Removal of contaminants released from room surfaces by displacement and mixing ventilation: modeling and validation. *Indoor Air*, 15(5), 367-380. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00383.x>
- Heinsohn, R. J. (1991). General Ventilation Well-Mixed Model (Chapter 5). In *Industrial Ventilation Engineering Principles*. John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.
- Hemeon, W. C. L. (1955). Convection Ventilation Rate. In *Plant and Process Ventilation* (pp. 236–238). Industrial Press, New York, NY, USA.
- Hemeon, W. C. L. (1963). *Plant and Process Ventilation* (2nd ed.). Industrial Press, New York, NY, USA.
- Hewett, P., & Ganser, G. H. (2017). Models for nearly every occasion: Part III - One box decreasing emission models. *J Occup Environ Hyg*, 14(11), 907-918. <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1339166>
- Hofstetter, E., Spencer, J. W., Hiteshew, K., Coutu, M., & Nealley, M. (2013). Evaluation of Recommended REACH Exposure Modeling Tools and Near-Field, Far-Field Model in Assessing Occupational Exposure to Toluene from Spray Paint. *Ann Occup Hyg*, 57(2), 210-220. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mes062>
- Huey, M. A. (1996). Air sampling. In B. A. Plog (Ed.), *Fundamentals of Industrial Hygiene* (4th ed., pp. 485-507). National Safety Council, Illinois, USA.

- Hummel, A. A., Braun, K. O., & Fehrenbacher, M. C. (1996). Evaporation of a Liquid in a Flowing Airstream. *Am Ind Hyg Assoc J*, 57(6), 519-525. <https://doi.org/10.1080/15428119691014729>
- INRS. (2017). *Prévenir les risques liés aux solvants*. Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents de travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris, France. <https://www.inrs.fr/risques/solvants/ce-qu-il-faut-retenir.html#69b68b88-62c5-4d23-9aab-c5817f4b1b2e>
- Ishida, T., Ishimatsu, S., & Hori, H. (2016). Estimation of Equilibrated Vapor Concentrations Using the UNIFAC Model for the Tetrachloroethylene-Chlorobenzene System. *J UOEH*, 38(1), 9-16. <https://doi.org/10.7888/juoeh.38.9>
- Jayaraman, B., Kristoffersen, A. H., Finlayson, E. U., & Gadgil, A. J. (2006). CFD Investigation of Room Ventilation for Improved Operation of a Downdraft Table: Novel Concepts. *J Occup Environ Hyg*, 3(11), 583-591. <https://doi.org/10.1080/15459620600932551>
- Jayjock, M., Armstrong, T., & Taylor, M. (2011). The Daubert Standard as Applied to Exposure Assessment Modeling Using the Two-Zone (NF/FF) Model Estimation of Indoor Air Breathing Zone Concentration as an Example. *J Occup Environ Hyg*, 8(11), D114-122. <https://doi.org/10.1080/15459624.2011.624387>
- Jayjock, M., Logan, P., Mader, B., Owens, J., Eldridge, J., Costello, M., . . . Lieder, P. (2011a). Modeled Comparisons of Health Risks Posed by Fluorinated Solvents in a Workplace Spill Scenario. *Ann Occup Hyg*, 55(2), 202-213. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meq062>
- Jayjock, M., Logan, P., Mader, B., Owens, J., Eldridge, J., Costello, M., . . . Lieder, P. (2011b). Modeled Comparisons of Health Risks Posed by Fluorinated Solvents in a Workplace Spill

Scenario. Appendix. Supplemental Material for Online Edition. Determination of Evaporation Rate. *Ann Occup Hyg*, 55(2), 1-12. <https://academic.oup.com/annweh/article/55/2/202/474967?searchresult=1#supplementary-data>

Jayjock, M., Ramachandran, G., & Arnold, S. F. (2009). Uncertainty. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (2nd ed., pp. 85-88). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.

Jayjock, M. A. (1994). Back Pressure Modeling of Indoor Air Concentrations from Volatilizing Sources. *Am Ind Hyg Assoc J*, 55(3), 230-235. <https://doi.org/10.1080/15428119491019078>

Jensen, A. C. O., Dal Maso, M., Koivisto, A. J., Belut, E., Meyer-Plath, A., Van Tongeren, M., . . . Koponen, I. K. (2018). Comparison of Geometrical Layouts for a Multi-Box Aerosol Model from a Single-Chamber Dispersion Study. *Environments*, 5(5), 1-16. <https://doi.org/10.3390/environments5050052>

Jones, R. M., Simmons, C., & Boelter, F. (2011a). Development and evaluation of a semi-empirical two-zone dust exposure model for a dusty construction trade. *J Occup Environ Hyg*, 8(6), 337-348. <https://doi.org/10.1080/15459624.2011.576330>

Jones, R. M., Simmons, C. E., & Boelter, F. W. (2011b). Comparing two-zone models of dust exposure. *J Occup Environ Hyg*, 8(9), 513-519. <https://doi.org/10.1080/15459624.2011.598762>

- Keil, C., & Miller, G. (2020). Modeling the size of small spills of pure volatile liquids for use in evaporation rate and air concentration modeling. *J Occup Environ Hyg*, 17(7-8), 325-333. <https://doi.org/10.1080/15459624.2020.1751177>
- Keil, C., & Murphy, R. (2006). An application of exposure modeling in exposure assessments for a university chemistry teaching laboratory. *J Occup Environ Hyg*, 3(2), 99-106. <https://doi.org/10.1080/15459620500498109>
- Keil, C. B. (1998). The Development and Evaluation of an Emission Factor for a Toluene Parts-Washing Process. *Am Ind Hyg Assoc J*, 59(1), 14-19. <https://doi.org/10.1080/15428119891010280>
- Keil, C. B. (2000a). Eddy Diffusion Modeling. In C. B. Keil (Ed.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposures* (pp. 57-63). American Industrial Hygiene Association (AIHA) Press, Fairfax, VA, USA.
- Keil, C. B. (2000b). A tiered approach to deterministic models for indoor air exposures. *Appl Occup Environ Hyg*, 15(1), 145-151. <https://doi.org/10.1080/104732200301962>
- Keil, C. B. (2009a). General Principles of Physical-Chemical Models. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (2nd ed., pp. 7-13). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.
- Keil, C. B. (2009b). Modeling Pollutant Generation Rates. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (pp. 15-22). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.

- Keil, C. B., Akbar-Khanzadeh, F., & Konecny, K. A. (2001). Characterizing Formaldehyde Emission Rates in a Gross Anatomy Laboratory. *Appl Occup Environ Hyg*, 16(10), 967-972. <https://doi.org/10.1080/104732201300367227>
- Keil, C. B., & Nicas, M. (2003). Predicting Room Vapor Concentrations Due to Spills of Organic Solvents. *AIHA Journal*, 64(4), 445-454. <https://doi.org/10.1080/15428110308984838>
- Keil, C. B., Simmons, C. E., & Anthony, T. R. (2009). *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony, Eds. 2nd ed.). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.
- Khan, J. A., Feigley, C. E., Lee, E., Ahmed, M. R., & Tamanna, S. (2006). Effects of inlet and exhaust locations and emitted gas density on indoor air contaminant concentrations. *Building and Environment*, 41(7), 851-863.
- Kim, T., & Flynn, M. R. (1991). Airflow pattern around a worker in a uniform freestream. *Am Ind Hyg Assoc J*, 52(7), 287-296. <https://doi.org/10.1080/15298669191364749>
- Koivisto, A. J., Jensen, A. C. O., Levin, M., Kling, K. I., Maso, M. D., Nielsen, S. H., . . . Koponen, I. K. (2015). Testing the near field/far field model performance for prediction of particulate matter emissions in a paint factory. *Environ Sci Process Impacts*, 17(1), 62-73. <https://doi.org/10.1039/c4em00532e>
- Lacey, S. E., Conroy, L., Schoonover, T., Franke, J., Hedeker, D., & Forst, L. (2006). Dust emission rates from food processing. *Ann Agric Environ Med*, 13(2), 251-257. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17195997>
- Lafon, D., Triolet, J., Falcy, M., & Durand, E. (2006). Actualités sur les solvants. Actes du symposium INRS - CRAM Rhône-Alpes, 29e congrès de médecine et santé au travail,

- Lyon, 1er juin 2006. In *Documents pour le Médecin du Travail N° 107* (pp. 337-351). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents de travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris, France.
- LeBlanc, M., Allen, J. G., Herrick, R. F., & Stewart, J. H. (2018). Comparison of the near field/far field model and the advanced reach tool (ART) model V1.5: exposure estimates to benzene during parts washing with mineral spirits. *Int J Hyg Environ Health*, 221(2), 231-238. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2017.10.016>
- Lecler, M. T., Subra, I., Nicot, T., & Hecht, G. (2007). Évaluation des débits d'émission de COV- Application à un secteur industriel. In *Hygiène et sécurité du travail-Cahiers de notes documentaires 2275-208-07* (pp. 41-59). Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents de travail et des maladies professionnelles (INRS), Paris, France.
- Lee, E., Feigley, C. E., & Khan, J. (2002). An investigation of air inlet velocity in simulating the dispersion of indoor contaminants via computational fluid dynamics. *Ann Occup Hyg*, 46(8), 701-712. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mef087>
- Lee, E., Feigley, C. E., Khan, J., & Hussey, J. R. (2007). The effect of worker's location, orientation, and activity on exposure. *J Occup Environ Hyg*, 4(8), 572-582. <https://doi.org/10.1080/15459620701455197>
- Lee, E., Feigley, C. E., Khan, J. A., & Hussey, J. R. (2006). The effect of temperature differences on the distribution of an airborne contaminant in an experimental room. *Ann Occup Hyg*, 50(5), 527-537. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mel017>

- Lee, E., Khan, J. A., Feigley, C. E., Ahmed, M. R., & Hussey, J. R. (2007). An investigation of air inlet types in mixing ventilation. *Building and Environment*, 42(3), 1089-1098.
- Lennert, A., Nielsen, F., & Breum, N. O. (1997). Evaluation of evaporation and concentration distribution models-a test chamber study. *Ann Occup Hyg*, 41(6), 625-641. [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(97\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(97)00032-X)
- Mackay, D., & Matsugu, R. S. (1973). Evaporation Rates of Liquid Hydrocarbon Spills on Land and Water. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 51(4), 434-439.
- Money, C. D. (2003). European Experiences in the Development of Approaches for the Successful Control of Workplace Health Risks. *Ann Occup Hyg*, 47(7), 533-540. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meg061>
- Munoz, M., Planas, E., Ferrero, F., & Casal, J. (2007). Predicting the emissive power of hydrocarbon pool fires. *J Hazard Mater*, 144(3), 725-729. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.01.121>
- Nicas, M. (1996). Estimating exposure intensity in an imperfectly mixed room. *Am Ind Hyg Assoc J*, 57(6), 542-550. <https://doi.org/10.1080/15428119691014756>
- Nicas, M. (2000). Two Zone Model. In C. Keil (Ed.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (pp. 51-56). American Industrial Hygiene Association (AIHA) Press, Fairfax, VA, USA.
- Nicas, M. (2001). Modeling turbulent diffusion and advection of indoor air contaminants by Markov chains. *Aihaj*, 62(2), 149-158. <https://doi.org/10.1080/15298660108984617>

- Nicas, M. (2003a). Estimating methyl bromide exposure due to offgassing from fumigated commodities. *Appl Occup Environ Hyg*, 18(3), 200-210. <https://doi.org/10.1080/10473220301358>
- Nicas, M. (2003b). Using mathematical models to estimate exposure to workplace air contaminants. *Chem Health Saf*, 10(1), 14-21. [https://doi.org/10.1016/s1074-9098\(02\)00413-6](https://doi.org/10.1016/s1074-9098(02)00413-6)
- Nicas, M. (2009a). The Near Field/Far Field (Two-Box) Model with a Constant Contaminant Emission Rate. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (2nd ed., pp. 47-52). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.
- Nicas, M. (2009b). Turbulent Eddy Diffusion Models. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (2nd ed., pp. 53-65). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.
- Nicas, M. (2016). The near field/far field model with constant application of chemical mass and exponentially decreasing emission of the mass applied. *J Occup Environ Hyg*, 13(7), 519-528. <https://doi.org/10.1080/15459624.2016.1148268>
- Nicas, M., & Armstrong, T. (2003). Using a Spreadsheet to Compute Contaminant Exposure Concentrations Given a Variable Emission Rate. *AIHA Journal*, 64(3), 368-375. <https://doi.org/10.1080/15428110308984829>
- Nicas, M., Nazaroff, W. W., & Hubbard, A. (2005). Toward Understanding the Risk of Secondary Airborne Infection: Emission of Respirable Pathogens. *J Occup Environ Hyg*, 2(3), 143-154. <https://doi.org/10.1080/15459620590918466>

- Nicas, M., & Neuhaus, J. (2008). Predicting Benzene Vapor Concentrations with a Near Field/Far Field Model. *J Occup Environ Hyg*, 5(9), 599-608. <https://doi.org/10.1080/15459620802282375>
- Nicas, M., Plisko, M. J., & Spencer, J. W. (2006). Estimating benzene exposure at a solvent parts washer. *J Occup Environ Hyg*, 3(5), 284-291. <https://doi.org/10.1080/15459620600637390>
- Nielsen, F., & Olsen, E. (1995). On the Prediction of Evaporation Rates - With Special Emphasis on Aqueous-Solutions. *Annals of Occupational Hygiene*, 39(4), 513-522. [https://doi.org/10.1016/0003-4878\(95\)00033-B](https://doi.org/10.1016/0003-4878(95)00033-B)
- NIOSH. (1987). *Organic Solvent Neurotoxicity - Current Intelligence Bulletin 48*. U.S. Department of Health and Human Services (DHHS), Public Health Service, Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) Publication Number 87-104, Cincinnati, OH, USA. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/87-104/>
- NRC. (1983). The Nature of Risk Assessment. In *Risk Assessment in the Federal Government: Managing the Process* (pp. 17-50). National Academy Press, Washington, DC, USA.
- Ogden, T. (2010). REACH--how is it going? *Ann Occup Hyg*, 54(1), 1-4. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mep085>
- Okamoto, K., Watanabe, N., Hagimoto, Y., Miwa, K., & Ohtani, H. (2010). Evaporation characteristics of multi-component liquid. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 23(1), 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2009.06.004>
- Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne. (2006). Règlement (CE) N° 1907/2006 du parlement européen et du conseil du 18 décembre 2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables

à ces substances (REACH), instituant une agence européenne des produits chimiques, modifiant la directive 1999/45/CE et abrogeant le règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil et le règlement (CE) n° 1488/94 de la Commission ainsi que la directive 76/769/CEE du Conseil et les directives 91/155/CEE, 93/67/CEE, 93/105/CE et 2000/21/CE de la commission. *Journal officiel de l'Union européenne*, L 396/1, 1-849. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32006R1907&from=FR>

Parrish, C. F. (1983). Solvents, industrial. In M. Grayson, D. Eckroth, H. F. Mark, D. F. Othmer, C. G. Overberger, & G. T. Seaborg (Eds.), *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology* (Vol. 21, pp. 377-401). John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, USA.

Persoos, R. (2011). *Etude des méthodes et modèles de caractérisation de l'exposition atmosphérique aux polluants chimiques pour l'évaluation des risques sanitaires* [Thèse de doctorat, Université de Grenoble]. Grenoble, France.

Persoos, R., Maitre, A., & Bicout, D. J. (2011). Modelling the Time Profiles of Organic Solvent Concentrations for Occupational Exposure Assessment Purposes. *Ann Occup Hyg*, 55(4), 421-435. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meq090>

Persoos, R., Maitre, A., & Bicout, D. J. (2012). Modelling Occupational Inhalation Exposure to Concentration Peaks of Chemicals and Associated Health Risk Assessment. *Ann Occup Hyg*, 56(8), 934-947. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mes021>

Popendorf, W. (2006). Vapor pressure in mixtures. In W. Popendorf (Ed.), *Industrial hygiene control of airborne chemical hazards* (pp. 141-171). Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.

- Popendorf, W. (2019). Vapor Pressure within Mixtures. In W. Popendorf (Ed.), *Industrial Hygiene Control of Airborne Chemical Hazards* (pp. 149-180). Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
- Raisanen, J., Niemela, R., & Rosenberg, C. (2001). Tetrachloroethylene Emissions and Exposure in Dry Cleaning. *J Air Waste Manag Assoc*, 51(12), 1671-1675. <https://doi.org/10.1080/10473289.2001.10464396>
- Reinke, P. H., & Brosseau, L. M. (1997). Development of a model to predict air contaminant concentrations following indoor spills of volatile liquids. *Ann Occup Hyg*, 41(4), 415-435. [https://doi.org/10.1016/S0003-4878\(96\)00048-8](https://doi.org/10.1016/S0003-4878(96)00048-8)
- Reinke, P. H., & Keil, C. B. (2009). Well-Mixed Box Model. In C. B. Keil, C. E. Simmons, & T. R. Anthony (Eds.), *Mathematical Models for Estimating Occupational Exposure to Chemicals* (2nd ed., pp. 23-31). American Industrial Hygiene Association (AIHA), Fairfax, VA, USA.
- Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.*, 14(1), 135-144.
- Ribalta, C., Koivisto, A. J., López-Lilao, A., Estupiñá, S., Minguillón, M. C., Monfort, E., & Viana, M. (2019). Testing the Performance of One and Two Box Models as Tools for Risk Assessment of Particle Exposure during Packing of Inorganic Fertilizer. *Sci. Total Environ.*, 650, 2423–2436.
- Ribalta, C., Lopez-Lilao, A., Fonseca, A. S., Jensen, A. C. O., Jensen, K. A., Monfort, E., & Viana, M. (2021). Evaluation of One- and Two-Box Models as Particle Exposure Prediction Tools at Industrial Scale. *Toxics*, 9(9), 1-18. <https://doi.org/10.3390/toxics9090201>

- Robbins, C. A., Krause, M. W., Atallah, R. H., & Plisko, M. J. (2012). Comparison of exposure measurements to near field–far field modeled results for benzene and base solvents during a cleaning process using plain or 0.1 % benzene spiked toluene and xylene. *J Chem Health Saf*, 19(6), 3-11. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2012.06.001>
- Rota, R., Nano, G., & Canossa, L. (2001). Design guidelines for push-pull ventilation systems through computational fluid dynamics modeling. *Aihaj*, 62(2), 141-148. <https://doi.org/10.1080/15298660108984616>
- Safe Work Australia. (2013). *Guidance on the interpretation of workplace exposure standards for airborne contaminants*. Australia. <https://www.safeworkaustralia.gov.au/system/files/documents/1705/guidance-interpretation-workplace-exposure-standards-airborne-contaminants-v2.pdf>
- Sahmel, J., Unice, K., Scott, P., Cowan, D., & Paustenbach, D. (2009). The Use of Multizone Models to Estimate an Airborne Chemical Contaminant Generation and Decay Profile: Occupational Exposures of Hairdressers to Vinyl Chloride in Hairspray During the 1960s and 1970s. *Risk Anal*, 29(12), 1699-1725. <https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2009.01311.x>
- Scheff, P. A., Friedman, R. L., Franke, J. E., Conroy, L. M., & Wadden, R. A. (1992). Source Activity Modeling of Freon® Emissions from Open-Top Vapor Degreasers. *Appl Occup Environ Hyg*, 7(2), 127-134. <https://doi.org/10.1080/1047322X.1992.10388033>
- Schroeder, H. (2011). Exposition aux solvants organiques en milieu professionnel : quel risque pour le cerveau ? In *ANSES - Bulletin de Veille Scientifique N° 14 Santé / Environnement /*

Travail (pp. 73-78). Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), France.

Selway, M. D., Allen, R. J., & Wadden, R. A. (1980). Ozone production from photocopying machines. *Am Ind Hyg Assoc J*, 41(6), 455-459. <https://doi.org/10.1080/15298668091425031>

Shao, Y., Ramachandran, S., Arnold, S., & Ramachandran, G. (2017). Turbulent eddy diffusion models in exposure assessment - Determination of the eddy diffusion coefficient. *J Occup Environ Hyg*, 14(3), 195-206. <https://doi.org/10.1080/15459624.2016.1238476>

Shaw, C. Y. (1993). Application of Tracer Gas Techniques to Ventilation and Indoor Air Quality Investigations. *Indoor and Built Environment*, 2, 374-382.

Smith, R. L. (2001). Predicting evaporation rates and times for spills of chemical mixtures. *Ann Occup Hyg*, 45(6), 437-445. [https://doi.org/10.1016/s0003-4878\(00\)00082-x](https://doi.org/10.1016/s0003-4878(00)00082-x)

Sottas, P. E., Lavoue, J., Bruzzi, R., Vernez, D., Charriere, N., & Droz, P. O. (2009). An empirical hierarchical Bayesian unification of occupational exposure assessment methods. *Stat Med*, 28(1), 75-93. <https://doi.org/10.1002/sim.3411>

Spencer, J. W., & Plisko, M. J. (2007). A comparison study using a mathematical model and actual exposure monitoring for estimating solvent exposures during the disassembly of metal parts. *J Occup Environ Hyg*, 4(4), 253-259. <https://doi.org/10.1080/15459620701205253>

Tischer, M., & Roitzsch, M. (2022). Estimating Inhalation Exposure Resulting from Evaporation of Volatile Multicomponent Mixtures Using Different Modelling Approaches. *Int J Environ Res Public Health*, 19(4), 1-25. <https://doi.org/10.3390/ijerph19041957>

US-EPA. (1995). *AP-42 Compilation of Air Pollutant Emission Factors. Volume I : Stationary Point and Area Sources* (5th ed.). Office of Air Quality Planning and Standards, Office of Air and Radiation, U. S. Environmental Protection Agency (US-EPA), Research Triangle Park, NC, USA.

Vézina, M., Cloutier, E., Stock, S., Lippel, K., Fortin, E., Delisle, A., . . . Prud'homme, P. (2011). *Enquête québécoise sur des conditions de travail, d'emploi et de santé et sécurité du travail (EQCOTESST)*. Rapport R-691. Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST), Montréal, Québec, Canada.
<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-691.pdf>

von Grote, J., Hurlimann, C., Scheringer, M., & Hungerbühler, K. (2006). Assessing Occupational Exposure to Perchloroethylene in Dry Cleaning. *J Occup Environ Hyg*, 3(11), 606-619.
<https://doi.org/10.1080/15459620600912173>

Wadden, R. A., Baird, D. I., Franke, J. E., Scheff, P. A., & Conroy, L. M. (1994). Ethanol emission factors for glazing during candy production. *Am Ind Hyg Assoc J*, 55(4), 343-351.
<https://doi.org/10.1080/15428119491018998>

Wadden, R. A., Hawkins, J. L., Scheff, P. A., & Franke, J. E. (1991). Characterization of emission factors related to source activity for trichloroethylene degreasing and chrome plating processes. *Am Ind Hyg Assoc J*, 52(9), 349-356.
<https://doi.org/10.1080/15298669191364866>

Wadden, R. A., Scheff, P. A., & Franke, J. E. (1989). Emission factors for trichloroethylene vapor degreasers. *Am Ind Hyg Assoc J*, 50(9), 496-500.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/2801518>

- Wadden, R. A., Scheff, P. A., Franke, J. E., Conroy, L. M., Javor, M., Keil, C. B., & Milz, S. A. (1995). VOC emission rates and emission factors for a sheetfed offset printing shop. *Am Ind Hyg Assoc J*, 56(4), 368-376. <https://doi.org/10.1080/15428119591016999>
- Wadden, R. A., Scheff, P. A., Franke, J. E., Conroy, L. M., & Keil, C. B. (1995). Determination of VOC emission rates and compositions for offset printing. *J Air Waste Manag Assoc*, 45(7), 547-555. <https://doi.org/10.1080/10473289.1995.10467386>
- Waters, M., McKernan, L., Maier, A., Jayjock, M., Schaeffer, V., & Brosseau, L. (2015). Exposure Estimation and Interpretation of Occupational Risk: Enhanced Information for the Occupational Risk Manager. *J Occup Environ Hyg*, 12 Suppl 1, S99-111. <https://doi.org/10.1080/15459624.2015.1084421>
- Welling, I., Andersson, I. M., Rosen, G., Raisanen, J., Mielo, T., Marttinen, K., & Niemela, R. (2000). Contaminant dispersion in the vicinity of a worker in a uniform velocity field. *Ann Occup Hyg*, 44(3), 219-225. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10775670>
- Whicker, J. J., Wasiolek, P. T., & Tavani, R. A. (2002). Influence of room geometry and ventilation rate on airflow and aerosol dispersion: Implications for worker protection. *Health Phys*, 82(1), 52-63. <https://doi.org/10.1097/00004032-200201000-00007>
- WHO. (1985). Organic solvents and the central nervous system, EH5. World Health Organization and Nordic Council of Ministers, Copenhagen, Denmark.
- Wilson, G. M. (1964). Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J Am Chem Soc*, 86(2), 127-130.

- Wu, B., & Gebremedhin, K. G. (2001). CFD development and simulation of flow fields in ventilated spaces with multiple occupants. *Transactions of the ASABE*, 44(6), 1839-1850. <https://doi.org/10.13031/2013.7022>
- Zalk, D. M., & Nelson, D. I. (2008). History and Evolution of Control Banding: A Review. *J Occup Environ Hyg*, 5(5), 330-346. <https://doi.org/10.1080/15459620801997916>
- Zare Sakhvidi, M. J., Barkhordari, A., Salehi, M., Behdad, S., & Fallahzadeh, H. (2013). Application of Mathematical Models in Combination with Monte Carlo Simulation for Prediction of Isoflurane Concentration in an Operation Room Theater. *Industrial Health*, 51, 545-551.
- Zhang, Y., Banerjee, S., Yang, R., Lungu, C., & Ramachandran, G. (2009). Bayesian Modeling of Exposure and Airflow Using Two-Zone Models. *Ann Occup Hyg*, 53(4), 409-424. <https://doi.org/10.1093/annhyg/mep017>
- Zuend, A., Marcolli, C., Booth, A. M., Lienhard, D. M., Soonsin, V., Krieger, U. K., . . . Seinfeld, J. H. (2011). New and extended parameterization of the thermodynamic model AIOMFAC: calculation of activity coefficients for organic-inorganic mixtures containing carboxyl, hydroxyl, carbonyl, ether, ester, alkenyl, alkyl, and aromatic functional groups. *Atmos Chem Phys*, 11(17), 9155-9206. <https://doi.org/10.5194/acp-11-9155-2011>
- Zuend, A., Marcolli, C., Luo, B. P., & Peter, T. (2008). A thermodynamic model of mixed organic-inorganic aerosols to predict activity coefficients. *Atmos Chem Phys*, 8(16), 4559-4593. <https://doi.org/10.5194/acp-8-4559-2008>
- Zuend, A., Marcolli, C., Peter, T., & Seinfeld, J. H. (2010). Computation of liquid-liquid equilibria and phase stabilities: Implications for RH-dependent gas/particle partitioning of organic-

inorganic aerosols. *Atmos Chem Phys*, 10(16), 7795-7820. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7795-2010>

Zünd, A. (2007). *Modelling the Thermodynamics of Mixed Organic-Inorganic Aerosols to Predict Water Activities and Phase Separations* [Ph.D. Thesis, ETH Zurich]. Zurich, Switzerland.
<http://e-collection.ethbib.ethz.ch/view/eth:30457>