



Actualisation des méthodes de laboratoire pour l'analyse des composés de chrome(VI) dans l'air et interrelation avec les normes du RSST du Québec

Sébastien Gagné, Guillaume Blanchet-Chouinard et Diane Cormier

Présentation du 21 mai 2015



Différentes natures du chrome

- 3 formes communes du chrome:
 - Cr élémentaire: Métal très peu toxique.
 - Cr(III): Oligo-élément impliqué dans le processus de transformation des graisses et des sucres en énergie.
 - Cr(VI): Forme très toxique de la famille du chrome, excellent oxydant. (généré de manière anthropique dans différentes industries)

Solubilité des chromates

Deux grandes écoles de pensée:

- **OSHA:** Classification en 3 catégories basée sur la constante de solubilité des divers composés de Cr(VI) (composés solubles, peu solubles ou insolubles).
- **ACGIH:** Classification arbitraire en deux catégories des divers composés de Cr(VI) (composés solubles ou insolubles).

Effets toxicologiques

Exposition aigüe:

- Irritations au niveau du nez, des yeux et de la gorge.

Exposition chronique:

- Lésions au foie et aux reins dues à un stress oxydatif des cellules hépatiques et rénales dans le cas des composés de chrome VI hydrosolubles.
- Cancer au niveau du système respiratoire, principalement au poumon, pour ce qui est des composés de Cr(VI) hydro insolubles.

Sources: Patlolla, A.K.; Barnes, C.; Hacket, D.; Tchounwou, P.B. Potassium Dichromate Induced Cytotoxicity, Genotoxicity and Oxydative Stress in Human Liver Carcinoma (HepG2) Cells. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2009**, 6, 643-653.

Costa, M. Toxicity and Carcinogenicity of Cr VI in Animal Models and Humans. *Crit. Rev. Toxicol.* **1997**, 27, 431-432. Review.

Pourquoi une nouvelle méthode?

Deux raisons:

1. Filtres en copolymère vinyle/acrylique, utilisés pour la méthode d'analyse en service dans les laboratoires de l'IRSST, **discontinués**.
2. Pas de méthode adaptée à l'analyse des composés de chrome VI présents dans un milieu acide, provenant des industries de placage électrolytique au chrome.

Méthode INRS (basée sur méthode ISO)

Sources: INRS, Institut National de Recherche et de Sécurité, Méthode Métropole 084, **2014**, Paris, France.
ISO 16740, Détermination du chrome hexavalent dans les particules en suspension dans l'air. Méthode par chromatographie ionique et détection spectrophotométrique avec diphénylcarbazide. La Plaine St-Denis, AFNOR, **2002**.

Échantillonnage

- Cassette 3 pièces de 25 mm en polypropylène;
- Support en polypropylène;
- Filtre en fibre de quartz 25 mm
 - Non imprégné de NaOH (976)
 - Imprégné de NaOH (977)
- Débit de la pompe entre 1.5 et 4 L/min
- Volume de prélèvement recommandé de 360 L

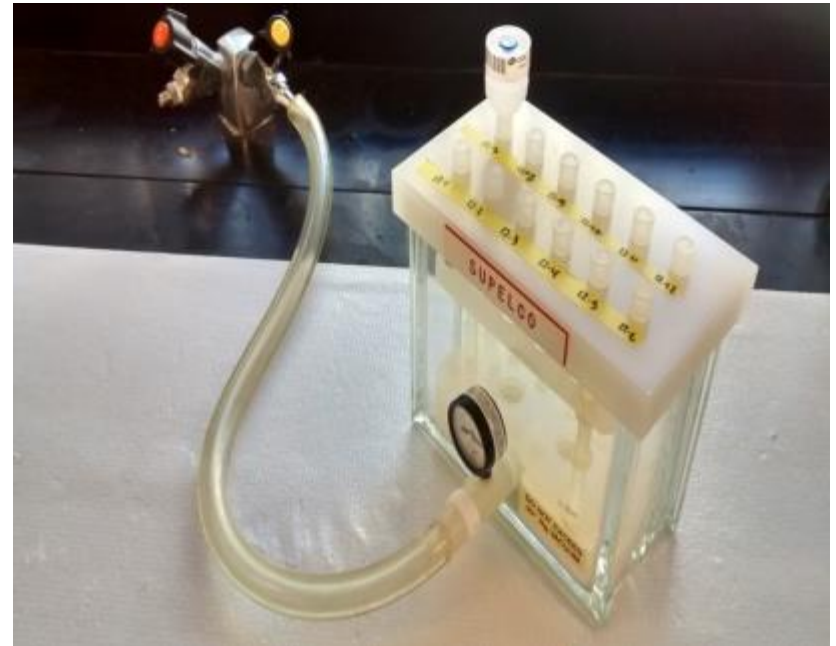
Extraction des composés hydrosolubles

- Solution d'extraction $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ / NH_4OH (tampon pH 8);
- Agitation 60 minutes;
- Filtration sur montage.



Extraction des composés hydro insolubles

- Solution d'extraction Na_2CO_3 / NaOH ;
- Bain à ultrasons chauffant pour 60 minutes à 40°C ;
- Filtration sur montage.



Séparation et analyse des chromates

- Éluant $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 / \text{NH}_4\text{OH}$;
- Dérivation post-colonne avec 1,5-diphénylcarbazine, en milieu acide;
- Détection par spectrophotométrie dans le domaine du visible (540 nm).



Séparation et analyse des chromates

- Courbe de calibration 7 niveaux de concentration;
- Domaine de linéarité compris entre 0,04 μg et 5 μg ;
- Possibilité d'un 8^e niveau pour les concentrations plus élevées (jusqu'à 10 μg).



Validation de la méthode

Matériaux de référence

Matériau de référence	Fournisseur	Lot	Pureté	[CrO ₄ ²⁻] µg/mL	État
Hydrosolubles					
K ₂ CrO ₄	Spex CertiPrep	3-88CR04-2Y		1000 ± 5	Solution
CrO ₃	Fluka Chemica	2854551188	99,0%		Sel
Hydro insolubles					
PbCrO ₄	Sigma Aldrich	1055466	99,8%		Sel
ZnCrO ₄	Fisher	25839X	95,0%		Sel
SrCrO ₄	Alfa Aesar	C10D13	95,0%		Sel
CaCrO ₄	Alfa Aesar	I01F21	99,9%		Sel

Préparation des échantillons

- **Chromates hydrosolubles:** Pipetage des solutions sur le filtre, afin d'obtenir les niveaux de concentration désirés.
- **Chromates hydro insolubles:** Préparation de suspensions de chromates dans l'isopropanol, pour permettre la déposition des composés sur le filtre (masse trop faible pour peser).



Résultats de validation

- LDM, LQM et VMR:

Composés	Filtre	LDM	LQM	VMR
		µg/filtre	µg/filtre	µg/filtre
K_2CrO_4	Non imprégné	0,003	0,008	0,04
H_2CrO_4	Imprégné de NaOH	0,002	0,005	0,04
$PbCrO_4$	Non imprégné	0,002	0,006	0,04
$ZnCrO_4$	Non imprégné	0,002	0,007	0,04
$SrCrO_4$	Non imprégné	0,002	0,006	0,04
$CaCrO_4$	Non imprégné	0,002	0,006	0,04

Performance adéquate pour nos besoins.

Résultats de validation

- Précision et justesse:

Composés	Filtre	Réplicabilité %	Répétabilité %	Justesse %
K_2CrO_4	Non imprégné	1	1	95
H_2CrO_4	Imprégné de NaOH	1	2	96
$PbCrO_4$	Non imprégné	2	3	94
$ZnCrO_4$	Non imprégné	1	4	94
$SrCrO_4$	Non imprégné	5	4	94
$CaCrO_4$	Non imprégné	3	3	95

Performance adéquate pour nos besoins.

Résultats de validation

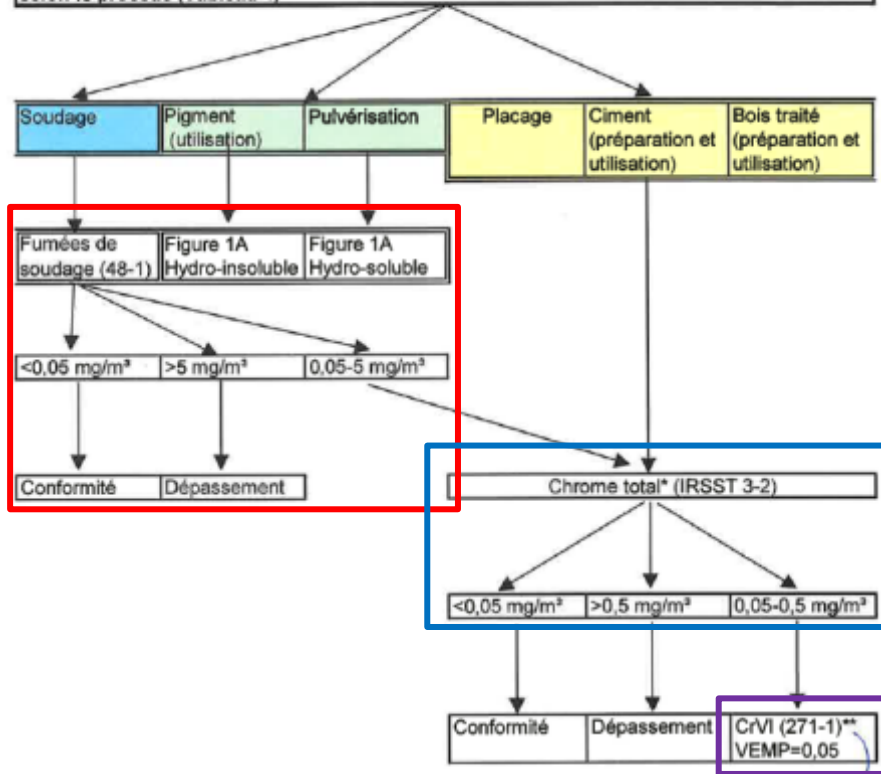
- Récupération, incertitude de mesure analytique et étendue:

Composés	Filtre	Récupération	CV _A	CV _E
		%	%	%
K ₂ CrO ₄	Non imprégné	96	1	10
H ₂ CrO ₄	Imprégné de NaOH	98	2	12
PbCrO ₄	Non imprégné	103	2	11
ZnCrO ₄	Non imprégné	104	3	11
SrCrO ₄	Non imprégné	97	6	15
CaCrO ₄	Non imprégné	102	4	10

Performance adéquate pour nos besoins.

Diagramme décisionnel de surveillance environnementale

Figure 1B. Stratégie de surveillance environnementale de dérivés du chrome hexavalent selon le procédé (Tableau 4)



Mesure pondérale: mesure poussière totale par gravimétrie

Chrome total: analyse Cr(VI)+Cr(III)+Cr(0). Possibilité de mesurer d'autres métaux simultanément

Cr(VI) (chromate):
Cr(VI) hydro soluble
Cr(VI) hydro insoluble
Cr(VI) total (soluble + insoluble)

* la récupération doit être établie.

** la récupération et la stabilisation de l'état de valence doivent être établies.

- Concentration faible = conformité
- Concentration très élevée = dépassement
- Zone grise = spéciation requise

Définition Cr(VI) hydrosoluble vs hydro insoluble

- Selon OSHA:
 - Cr(VI) hydro-insoluble → 1-500g/L
 - Cr(VI) légèrement soluble → 1-500g/L
 - Cr(VI) hydrosoluble → >500g/L

- Selon ACGIH:

Cr(VI) hydrosolubles

acide chromique
anhydride chromique
mono- et dichromate de
sodium, potassium,
ammonium, lithium,
césium, et rubidium

Cr(VI) hydro insolubles

chromate de zinc
chromate de calcium
chromate de plomb
chromate de baryum
chromate de strontium
trioxyde de chrome

- Le RSST est dérivé de l'ACGIH et la classification de l'ACGIH prime au Québec.

Solubilité au laboratoire

Cr(VI) hydrosolubles

acide chromique
anhydride chromique
mono- et dichromate de
sodium, potassium,
ammonium, lithium,
césium, et rubidium

Cr(VI) hydro insolubles

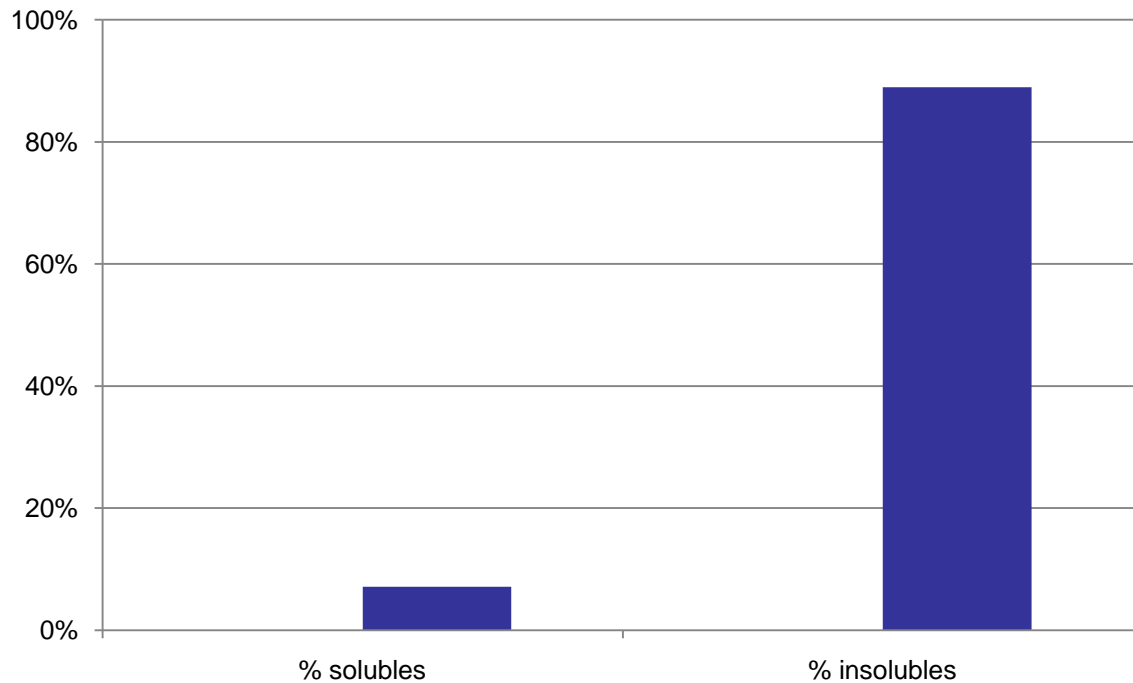
chromate de zinc
chromate de calcium
chromate de plomb
chromate de baryum
chromate de strontium
trioxyde de chrome

Solubilité du chromate de calcium selon ACGIH:

- dans les acides dilués
- partiellement soluble dans l'eau et l'éthanol
- à 20°C → 163 g/L dans l'eau
- à 45°C → 182 g/L dans l'eau

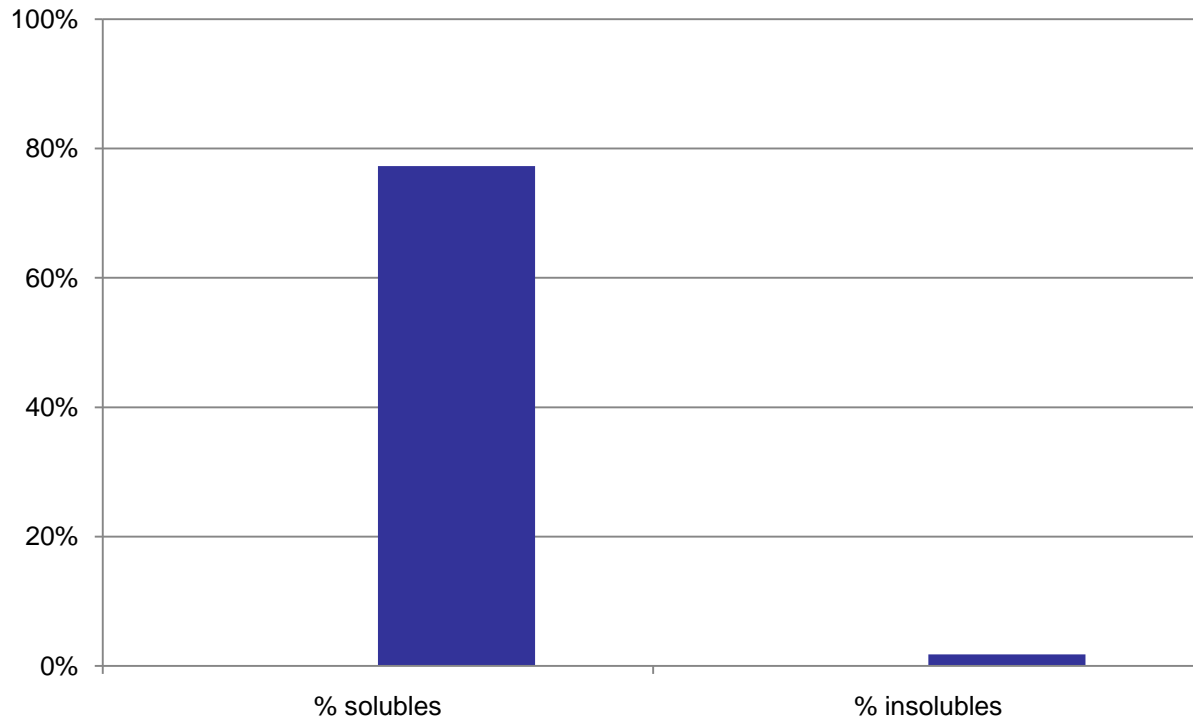
- Au laboratoire, le chromate de calcium est mesuré en parti comme Cr(VI) **hydrosoluble** et en parti comme Cr(VI) **hydro insoluble**.
- Aucun Cr(VI) n'est 100% hydro insoluble au laboratoire.

Solubilité au laboratoire – chromate de plomb



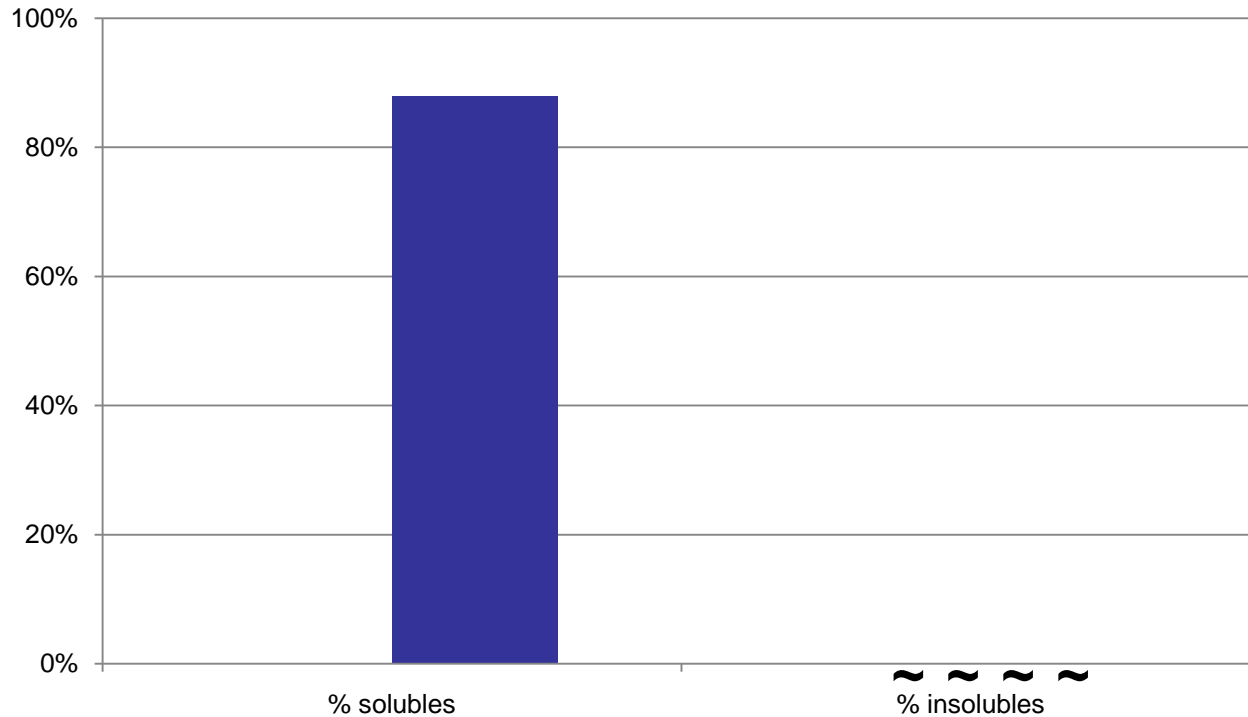
Chromate présent sous forme hydrosoluble et sous forme hydro insoluble

Solubilité au laboratoire – chromate de zinc



Chromate présent sous forme hydrosoluble et sous forme hydro insoluble

Solubilité au laboratoire – chromate de strontium



Chromate présent sous forme hydrosoluble et sous forme hydro insoluble

Normes RSST pour les Cr(VI)

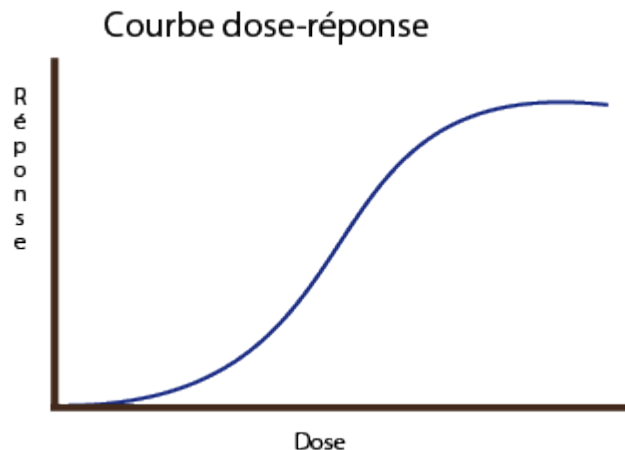
Cr(VI)	VEMP (mg/m ³)
Chromate (minerai de chromite)	0,05
Chromate de butyle tertiaire	---
Chromate de calcium	0,001
Chromate de plomb	0,012
Chromate de strontium	0,0005
Chromates de zinc	0,01
Chrome métal	0,5
Chrome III	0,5
Chrome VI hydro insoluble	0,01
Chrome VI hydro soluble	0,05

- Certains Cr(VI) hydro-insolubles ont des VEMP propres à eux.
- Des VEMP sont aussi disponibles par classe de Cr(VI).

Comment utiliser les différentes VEMP?

Exemple du chromate de plomb

- Le chromate de plomb est un chromate classé insoluble (ACGIH).
- Lorsqu'il est présent seul dans le milieu de travail (fiche signalétique), la **VEMP du chromate de plomb** doit être utilisé (ACGIH).
- La VEMP a été établi par l'ACGIH en fonction d'une relation dose-réponse où la dose n'était pas différencié pour la forme soluble et insoluble, donc le résultat de laboratoire en **Cr(VI) hydrosoluble doit être additionné au résultat de Cr(VI) hydro insoluble.**



Dose "ACGIH" = soluble + insoluble
DONC
 $VEMP_{PbCrO_4} = \text{soluble} + \text{insoluble}$

Exemple d'un mélange ou d'inconnu

- Si plusieurs chromates sont utilisés ou encore si la composition hydrosoluble / hydro-insoluble est inconnue, il faut utiliser les normes Cr(VI) hydrosoluble et Cr(VI) hydro insoluble et calculer le R_m :

$$R_m = \frac{C_1}{T_1} + \frac{C_2}{T_2} + \dots + \frac{C_n}{T_n}$$

Où

C = Concentration pondérée de chacune des substances dans l'air (EQM)

T = VEMP

1,2,...n = Indication de chacune des substances

- Le calcul du R_m doit être utilisé puisque le même organe cible (poumon) est atteint et les effets sont similaires (cancer) et suspectés additifs.

Conclusion

- Les méthodes de laboratoires ont été actualisées afin de poursuivre l'offre de service des composés de Cr(VI) hydrosolubles et hydro insolubles.
- Les résultats de laboratoires doivent être utilisés en suivant l'esprit de classification de solubilité de l'ACGIH afin de permettre une utilisation adéquate des normes du RSST.

Travaux futur

- Documenter les performances des nouvelles méthodes implantées.

Questions

