

**Mélanges d'hydrocarbures
en milieu de travail**



ÉTUDES ET RECHERCHES

Daniel Drolet
Nicole Goyer

Janvier 1984

E-007

RAPPORT



IRSST
Institut de recherche
en santé et en sécurité
du travail du Québec

La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

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

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

ATTENTION

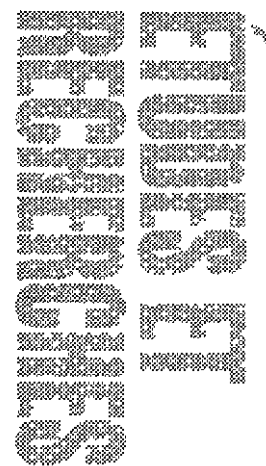
Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1 551
Télécopieur: (514) 288-7636
Site internet : www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche en santé
et en sécurité du travail du Québec,

Mélanges d'hydrocarbures en milieu de travail

Daniel Drolet et Nicole Goyer
Direction des laboratoires, IRSST



RAPPORT

Table des matières

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Remerciements

Introduction

1. Classes des mélanges d'hydrocarbures

1.1 Fractions de distillation du pétrole

1.2 Naphtas légers et lourds

1.3 Mélanges d'hydrocarbures réglementés

2. Évaluation de mélanges d'hydrocarbures présents dans l'air du milieu de travail

2.1 Considérations analytiques

2.1.1 Principe général d'analyse

2.1.2 Analyse de mélanges d'hydrocarbures

 Analyse de routine

 Analyse simultanée de produits simples et de mélanges d'hydrocarbures

2.2 Problèmes d'interprétation des résultats analytiques

2.2.1 Techniques de dosage

2.2.2 Choix de la norme à appliquer

2.2.3 Mode d'étalonnage

Conclusion

Liste des figures

Figure 1: Tour de fractionnement du pétrole

Figure 2: Principe général de la chromatographie en phase gazeuse

Figure 3: Modèles chromatographiques de mélanges d'hydrocarbures

Figure 4: Chromatogrammes à haute résolution d'un solvant de caoutchouc

Figure 5: Chromatogrammes à haute résolution d'un naphta VMP

Figure 6: Chromatogrammes à haute résolution d'un solvant Stoddard

Figure 7: Chromatogramme à haute résolution de trois mélanges d'hydrocarbures

Figure 8: Principe de la détection par spectrométrie de masse

Figure 9: Spectrogramme de masse du n-heptane

Figure 10: Analyse du benzène dans un naphta VMP par CPG-SM

Liste des tableaux

Tableau I: Caractéristiques des mélanges légers et lourds

Tableau II: Normes des mélanges d'hydrocarbures

Remerciements

Ce document a été réalisé grâce à la collaboration de plusieurs personnes. Nous tenons cependant à remercier les personnes suivantes:

Madame Suzanne Paradis, pour sa collaboration technique au laboratoire de chromatographie en phase gazeuse.

Monsieur Jacques Lesage, pour son aide lors des essais par spectrométrie de masse.

Monsieur Robert Soucy de Pétro-Canada, pour son expertise scientifique dans le domaine des hydrocarbures.

Madame Christine Lecours, pour le soin apporté aux travaux de secrétariat.

Résumé

Les hydrocarbures obtenus par la distillation du pétrole constituent un groupe de solvants utilisés fréquemment en milieu de travail (peinture, imprimerie, nettoyage à sec, etc.). Ils peuvent être classés en différentes catégories selon leur hauteur de sortie (ou point d'ébullition) dans les tours à distillation des raffineries. Bien qu'il y ait plusieurs classes d'hydrocarbures, trois classes seulement sont réglementées au Québec: le solvant de caoutchouc, le naphta de fabrication de vernis et de peinture VMP, et le solvant Stoddard. L'analyse chromatographique des hydrocarbures complexes implique à la fois des problèmes d'ordre technique et d'interprétation des résultats. En effet, il est difficile d'analyser de façon routinière un mélange pouvant contenir jusqu'à deux cents substances. D'autre part, s'il y a une exposition simultanée à des mélanges d'hydrocarbures et à des produits simples, il sera difficile de quantifier chacun des produits réglementés en raison d'interférences chromatographiques possibles. Le présent document fera le point sur les diverses classes d'hydrocarbures retrouvés en milieu de travail, traitera des problèmes spécifiques rencontrés lors de l'analyse de ces produits et proposera une stratégie d'analyse de ces produits dans le but d'évaluer de façon précise l'exposition des travailleurs.

Introduction

Les hydrocarbures constituent un ensemble de composés très répandus dans le milieu industriel à cause de leurs nombreuses utilisations; il suffit de mentionner entre autres, leur emploi dans l'industrie pétrochimique, dans l'industrie des plastiques et des polymères ainsi que dans l'industrie des peintures, des vernis et des laques. Ils sont utilisés la plupart du temps en mélanges plus ou moins complexes selon les besoins de l'utilisateur.

Le présent travail se veut une synthèse des conséquences de la présence de ces contaminants en milieu de travail du point de vue de l'évaluation de la qualité du milieu.

La première partie du texte explique les différentes classes d'hydrocarbures, en s'attardant plus particulièrement sur les mélanges réglementés au Québec, tels les naphtas, les solvants de caoutchouc et les solvants Stoddard.

La deuxième partie décrit, d'une part, les méthodes analytiques disponibles et les difficultés inhérentes au dosage de ces mélanges complexes, et d'autre part, les problèmes d'interprétation qui en découlent.

1. Classes des mélanges d'hydrocarbures

1.1 Fractions de distillation du pétrole

La principale source de production des hydrocarbures est la distillation du pétrole. Bien que la composition des pétroles bruts varie selon leur source, la distillation d'un pétrole type donne les fractions suivantes:

- 1.1.1 La fraction gazeuse**, dont la température d'ébullition est inférieure à 40°C, contient des alcanes linéaires et ramifiés de C₁ (indice = nombre de carbones) à C₅ et surtout du propane et du butane.
- 1.1.2 Les naphthas légers et lourds**, de C₄ à C₁₁, ont des températures d'ébullition se situant entre 30°C et 200°C. Cette fraction de distillation fait l'objet du présent document.
- 1.1.3 Le pétrole lampant ou kérosène** a un point d'ébullition variant de 180°C à 230°C et contient des hydrocarbures en C₁₁ et C₁₂.
- 1.1.4 Le gas-oil (gazole)**, composé de C₁₃ à C₁₇, bout entre 230°C et 305°C; il est utilisé dans les moteurs Diesel et pour le chauffage (huile n° 2).
- 1.1.5 Les huiles à broche (*spindle oil*) et les huiles légères** contiennent des hydrocarbures de C₁₈ à C₂₅, dont les points d'ébullition se situent entre 305°C et 405°C.
- 1.1.6 Les lubrifiants moyens et lourds**, C₂₆ à C₃₈, se présentent souvent sous forme d'une gelée de cire paraffinique et d'hydrocarbures plus légers (vaseline).
- 1.1.7 Les résidus de distillation** conduisent aux mazouts (résidus liquides de la distillation sous pression ordinaire) et aux asphaltes, goudrons ou brais (résidus de la distillation sous pression réduite).

La figure 1 illustre le phénomène de fractionnement dans la tour de distillation du pétrole. Les différentes fractions obtenues subissent diverses transformations afin de conduire aux sous-produits désirés.

1.2 Naphtas légers et lourds

Cette classe de composés regroupe les hydrocarbures contenant de quatre à onze atomes de carbone et dont les températures d'ébullition s'étendent de 30°C à 200°C. Les composés qui répondent à ces deux caractéristiques sont énumérés ci-dessous:

- des hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes ou paraffines;
ex.: pentane, hexane, octane.
- des hydrocarbures aliphatiques insaturés ou alcènes ou oléfines;
ex.: pentène, hexène.
- des hydrocarbures cycliques saturés ou cycloparaffines;
ex.: cyclohexane.
- des hydrocarbures cycliques insaturés ou aromatiques;
ex.: benzène, toluène, xylènes.

De nombreux mélanges de ces hydrocarbures sont disponibles dans l'industrie. Ils sont préparés en vue de répondre aux besoins de l'utilisateur. Les propriétés suivantes sont celles qui influencent le choix des différents solvants:

- le pouvoir de solvation du mélange; ce pouvoir de solvation augmente avec la concentration d'aromatiques;
- la vitesse d'évaporation des solvants après l'application; ce facteur influence, par exemple, le temps de séchage des peintures, des laques et des vernis;
- les caractéristiques physiques: apparence, couleur, odeur, point d'éclair, densité, viscosité;
- la toxicité du mélange en fonction du lieu d'utilisation; ainsi, en milieu fermé (tel que les cales de bateau), la teneur en aromatiques devra être diminuée.

À la limite, il est possible d'affirmer que pour chaque besoin spécifique de l'industrie correspond un mélange d'hydrocarbures également spécifique. De fait, il existe en milieu de travail des mélanges types selon les utilisations.

Les mélanges les plus fréquemment retrouvés sont énumérés ci-après et leurs caractéristiques sont résumées au tableau I. Il est important de noter que, sur le marché, ces mélanges se retrouvent sous diverses appellations et qu'il peut y avoir parfois confusion dans les termes.

- Éther de pétrole (aussi appelé: benzine — petroleum benzil — canadol — light ligroin).

L'éther de pétrole est composé essentiellement de pentane, d'hexane et de leurs isomères. Ce mélange n'est pas normalisé dans la réglementation québécoise.

- Solvant de caoutchouc (aussi appelé: rubber solvent naphta — benzil — naphta «spécialisé» — laquer diluant).

Les solvants de caoutchouc sont des solvants aliphatiques hautement raffinés de point d'ébullition final bas, dont le résidu et la teneur en aromatiques sont faibles.

Figure 1: Tour de fractionnement du pétrole

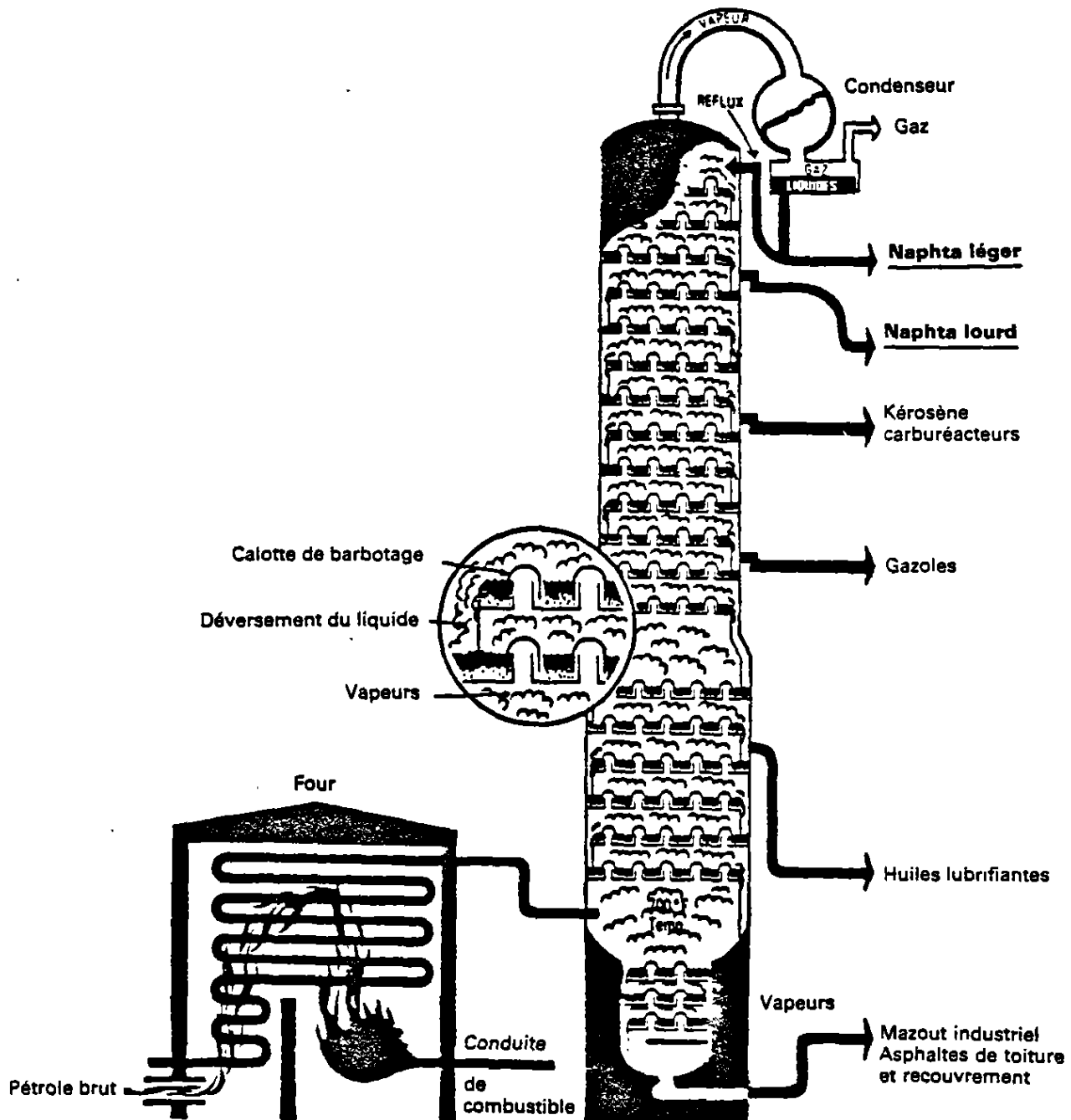


Tableau I: Caractéristiques des mélanges légers et lourds

Propriétés	Éther de pétrole (léger)	Solvant de caoutchouc (léger)	Naphta VMP (léger)	Esence minérale (lourd)	Solvant Stoddard (lourd)
Poids moléculaire moyen	75	97	87 à 114	144 à 169	135 à 145
Point d'ébullition (°C)	30° à 60°	45° à 125°	95° à 160°	150° à 210°	160° à 210°
Point d'éclair (°C)	-54° à 46°	-46° à -13°	-6° à 13°	30° à 40°	37° à 60°
Température d'auto-ignition (°C)	246°	260°	232°	232° à 260°	232° à 260°
Apparence	Liquide clair, incolore, volatil	Liquide clair, incolore	Liquide clair, jaunâtre	Liquide clair	Liquide incolore
Odeur	Odeur éthérée agréable	Odeur aromatique agréable	Odeur aromatique agréable	Odeur agréable douce	Odeur de kérosène
Composition					
Nombre de carbones (prédominants)	5 à 6	5 à 8	5 à 11	9 à 12	9 à 11
Hydrocarbures aliphatiques	100%	80%	45 à 60%	30 à 65%	30 à 50%
Hydrocarbures oléfinés	—	<0,5%	—	1%	1%
Hydrocarbures cycloparaffinés	—	11 à 22%	30 à 45%	15 à 55%	30 à 40%
Hydrocarbures aromatiques	—	5 à 10%	5 à 13%	13 à 19%	10 à 20%
Usages	Solvant pour huiles, gras et cires Détergent Combustible Insecticide	Additif pour adhésifs et recouvrements dans l'industrie du caout- chouc Diluant d'encres d'im- primerie	Solvant de peinture et verniss à séchage rapide	Diluant «tout usage»: peintures, recouvre- ments, cires, résines, plastiques Dégraisseur et net- toyeur de métal Agent de nettoyage à sec Herbicide, insecticide	Surtoit utilisé pour le nettoyage

Ces produits sont principalement destinés à servir d'additifs dans les adhésifs et les recouvrements; ces adhésifs sont utilisés dans l'industrie des souliers, des pneus, du vêtement et autres objets de caoutchouc.

— **Naphta de fabrication de peintures et de vernis** (aussi appelé: naphta VMP (varnish makers' and painters' naphta) — naphta 76 — ligroin — high boiling petroleum ether — petroleum spirits — Varsol®).

Ce mélange limpide a un pouvoir de solvation et une volatilité particulièrement adaptés aux besoins de l'industrie de la fabrication des peintures et des vernis. C'est un solvant idéal pour les vernis et les peintures à séchage accéléré ou à l'air.

Trois types de naphta de peintures sont retrouvés de façon générale dans l'industrie et sont caractérisés par leur point d'éclair:

Type de naphta	Point d'ébullition (°C)	Point d'éclair (°C)
normal	100° à 140°	-6,7° (20°F)
50°F flash ¹	115° à 143°	10,0° (50°F)
high flash ²	138° à 165°	29,5° (85°F)

1. À point d'éclair ≥ 50°F

2. À point d'éclair ≥ 85°F

— **Essences minérales — Solvant Stoddard** (aussi appelé: Naphta lourd — heavy naphta — white spirits — mineral spirits — light petrol).

Les essences minérales constituent une classe importante de produits utilisés comme diluants tout usage, solvants dans les peintures et les vernis et comme agents pour le nettoyage à sec.

Le solvant Stoddard est une essence minérale caractérisée par un point d'éclair élevé; il est surtout utilisé comme agent de nettoyage. Quatre classes de solvants Stoddard sont couramment utilisés: le solvant Stoddard régulier, le solvant Stoddard 140°C flash, le solvant Stoddard inodore et le solvant Stoddard à faible point d'ébullition final (lors de la distillation). Ces classes sont basées sur les propriétés physiques suivantes: point d'éclair, taux d'évaporation (température du point sec lors de la distillation) et odeur.

1.3 Mélanges d'hydrocarbures réglementés

Dans le *Règlement sur la qualité du milieu de travail*, trois types de mélanges d'hydrocarbures sont considérés et appartiennent à la classe des naphthas, soit le solvant de caoutchouc, le naphta de fabrication de peinture et de vernis et le solvant Stoddard (voir tableau II). Pour d'autres mélanges d'hydrocarbures, les normes à respecter dans l'air du milieu de travail sont celles applicables aux principaux constituants; c'est le cas de l'essence et de l'éther de pétrole.

Il est donc essentiel pour l'évaluation de l'exposition des travailleurs, de bien connaître la nature des solvants utilisés. Les propriétés physiques (point d'ébullition, point d'éclair, etc.) ainsi que l'utilisation du produit peuvent aider à la classification du mélange d'hydrocarbures retrouvé.

Tableau II: Normes des mélanges d'hydrocarbure¹

Nomenclature	Concentration moyenne		Concentration maximale	
	p.p.m.	mg/m ³	p.p.m.	mg/m ³
Naphta (fabrication de peinture et vernis)	300		400	
Solvant de caoutchouc	400	1 600		
Solvant Stoddard	100	575	125	720

1. *Règlement sur la qualité du milieu de travail*, 21 septembre 1982. Québec. S-2.1, r. 15

2. Évaluation des mélanges d'hydrocarbures présents dans l'air du milieu de travail

2.1 Considérations analytiques

2.1.1 Principe général d'analyse

La méthode analytique reconnue pour le dosage des hydrocarbures est la chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détection par ionisation de flamme. Cette technique consiste à séparer au moyen d'une colonne chromatographique, les substances présentes dans un échantillon et à les quantifier individuellement.

Le principe fondamental de la séparation en CPG repose sur le concept de l'affinité particulière de chaque substance de l'échantillon pour la phase stationnaire (liquide non volatil présent dans la colonne). Ainsi selon leur affinité pour la phase stationnaire, les substances seront entraînées plus ou moins rapidement par un gaz vecteur vers le détecteur. De ce fait, le temps de rétention chromatographique d'une substance est défini comme étant le temps que prend celle-ci pour parvenir au détecteur à compter du moment de l'injection. Le temps de rétention d'une substance est toujours le même pour des conditions chromatographiques données. Cependant, certaines substances, ayant des structures chimiques très proches, ont le même temps de rétention. Il est impossible de quantifier ces substances lorsqu'elles ne sont pas convenablement séparées par la colonne.

Un chromatographe est donc composé essentiellement de trois parties (figure 2A):

- L'injecteur: lieu où l'échantillon (sous forme liquide ou gazeuse) est introduit dans la colonne.
- La colonne: lieu où les substances présentes dans l'échantillon sont séparées.
- Le détecteur: lieu où les substances maintenant séparées sont quantifiées.

Deux types de colonnes sont utilisées en chromatographie en phase gazeuse (figure 2B):

1- Les colonnes remplies: la phase stationnaire est déposée sur des billes d'une granulométrie déterminée. Ce type de colonne a un diamètre interne de 2 ou 4 mm et une longueur variant de 1 à 4 m.

2- Les colonnes capillaires: la phase stationnaire est déposée sur la paroi interne (formant un film) d'un tube de silice fondue dont le diamètre interne varie de 0,20 à 0,50 mm. La longueur de ces colonnes peut varier de 10 à 100 m.

Le choix de la colonne et de la phase stationnaire à utiliser lors d'une analyse chromatographique est une étape très importante de la mise au point de la méthode analytique. Ce choix est fonction de plusieurs facteurs tels que: le type de substance à analyser, le degré de résolution désirée (pouvoir de séparation), ainsi que les disponibilités instrumentales du laboratoire.

Le détecteur à ionisation de flamme est utilisé pour l'analyse des hydrocarbures, car sa réponse est universelle pour toutes les substances organiques et similaire pour les composés d'une même classe, tels les hydrocarbures. Les substances émergeant de la colonne sont ionisées dans une flamme d'air et d'hydrogène et les électrons produits sont captés par une anode. Le signal électrique produit est amplifié, puis enregistré sur un graphique. Le résultat apparaît sous la forme d'un chromatogramme (figure 2C). Le tracé représente la réponse du détecteur en fonction du temps (le temps 0 est le moment précis de l'injection). La concentration d'une substance dans l'échantillon est proportionnelle à la réponse du détecteur. Le paramètre représentant cette réponse est la surface sous le pic obtenu. En somme, pour quantifier une substance, il faut mesurer la surface sous le pic obtenu au temps de rétention caractéristique de cette substance.

La figure 2C illustre un chromatogramme type, obtenu lors de l'analyse de produits courants, à une concentration équivalente à la concentration moyenne indiquée dans le *Règlement sur la qualité du milieu de travail*. Ce type d'analyse est effectué en utilisant une colonne remplie.

2.1.2 Analyse de mélanges d'hydrocarbures

L'analyse d'un mélange d'hydrocarbures pose certaines difficultés analytiques. Ainsi, un mélange d'hydrocarbures, contenant des molécules ayant de quatre à douze atomes de carbone, peut contenir jusqu'à deux cent cinquante substances différentes. Il est clair que dans ce contexte, l'analyse d'un tel mélange nécessite une attention particulière.

Analyse de routine

Le modèle chromatographique obtenu lors de l'analyse d'un mélange d'hydrocarbures est différent de celui obtenu lors de l'analyse de substances simples.

Ainsi, la figure 3 reproduit les chromatogrammes obtenus pour des solutions typiques de solvant de caoutchouc, de naphtha VMP et de solvant Stoddard. Il est clair que toutes les substances présentes dans le mélange ne sont pas séparées. Il est impossible en effet de séparer tous les constituants d'un tel mélange avec une colonne remplie. Toutefois, il est possible de calculer la concentration d'un mélange d'hydrocarbures dans l'échantillon, en intégrant la surface totale sous tous les pics, à la condition que le mélange d'hydrocarbures utilisé lors de l'étalonnage soit le même que celui apparaissant dans les échantillons. L'examen des modèles chromatographiques de la solution d'étalonnage et des échantillons permet de vérifier ce paramètre.

Figure 2: Principe général de la chromatographie en phase gazeuse

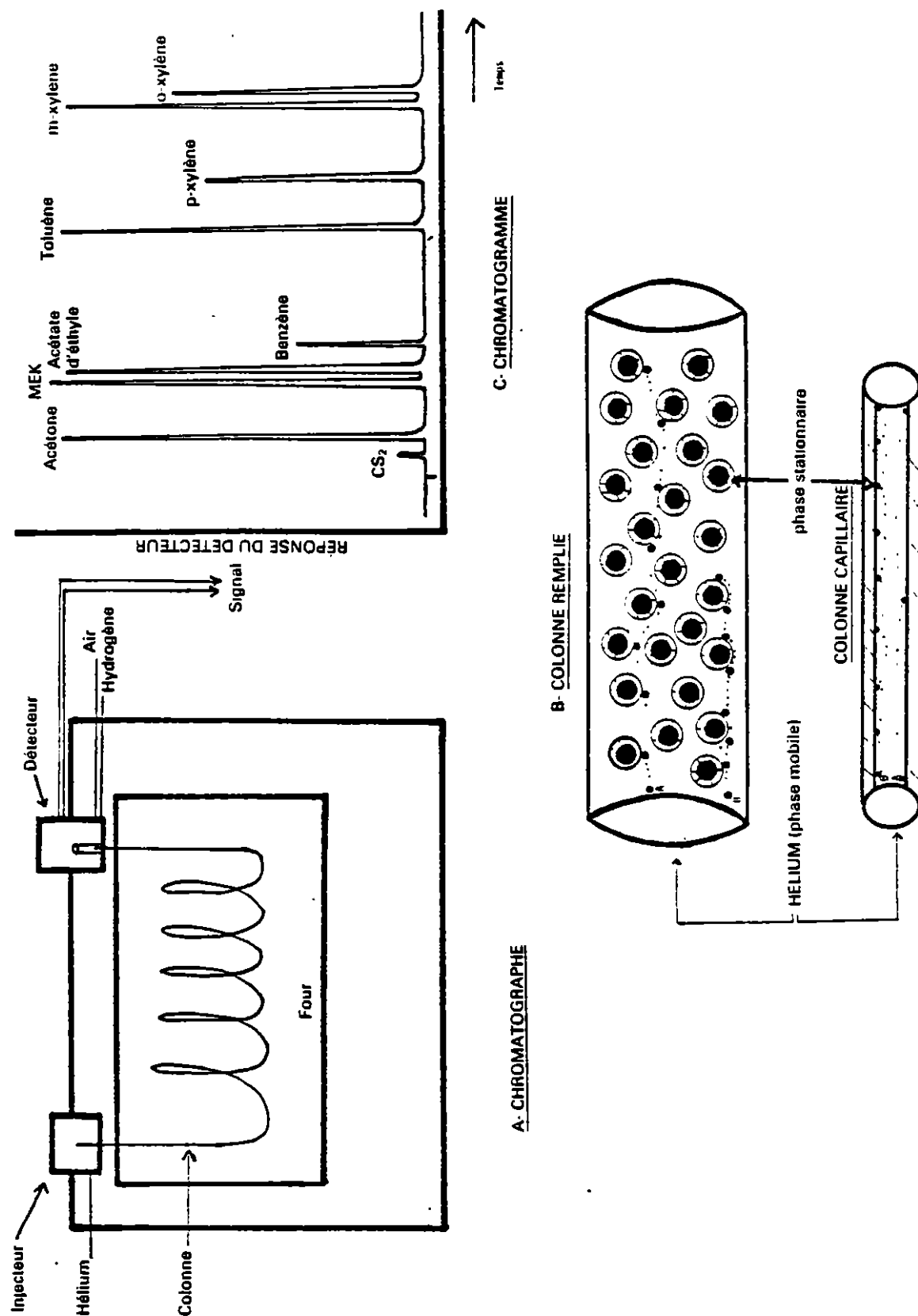
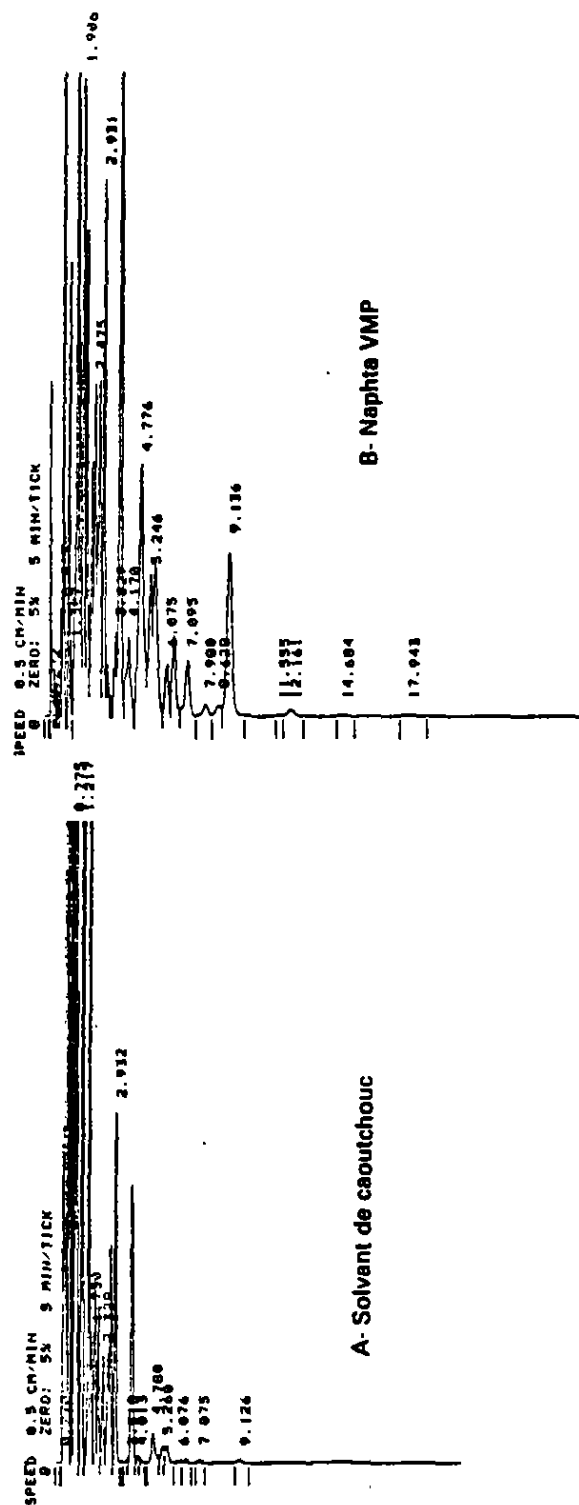


Figure 3: Modèles chromatographiques de mélanges d'hydrocarbures



Conditions chromatographiques:

— Colonne: verre, 0,1% SP-1000/Carbopack C, 80-100 mesh, 2,4 mm x 2 mm

--- Températures: injecteur: 210°C; four: 200°C; détecteur: 240°C

Le mode d'étalonnage utilisé au laboratoire de l'IRSST pour les analyses de routine d'un mélange d'hydrocarbures est le suivant: une quantité connue du mélange d'hydrocarbures (identique à celui utilisé en milieu de travail) est mise en solution dans un solvant désorbant. Cette solution, ayant une concentration correspondant à environ 100% de la concentration moyenne admissible, est analysée par chromatographie en phase gazeuse. La surface sous tous les pics de cette solution d'étalonnage est intégrée et cette surface sert de comparaison à celle obtenue lors de l'injection de l'échantillon.

Un échantillon de procédé provenant du milieu de travail est donc essentiel pour effectuer le dosage d'un mélange d'hydrocarbures.

Analyse simultanée de produits simples et de mélanges d'hydrocarbures

La comparaison du chromatogramme d'un mélange d'hydrocarbures et de celui de produits simples démontre le degré de complexité de l'analyse des hydrocarbures. Le véritable problème analytique réside dans l'analyse simultanée de produits simples (retrouvés intrinsèquement dans le mélange d'hydrocarbures) et d'un mélange d'hydrocarbures (figure 3D). Des expositions mixtes de ce type sont fréquemment retrouvées dans le milieu de travail. Considérant l'étendue du modèle chromatographique d'un mélange d'hydrocarbures, il est presque impossible d'analyser une substance simple sans observer des problèmes d'interférences causés par la matrice complexe des hydrocarbures. Dans ces conditions, la concentration calculée du produit simple peut être surestimée, si le pic caractéristique de la substance à doser et celui d'une des substances du mélange ont le même temps de rétention.

La meilleure façon d'évaluer précisément un mélange d'hydrocarbures et de produits simples est d'utiliser une technique chromatographique permettant d'effectuer une séparation aussi spécifique que possible des substances contenues dans l'échantillon.

Une première technique serait l'utilisation des colonnes capillaires en silice fondue à film épais; le pouvoir de résolution chromatographique des mélanges complexes est ainsi considérablement amélioré car la plupart des constituants du mélange d'hydrocarbures sont séparés.

La figure 4A représente un chromatogramme à haute résolution d'un échantillon de solvant de caoutchouc. Ce chromatogramme, contenant approximativement soixante-dix pics, permet maintenant de se rendre compte de la complexité du solvant de caoutchouc. Les flèches 1 et 2 indiquent respectivement les pics du benzène et du toluène retrouvés intrinsèquement dans le solvant de caoutchouc. De la même façon, la figure 4B représente le même échantillon de solvant de caoutchouc avec en plus une quantité de benzène et de toluène correspondant à environ 100% de la norme. Il est facile de constater que les surfaces sous les pics du benzène et du toluène ont augmenté considérablement. Il est possible de faire de même pour le naphta VMP et le solvant Stoddard (figures 5 et 6). Il n'est pas certain cependant que l'analyse quantitative des trois isomères du xylène pourrait être effectuée en raison de la présence de nombreux pics aux temps de rétention de ces isomères du xylène. La chromatographie à haute résolution a aussi ses limites!

Afin d'illustrer la complexité de ce que pourrait constituer du point de vue analytique une exposition mixte de solvant de caoutchouc, naphta VMP et de solvant Stoddard, le chromatogramme de ces trois mélanges est représenté à la figure 7.

Une autre technique analytique permet non seulement de quantifier mais aussi d'identifier de façon positive une substance simple dans une matrice complexe. C'est la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM). La différence réside alors dans le principe de la détection, soit la spectrométrie de masse.

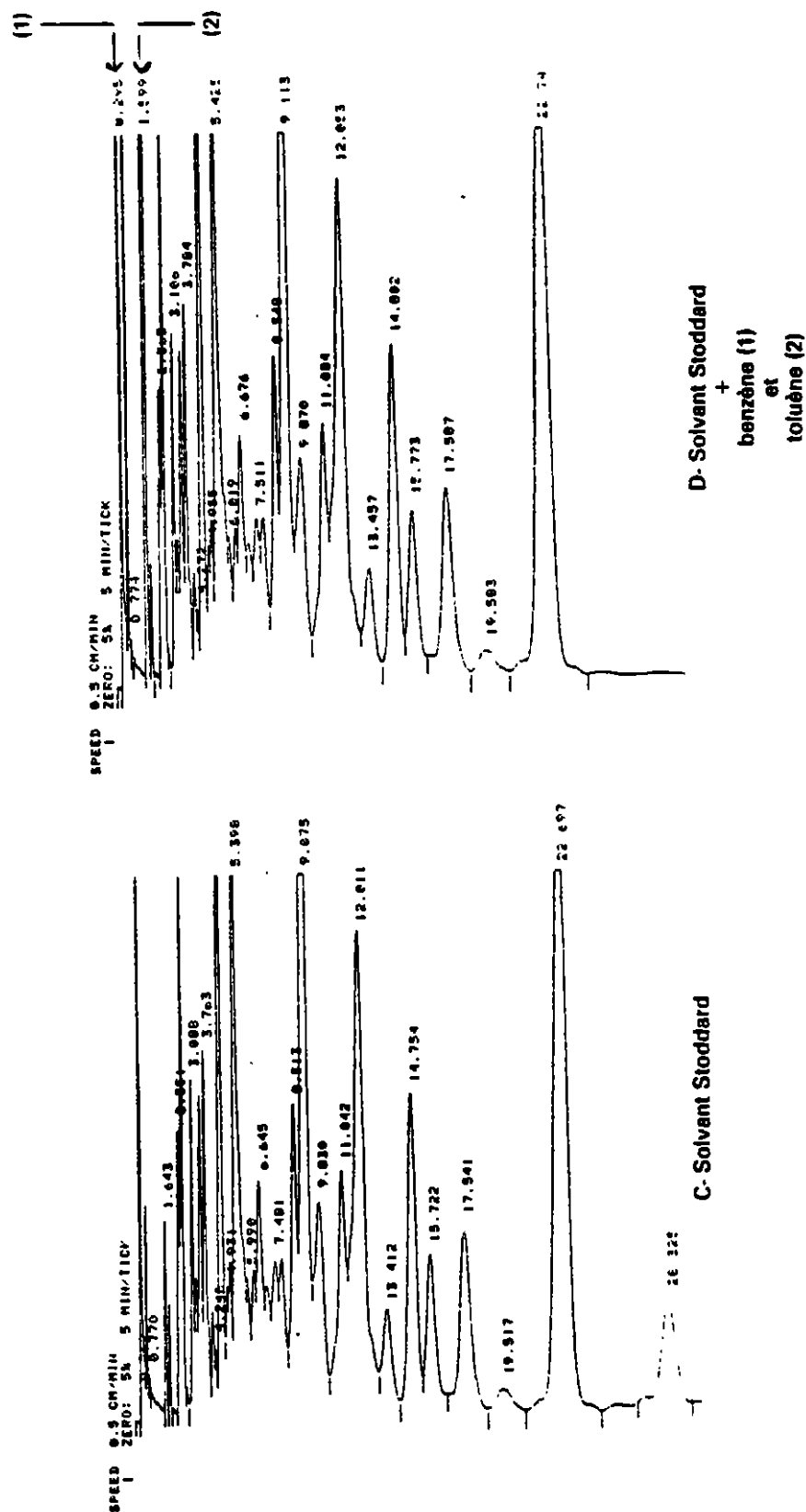
En spectrométrie de masse, lorsqu'une substance émerge de la colonne et pénètre dans le détecteur, les phénomènes suivants se produisent (figure 8). Des électrons ayant une énergie constante sont émis par une source. Ces électrons viennent en collision avec la substance. Celle-ci est alors ionisée; elle peut également être brisée en plus petits fragments, eux aussi ionisés. Tous les fragments ionisés sont alors accélérés puis traversent un filtre quadrupolaire au bout duquel se trouve un compteur d'ions. À un instant précis, le filtre ne laisse passer que les fragments ionisés dont le rapport de la masse sur la charge (m/z) est fixe; à l'instant suivant, ce sont ceux de masse $m + 1$ /charge z . Un balayage continu des masses de 35 à 550 est effectué approximativement à toutes les secondes. Un ordinateur enregistre à chaque moment l'intensité des ions qui parviennent au détecteur.

Il est important de souligner que la fragmentation d'une molécule sera toujours semblable, dans des conditions d'ionisation standardisées. Le spectrogramme de masse d'une molécule constitue d'une certaine façon son «empreinte digitale». La figure 9 représente le spectrogramme de masse de l'heptane et son patron de fragmentation caractéristique.

La CPG-SM permet donc, d'une part, d'analyser spécifiquement les ions caractéristiques d'une substance recherchée et, d'autre part, d'identifier une substance inconnue à l'aide d'une banque informatisée de spectrogrammes de masse ou de la connaissance de ces fragments associés à l'étude des réactions ions-molécules.

L'exemple de l'analyse du benzène dans le naphta VMP démontre bien les possibilités de cette technique. La figure 10 illustre le résultat de cette analyse par CPG-SM. Le tracé du bas correspond au chromatogramme de la totalité des ions détectés, alors que le tracé du haut correspond au chromatogramme des ions de masse 78 (ion caractéristique du benzène). La quantification peut s'effectuer selon l'un ou l'autre

Figure 3: Modèles chromatographiques de mélanges d'hydrocarbures (suite)

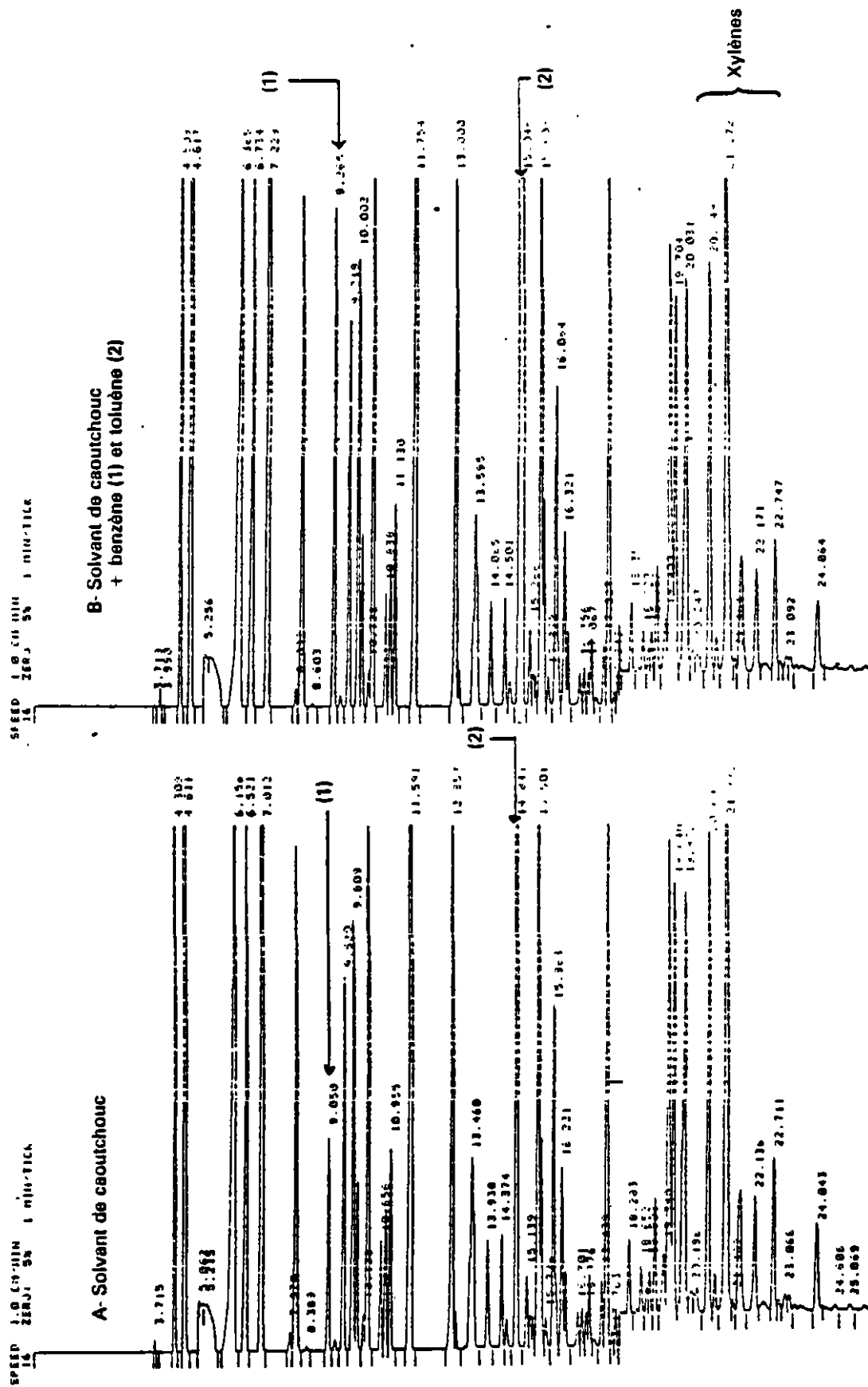


Conditions chromatographiques:

— Colonne: verre, 0,1% SP-1000/Carbopack C, 80-100 mesh, 2,4 mm x 2 mm

— Températures: injecteur: 210°C; four: 200°C; détecteur: 240°C

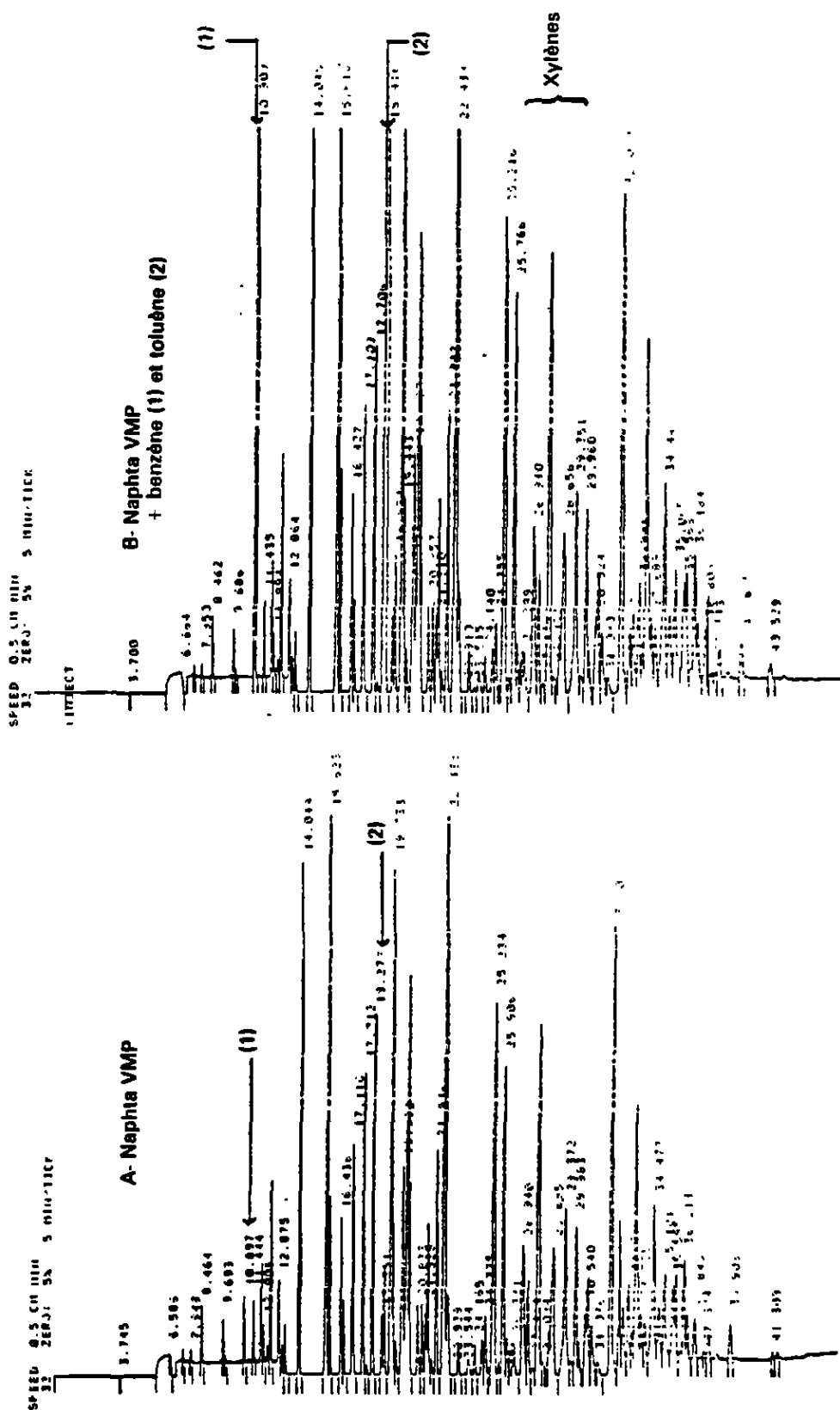
Figure 4: Chromatogrammes à haute résolution d'un solvant de caoutchouc



Conditions chromatographiques:

- Colonne capillaire en silicone.
- Colonne capillaire en silice fondue DB-1, 60 m x 0,32 mm; épaisseur du film 1 μ m.
- Température: injecteur: 50°C à 90°C (120°C/min); four: 50°C à 90°C (3°C/min); détecteur: 240°C.

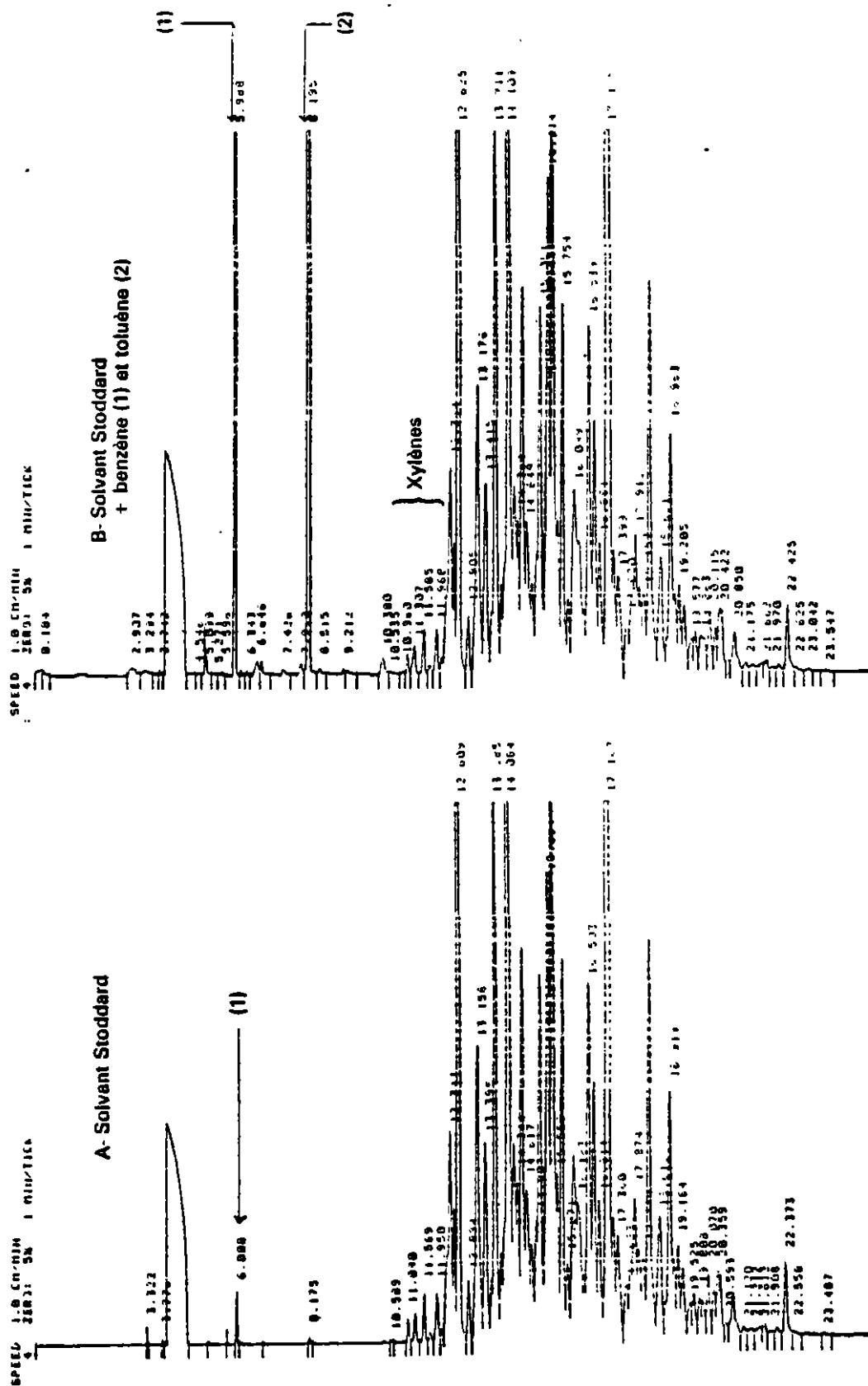
Figure 5: Chromatogrammes à haute résolution d'un naphtha VMP



Conditions chromatographiques:

- Colonne capillaire en silice fondue DB-1, 60 m x 0,32 mm; épaisseur du film 1 µm
- Température: injecteur: 40°C à 100°C (120°C/min); four: 40°C à 77°C (1,5°C/min) 77°C à 100°C (2,5°C/min)

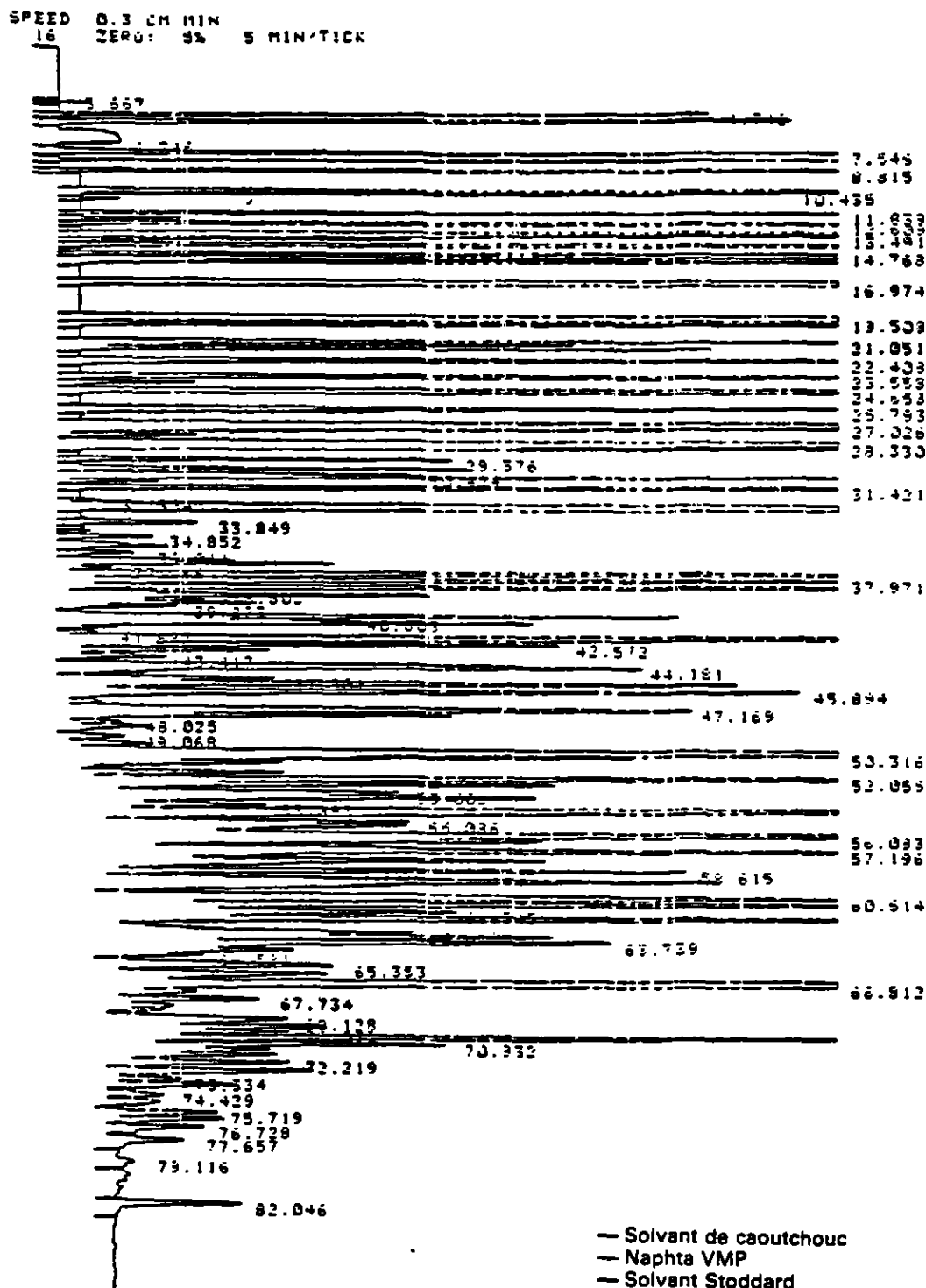
Figure 6: Chromatogrammes à haute résolution d'un solvant Stoddard



Conditions chromatographiques:

— Colonne capillaire en silice fondue DB-1, 60 m x 0.32 mm; épaisseur du film 1 µm
 — Température: injecteur: 40°C à 130°C (120°C/min); four: 60°C à 90°C (10°C/min) 90°C à 130°C (2°C/min)

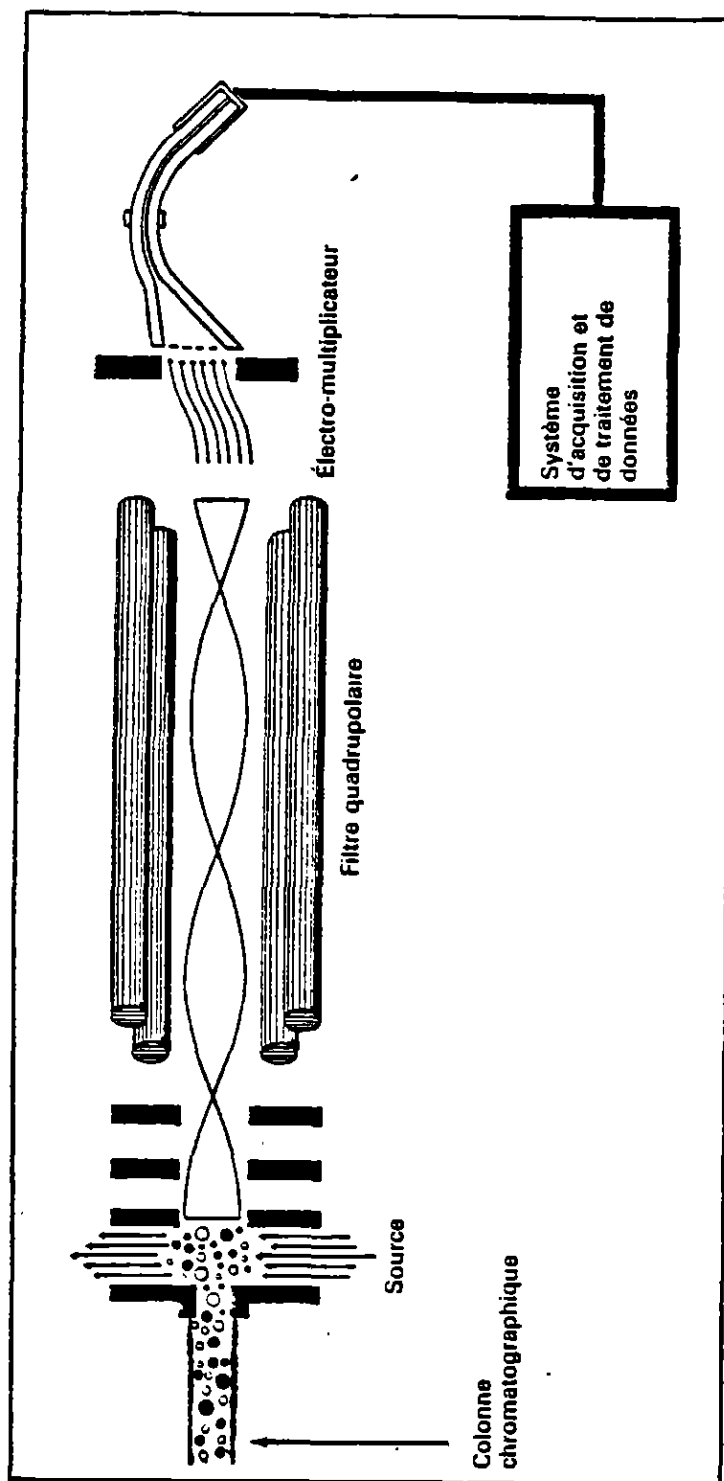
Figure 7: Chromatogramme à haute résolution de trois mélanges d'hydrocarbures



Conditions chromatographiques:

- Colonne capillaire en silice fondue DB-1, 60 m x 0,32 mm; épaisseur du film 1 μ m
- Température: injecteur: 40°C à 100°C (120°C/min); four: 40°C à 100°C (1°C/min)

Figure 8: Principe de la détection par spectrométrie de masse



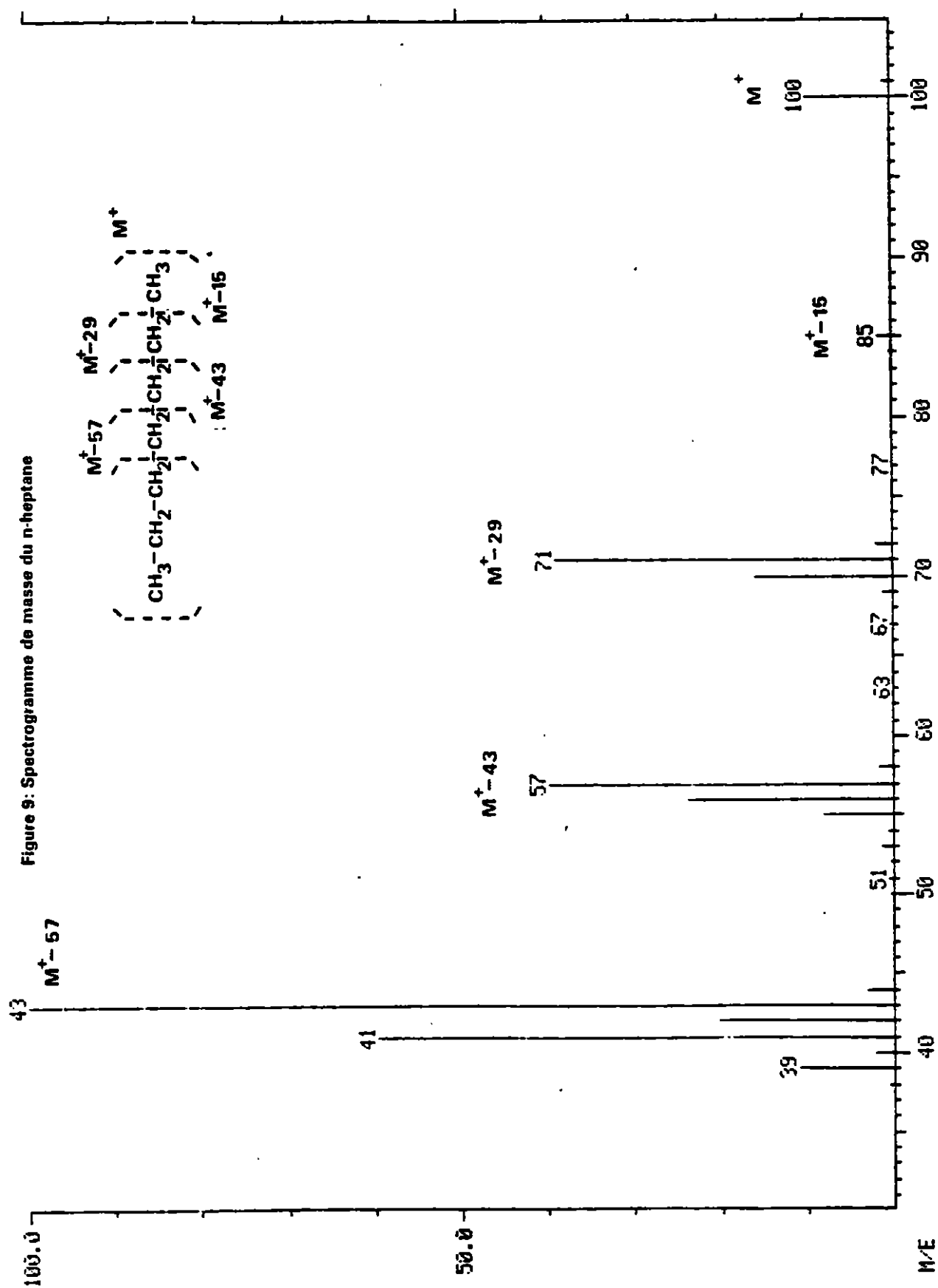
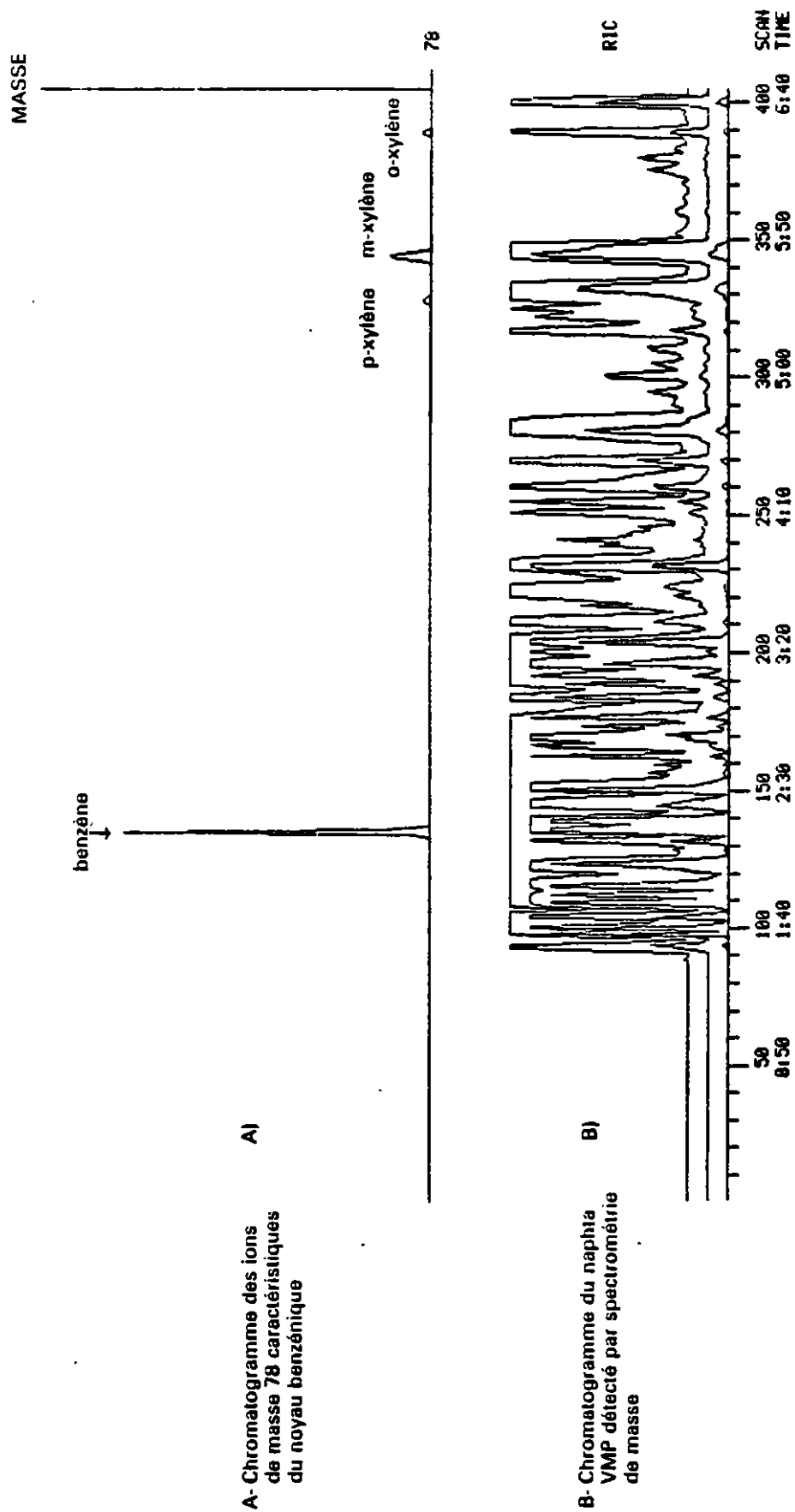


Figure 10: Analyse du benzène dans un naphtha VMP par CPG-SM



des chromatogrammes. Cependant, puisque les interférences sont moins apparentes sur le tracé des ions 78, la quantification effectuée à l'aide de ce tracé est donc plus simple. En réalité, une séparation chromatographique n'a pas besoin d'être complète (même si cela est souhaitable) puisqu'il y a une séparation des ions au niveau du spectromètre de masse permettant ainsi une quantification facile.

Cette technique est cependant fort complexe et très coûteuse, elle n'est donc réservée que pour les cas spéciaux nécessitant une caractérisation chimique poussée.

2.2 Problèmes d'interprétation des résultats analytiques

L'interprétation d'un résultat d'analyse est une étape aussi importante que l'échantillonnage et l'analyse dans un processus d'évaluation d'un contaminant. Les problèmes d'interprétation reliés à la mesure des hydrocarbures proviennent des difficultés techniques de dosage pour les raisons explicitées à la section 2.1, de la réglementation québécoise qui ne mentionne que trois mélanges types d'hydrocarbures sans toutefois les décrire explicitement et des biais inhérents à l'étalonnage.

2.2.1 Techniques de dosage

Du point de vue analytique, l'exemple de la figure 7 illustre bien les problèmes d'interprétation auxquels il faut s'attendre lors de l'analyse simultanée de plusieurs mélanges. Est-il possible, en effet, de distinguer clairement les différents mélanges réglementés sur ce chromatogramme? Quels sont les pics qui appartiennent au solvant de caoutchouc et au naphta VMP? En réalité, il est impossible de bien délimiter chacun de ces mélanges puisque ce chromatogramme représente une suite logique d'hydrocarbures de C_4 à C_{13} et non un mélange de trois classes distinctes d'hydrocarbures réglementés. L'analyse de deux mélanges d'hydrocarbures est donc impossible à réaliser dans le cadre des opérations de routine du laboratoire. Parfois, une évaluation partielle de l'exposition est réalisable en CPG-capillaire ou en CPG-SM.

De même, au cours de certaines analyses, l'analyse observe parfois la présence de mélanges d'hydrocarbures pouvant être désignés comme étant des naphas intermédiaires; par exemple lorsqu'il s'agit d'un mélange qui contient une fraction lourde du naphta VMP et une fraction légère du solvant Stoddard.

2.2.2 Choix de la norme à appliquer

Dans les deux cas précédents, à la difficulté technique d'analyse s'ajoute celle du choix de la norme à appliquer. De même, lors d'une exposition mixte à un mélange d'hydrocarbures et à des substances simples, il faut se demander s'il est davantage pertinent de doser les substances simples, le mélange d'hydrocarbures dans son ensemble ou bien les composantes intrinsèques les plus toxiques. Le benzène, par exemple, est une substance présente en proportion variable dans le solvant de caoutchouc. Puisque la norme du benzène est quarante fois inférieure à celle du solvant de caoutchouc, il est possible que la concentration du benzène dans un échantillon dépasse la norme tandis que celle du solvant de caoutchouc soit inférieure à la norme.

2.2.3 Mode d'étalonnage

Le mode d'étalonnage utilisé dans la méthode de dosage exige la mise en solution de quantités connues d'échantillon de procédé sous forme liquide. Cette manipulation introduit deux facteurs d'erreur.

Un premier facteur s'applique dans le cas du naphta de fabrication de peintures et de vernis. Au Québec, les concentrations moyenne et maximale admissibles (voir tableau II) sont respectivement de 300 et de 400 ppm, aucune valeur n'étant indiquée en mg/m^3 . Puisque le naphta de fabrication de peintures et de vernis est un mélange, le poids moléculaire moyen (P.M.) ne peut être déterminé avec exactitude. Si la norme avait été indiquée en mg/m^3 comme aux États-Unis (300 ppm ou 1 350 mg/m^3), il aurait été possible de calculer le P.M. Pour des raisons d'ordre analytique au niveau du mode d'étalonnage, il est essentiel de connaître le P.M. En conséquence, nous supposons un P.M. de 110 g/mole calculé à partir des normes en vigueur aux États-Unis.

Les résultats d'analyse fournis par les services de laboratoire de l'IRSST sont exprimés en mg/m^3 et le calcul subséquent en ppm doit être fait par l'intervenant. Cette lacune dans le *Règlement sur la qualité du milieu de travail* devrait être comblée dans la prochaine version où une norme en mg/m^3 devrait être indiquée.

Le deuxième facteur d'erreur provient du fait que le mélange d'hydrocarbures présent dans l'air est différent du mélange liquide utilisé pour l'étalonnage. Dans l'air, la proportion des produits plus volatils est augmentée et à l'inverse, celle des produits plus lourds est diminuée. Considérant que le calcul de la concentration se fait en intégrant la surface sous tous les pics, nous pouvons supposer qu'il y a compensation; ce phénomène est cependant difficilement quantifiable. L'erreur résultant de cette différence dans les proportions de ces substances volatiles est d'autant plus importante que l'écart des points d'ébullition des diverses substances présentes dans le mélange est grand.

Donc, l'interprétation de tout résultat analytique doit tenir compte de tous ces facteurs afin de conduire à des conclusions valables. Dans des cas complexes tels que l'évaluation de l'exposition des travailleurs à des mélanges d'hydrocarbures, l'utilisation des résultats environnementaux doit se faire en étroite collaboration entre l'analyste et l'intervenant en tenant compte des limites techniques et du niveau d'intervention.

Conclusion

Considérant la complexité intrinsèque des mélanges d'hydrocarbures et leur variabilité selon les utilisations, il est nécessaire d'adopter une stratégie analytique qui respecte et s'adapte à cette complexité. En réalité, il ne faut pas simplifier le problème en négligeant certaines facettes, mais l'aborder globalement, de façon aussi précise que possible, afin de fournir des résultats facilement interprétables. Malgré cette complexité, il est tout de même possible d'évaluer les mélanges d'hydrocarbures dans l'air par rapport aux normes en vigueur, en gardant en mémoire les points suivants:

- Il est absolument nécessaire de bien identifier le mélange d'hydrocarbures présent dans le milieu de travail. Les propriétés physiques et l'utilisation du mélange sont les informations de base permettant, d'une part, d'identifier le mélange et d'autre part, de définir un mode d'échantillonnage et une stratégie analytique efficaces. Bien des efforts inutiles peuvent ainsi être épargnés, si ces renseignements accompagnent la demande d'analyse.

- Pour la quantification d'un mélange, il est indispensable d'obtenir l'échantillon de procédé (cet échantillon étant la source de l'exposition) effectivement utilisé en milieu de travail.

- Enfin, il est essentiel pour tous les intervenants oeuvrant dans le domaine de la santé et de la sécurité au travail, de bien saisir les possibilités et les limites de l'ensemble du processus d'évaluation de la qualité du milieu, soit l'échantillonnage, l'analyse, l'étalonnage et le calcul des résultats. De plus, l'interprétation de tout résultat d'analyse devra être prudente et devra tenir compte de la nature complexe de ces mélanges et de la présence possible d'autres solvants.