

DÉVELOPPEMENT ET VALIDATION D'UNE NOUVELLE STRATÉGIE POUR L'ÉVALUATION DES AMINES PRÉSENTES DANS LES MILIEUX DE TRAVAIL

Jacques Lesage^a, Mathieu Fournier^{a, b}, Claude Ostiguy^a et Huu van Tra^b

^aInstitut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail (IRSST)

^bDépartement de chimie, Université du Québec à Montréal (UQÀM)

Les amines, dont plus de 60 sont réglementées au Québec, sont largement utilisées dans plusieurs secteurs industriels. Elles peuvent causer une grande variété de problèmes de santé chez les travailleurs exposés. L'évaluation de l'exposition professionnelle pose un défi puisque les méthodes disponibles d'échantillonnage et d'analyse sont spécifiques à une substance ou à la famille et sont souvent compliquées à utiliser. Le projet visait le développement d'un système d'échantillonnage et d'analyse pour la détermination simultanée de sept amines de classes différentes, parmi les plus susceptibles d'être retrouvées dans les milieux de travail québécois incluant des amines aliphatiques, des amines aromatiques et des alcoolamines. Un système d'échantillonnage a été développé en utilisant des cassettes de 37 mm avec des filtres en fibres de verre imprégnés avec de l'acide sulfurique. Immédiatement après l'échantillonnage, les filtres sont transférés dans des jarres contenant du chlorure de dansyle. L'analyse de ces solutions s'est faite par CLHP/SM. L'efficacité de ce système d'échantillonnage est près de 100% pour toutes les amines et la sensibilité analytique permet des déterminations à environ 0,1 % de la norme de chacune de ces amines.

Introduction

Les amines sont des composés organiques largement utilisés dans l'industrie québécoise. Le Règlement sur la Santé et la Sécurité au Travail du Québec (RSST) prévoit des normes d'exposition pour 61 d'entre elles (1). Avec plus de 8 % du total des substances, les amines correspondent à la famille de produits chimiques la plus représentée dans le RSST. Comme le montre la figure 1 (2), plusieurs industries les utilisent et ce pour des usages très variés, notamment comme réactifs, monomères, solvants, agents dispersants, etc.

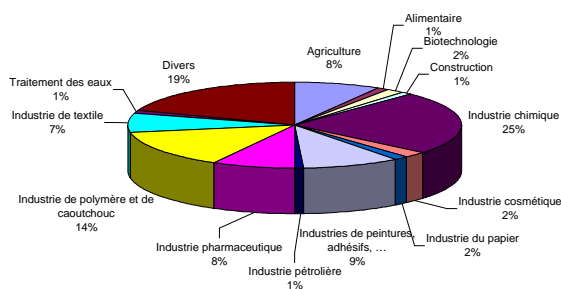


Figure 1 – Utilisations répertoriées des différentes amines classées par secteurs d'activité économique

Ces divers procédés industriels amènent donc les amines à se retrouver sous différentes formes dans l'air des milieux de travail. Quoiqu'il soit difficile de généraliser quant aux risques à la santé relié à ces expositions pour l'ensemble des amines utilisées dans les nombreux procédés industriels, il est tout de même reconnu que ces substances peuvent causer plusieurs effets néfastes allant de l'irritation au cancer (3-6).

Les méthodes de références actuellement utilisées par le NIOSH (7-9) et l'OSHA (10-16) pour échantillonner et analyser les amines sont cependant spécifiques à une amine (ou à sa famille proche) et souvent difficiles à utiliser. De plus, l'utilisation de tubes adsorbants dans la plupart de ces méthodes rend impossible l'échantillonnage des aérosols d'amines pouvant être formés dans certains procédés. Ainsi, faute de moyens adéquats pour y arriver, l'exposition professionnelle aux amines est mal caractérisée autant au Québec qu'ailleurs.

Une étude préliminaire a démontré l'efficacité du chlorure de dansyle (DNS-Cl) pour la dérivation et l'analyse simultanée d'une amine aliphatique, d'une amine aromatique et d'une alcoamine (2). La réaction entre le chlorure de dansyle et une amine est illustrée à la figure 2. Le chlorure de dansyle possède l'avantage de pouvoir dériver les amines primaires et secondaires contrairement à certains agents de dérivation qui ne sont spécifiques qu'aux amines primaires. De plus, la fonction amine tertiaire contenue sur la molécule de chlorure de dansyle se protone facilement, ce qui permet l'analyse simultanée des produits en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (CLHP/SM).

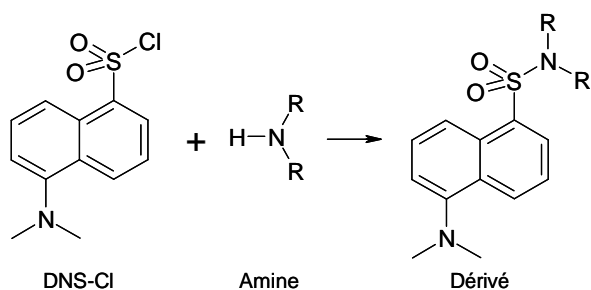


Figure 2 – Réaction de dérivation des amines avec le chlorure de dansyle

Le présent projet vise donc le développement d'un système d'échantillonnage et d'une méthode analytique permettant l'analyse des amines de façon simultanée et la validation de cette méthode en suivant les normes ISO. Ainsi, sept amines ont été sélectionnées afin d'élaborer la méthode, soient : la diéthanolamine, l'éthanolamine, la méthylamine, la morpholine, l'isopropylamine, la diméthylamine et l'aniline. Il est à noter qu'à l'exception de l'aniline, qui a été choisie à cause de son caractère aromatique, ces amines ont préalablement été identifiées comme étant les plus susceptibles d'être utilisées au Québec (2). Un système d'échantillonnage a été développé en utilisant des cassettes de 37 mm avec des filtres en fibres de verre imprégnés avec de l'acide sulfurique. L'utilisation de cassettes d'échantillonnage a été privilégiée parce qu'elles permettent la capture des vapeurs et des aérosols et ce, beaucoup plus aisément qu'avec des barboteurs en milieu de

travail. Ce système permet la stabilisation des amines par neutralisation sur le filtre, suivie d'une dérivation avec le chlorure de dansyle en milieu de désorption. Ce document résume une recherche dont les résultats ont été soumis pour publication (17).

Méthodologie

À l'aide du système de génération illustré à la figure 3, des échantillonnages ont été réalisés simultanément pour les sept amines avec les cassettes d'acide sulfurique à des concentrations d'amines équivalentes à une fois la valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP) de chacune des amines dans l'air. Ces échantillonnages sont faits sur 15 L d'air à 1 L/min. Afin d'aider à la génération des amines, le système de génération est chauffé à 45 °C pour la majeure partie des amines et à 90 °C pour la diéthanolamine. Immédiatement après l'échantillonnage, les filtres sont transférés dans 4 mL d'une solution contenant 2,5 mg/mL de chlorure de dansyle dans un mélange acétonitrile/eau (90 : 10). Environ 100 mg de bicarbonate de sodium sont ajoutés à cette solution et servent à la neutralisation des acides générés lors de la dérivation et de ceux contenus sur les filtres. Il est à noter qu'afin d'assurer la validation de l'étape de la dérivation, des essais ont été effectués en injectant directement une solution des amines dans l'acétone équivalente à une fois la VEMP à la solution de désorption. Les analyses de ces solutions ont par la suite été effectuées par CLHP/SM.

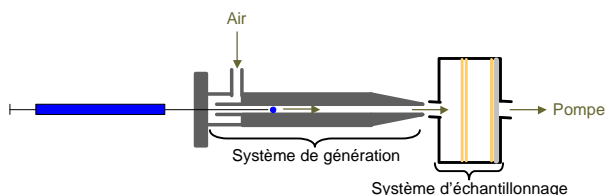


Figure 3 - Système de génération utilisé pour générer les vapeurs d'amines

La performance de ce système d'échantillonnage a été comparée à un système constitué

d'un barboteur conique utilisé dans les mêmes conditions que les cassettes d'acide sulfurique. Ce barboteur contient 15 mL de la solution de désorption utilisée pour les cassettes d'acide sulfurique et environ 800 mg de bicarbonate de sodium. L'incertitude de chaque étape du procédé (analyse, dérivation et échantillonnage) a été validée en utilisant la démarche statistique décrite dans le guide ISO (18).

Résultats

Validation analytique

La validation analytique a été effectuée avec six étalons de concentration équivalente à trois millièmes jusqu'à un dixième de la VEMP de chaque amine ($n = 40$). Cette validation a permis de déterminer que l'analyse de routine des amines est possible pour toute concentration supérieure à l'équivalent de 0,1 % des VEMP de chacune des amines. De plus, l'incertitude étendue (U , équivalente au coefficient de variation moyen multiplié par le facteur t de Student pour une certitude de 95 %) de la méthode analytique s'avère être de l'ordre de 5 % en moyenne, ce qui est très acceptable en hygiène industrielle.

Validation de la dérivation

La validation de l'étape de dérivation a été effectuée dans une plage de concentrations équivalentes à 10 % jusqu'à 200 % de la VEMP de chacune des amines ($n = 43$). Les taux de dérivation ont été déterminés par comparaison des signaux obtenus pour ces solutions par rapport à ceux d'étalons purs. La dérivation s'avère être supérieure à 94 % pour toutes les amines à l'exception de l'aniline qui réagit plus difficilement (88 %) étant donné son caractère aromatique. Néanmoins, cette méthodologie permet une dérivation quantitative de cette amine réagissant plus difficilement avec le chlorure de dansyle, ce qui laisse croire qu'une procédure unique pourrait être utili-

sée peu importe la nature de l'amine échantillonnée (i.e. aliphatique, aromatique ou alcoolamine).

Les incertitudes étendues obtenues varient quant à elles entre 4 % et 8 % dépendamment de l'amine. Il est à noter que ces incertitudes incluent aussi l'incertitude analytique étant donné que l'analyse suit l'étape de dérivation. La dérivation n'ajoute donc pas beaucoup d'incertitude (au plus 3 %) à la méthode en considérant les incertitudes étendues obtenues pour la méthode analytique. Ceci est certainement dû au fait qu'il n'y a que très peu de manipulations à effectuer lors de cette étape.

Validation de l'échantillonnage

La figure 4 illustre graphiquement les taux de récupération moyens obtenus ($n = 4$) pour les cassettes d'acide sulfurique par rapport aux barboteurs.

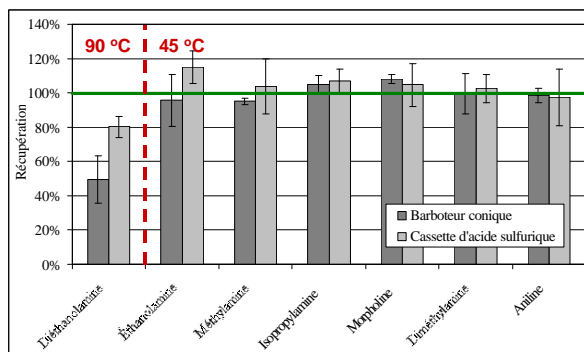


Figure 4 – Taux de récupérations moyens obtenus pour les différents systèmes d'échantillonnage

Il est possible de voir dans la figure 4 que la génération de la diéthanolamine dans l'air est beaucoup plus difficile que pour les autres amines étant donné sa faible volatilité ($T_{eb} = 269$ °C). Le manque à gagner de 20 % sur la récupération moyenne de la diéthanolamine est considéré comme étant dû à une température de génération insuffisante. Malheureusement, le système de gé-

nération utilisé ne permet pas l'utilisation de température plus élevée.

Les résultats montrent cependant la grande similitude entre les performances obtenues avec les barboteurs et les cassettes munies de filtres d'acide sulfurique pour les autres amines. Cette similitude a aussi été démontrée par l'analyse statistique des résultats avec le test *t* de Student (comparaison des taux de récupération) et le test *F* de Fisher (comparaison des incertitudes). En considérant que les récupérations moyennes obtenues sont de l'ordre de 100 % et que les taux de claquages sont d'au maximum 2 %, il est possible de conclure en la bonne efficacité du système de cassettes munies de filtres d'acides sulfurique. De plus, les incertitudes étendues obtenues pour l'ensemble de la méthode (de l'échantillonnage à l'analyse) varient entre 7 % et 17 % ce qui est acceptable selon les critères du NIOSH (19).

Conclusion

Ce projet a permis de développer et de valider une procédure d'échantillonnage, de dérivation et d'analyse unique pour l'analyse simultanée de sept amines de structures différentes parmi les plus susceptibles d'être utilisées en milieu de travail au Québec. La CLHP/SM s'est avérée une technique d'analyse efficace pour quantifier chacune des amines jusqu'à un millième de la norme avec une incertitude analytique étendue d'environ 5 %. Cette limite de détection correspond à une concentration dans l'air variant entre $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en amine en considérant les volumes d'air échantillonnés et de dérivation. La méthode de dérivation développée permet, quant à elle, la réaction complète des amines avec le chlorure de dansyle tout en ajoutant très peu d'incertitude à la méthode globale (au plus 3 % selon l'amine). Enfin, la validation des systèmes d'échantillonnage a permis de démontrer la grande efficacité de récupération du système de cassettes de 37 mm munies de filtres en fibres de verre imprégnés d'acide sulfurique. Avec ce système, la méthode globale possède une incertitude étendue totale de l'ordre

de 7 % à 17 % selon l'amine, ce qui est en accord avec les critères établis par le NIOSH.

Cette nouvelle stratégie sera utile dans l'évaluation de la qualité de l'air ambiant dans les milieux de travail étant donné qu'elle comprend un système d'échantillonnage unique indépendant de l'amine à quantifier. Ceci permettra sans doute de mieux caractériser l'exposition professionnelle aux amines dans les milieux de travail québécois. Toutefois, des études terrain devront préalablement être effectuées pour évaluer les performances du système d'échantillonnage en milieu de travail avant que l'IRSST ne puisse rendre la méthode disponible aux intervenants du réseau québécois de prévention.

Références

- (1) Règlement sur la santé et la sécurité du travail, Décret 885-2001, Éditeur officiel du Québec, 2001.
- (2) Ostiguy, C., Tranchand, S., Lesage, J., van Tra, H. (2003) Développement exploratoire d'une approche pour l'évaluation des amines en milieu de travail et documentation des procédés industriels utilisant ces substances, Rapport de recherche R-338, Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail, Montréal.
- (3) Lauwerys, R. (1999) Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, Masson, 4e Édition, Paris.
- (4) Clayton, G., Clayton, F. (1994) Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, John Wiley and Sons, 4th Edition, New York.
- (5) Klassen, D., Amdur, M., Doull, J. (1986) Casarett and Doull's Toxicology : The Basic Science of Poisons, Macmillan, 3rd Edition, New York.
- (6) Society of the Plastics Industry – Division Polyurethane (1993) Technical Bulletin AX 173, Washington.
- (7) U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health (1994) NIOSH 2010, Issue 2 : Amines, Aliphatic. [en ligne], www.niosh.gov.
- (8) U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health (1994) NIOSH 2002, Issue 2 : Amines, Aromatic. [en ligne], www.niosh.gov.
- (9) U.S. Department of Health and Human Services, National Institute for Occupational Safety and Health (1994) NIOSH 2007, Issue 2 : Aminoethanol Compounds I. [en ligne], www.niosh.gov.
- (10) Occupational Safety and Health Association (1994) OSHA PV2079 : Aniline, [en ligne], www.osha.gov.
- (11) Occupational Safety and Health Association (1987) OSHA PV2018 : Diethanolamine, [en ligne], www.osha.gov.
- (12) Occupational Safety and Health Association (1982) OSHA 34 : Dimethylamine, [en ligne], www.osha.gov.
- (13) Occupational Safety and Health Association (1988) OSHA PV2111 : Ethanolamine, [en ligne], www.osha.gov.
- (14) Occupational Safety and Health Association (2003) OSHA PV2126 : Isopropylamine, [en ligne], www.osha.gov.
- (15) Occupational Safety and Health Association (1982) OSHA 40 : Methylamine, [en ligne], www.osha.gov.
- (16) Occupational Safety and Health Association (2003) OSHA PV2123 : Morpholine, [en ligne], www.osha.gov.
- (17) Fournier, M, Ostiguy, C., Lesage, J., van Tra, H. (2006) Validation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse globale pour l'évaluation des amines en milieu de travail. Travail et Santé, Article en préparation.
- (18) International Organization for Standardization (1992) Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. 1st Edition, Genève.
- (19) Kennedy et al. (1995) Guidelines for Air Sampling and Analytical Method Development and Evaluation. NIOSH Technical Report, U.S. Department of Health and Human Services.