

## Méthode analytique

# Détermination des amines dans l'air par LC-MS

### Responsable technique de la méthode

Pierre-Luc Cloutier, M. Sc., Chimiste

### Personne(s) ayant contribué à la présente version de cette méthode

Simon Aubin, M. Sc., Chimiste, CIH, ROH

Marielle Carrier, technicienne de laboratoire

MÉTHODES DE  
LABORATOIRES

MA-363



#### Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document. En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information. Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle. Les méthodes d'analyses ou d'étalonnage sont celles mises au point ou retenues par l'IRSST pour l'exécution de ses différents mandats. Elles peuvent requérir l'utilisation de matériels, d'opérations ou d'équipements dangereux. Ces méthodes n'ont pas pour but de mentionner tous les problèmes de sécurité associés avec leur utilisation. C'est la responsabilité de l'utilisateur d'établir les pratiques de santé et de sécurité appropriées. L'utilisation des données incluses dans ces méthodes se fera aux seuls risques de l'utilisateur : l'IRSST se dégage de toute responsabilité relative aux erreurs ou aux dommages qui découleraient de telle utilisation et de telle application. Les hyperliens qui apparaissent dans ce document ont été validés au moment de la publication.

Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.

#### Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2019

ISBN : 978-2-89797-085-7

ISSN : 0820-8395

Lorsque imprimé, ce document est non contrôlé.  
SVP vous référer au document disponible sur support informatique

No. Révision : 2 - Date de diffusion: 2019-09-24

Lorsque imprimé, ce document est non contrôlé.  
SVP vous référer au document disponible sur support informatique

No. Révision : 2 - Date de diffusion: 2019-09-24

SUBSTANCES	CAS	NORMES <sup>1</sup> (VEMP <sup>2</sup> )
Amino-2-éthanol	141-43-5	7,5 mg.m <sup>-3</sup>
Diéthanolamine	111-42-2	13 mg.m <sup>-3</sup>
Méthylamine	74-89-5	6,4 mg.m <sup>-3</sup>
Diméthylamine	124-40-3	9 mg.m <sup>-3</sup>
Isopropylamine	75-31-0	12 mg.m <sup>-3</sup>
Morpholine	100-91-8	71 mg.m <sup>-3</sup>
Aniline	62-53-3	7,6 mg.m <sup>-3</sup>

<sup>1</sup> Règlement sur la santé et la sécurité du travail

<sup>2</sup> VEMP (Valeur d'exposition moyenne pondérée)

## APPLICABILITÉ

Amines dans l'air.

**Domaine ( $\mu\text{g}/\text{filtre}$ ) :** Diéthanolamine : 1,5 à 23,4; Amino-2-éthanol : 0,9 à 13,6; Méthylamine : 0,4 à 5,9; Isopropylamine : 2,0 à 21,7; Morpholine : 7,5 à 128; Diméthylamine : 0,6 à 8,1; Aniline : 0,4 à 6,9.

**Remarque :** Des étalons de recouvrement deutérés sont utilisés pour évaluer les effets matrices et la performance générale de désorption/dérivation des amines.

**Coefficient de détermination ( $r^2$ )  $\geq 0,990$**

---

## LIMITATIONS ET INTERFÉRENCES

On distingue deux types d'interférences : les effets de matrice et les composés apparentés.

Les effets de matrice peuvent trouver leur origine lors de l'ionisation des ions qui vont affecter la réponse obtenue des composés d'intérêts (suppression ou surexpression du signal). Ils peuvent aussi subvenir lors de la chromatographie et affecter la qualité de celle-ci par une déviation des temps de rétention attendus pour les composés donnés ainsi que l'asymétrie des pics chromatographiques.

Une diminution de la sélectivité de la méthode peut aussi être observée par la présence de composés apparentés éluant près du composé d'intérêt et dont l'ionisation conduit à la présence des mêmes transitions que le composé évalué, soit un rapport masse/charge de l'ion précurseur et de l'ion fragment équivalent. Les ions de ces composés apparentés sont formés lors de la nébulisation et l'ionisation de ceux-ci à la sortie du chromatographe et ils sont fragmentés lors de leur passage dans la cellule de collision du spectromètre de masse en tandem de la même façon que l'ion précurseur. L'aire du pic calculée peut ainsi être surévaluée et/ou mal interprétée.

Plusieurs stratégies permettent d'éliminer et/ou de diminuer ces interférences. Les stratégies principales utilisées dans cette méthode d'analyse pour diminuer ou éliminer les interférences sont :

- L'ajout d'un étalon interne et d'étalons de recouvrement aux solutions d'étalonnage et aux échantillons;

- ▶ L'appariement de la composition (matrice) des solutions d'étalonnage et celle des solutions d'échantillon;
- ▶ La comparaison des ratios ioniques de deux ions par pics chromatographiques d'intérêts entre un étalon et l'échantillon (jusqu'à 20 % d'écart est toléré);
- ▶ Une dilution de l'échantillon pour diminuer les effets matrices lorsque observées.

Des biais peuvent aussi être obtenus dû à l'échantillonnage et peuvent être d'origines diverses. Une saturation ou une désorption des composés d'intérêts avec le filtre imprégné peut être observé en raison d'un volume de prélèvement trop élevé ou d'un prélèvement trop chargé. De plus, la forme (vapeurs, aérosols et/ou poussières) ainsi que la grosseur des particules captées sur le filtre peuvent affecter la capacité du filtre imprégné à stabiliser adéquatement les composés d'intérêts. Il est important de considérer tout élément pertinent lors du prélèvement afin de cibler les interférences le plus efficacement possible avant le traitement de l'échantillon et l'interprétation des résultats.

Il peut s'avérer qu'une interférence soit impossible à résoudre, causant une sous-estimation ou une surestimation du résultat. Une note au rapport est alors émise à cet effet.

## PRÉLÈVEMENT

### 1) Système d'échantillonnage

<b>Support</b>	Filtre en fibre de verre (FFV) 0,7 µm, 37 mm calciné et imprégné d'une solution d'acide sulfurique
<b>Type de dispositif</b>	Cassette 2 pièces en polypropylène avec support de plastique 37 mm

**Consigne** : Un échantillon-témoin contenant un filtre provenant du même lot doit être prévu.

**Remarque** : L'analyse gravimétrique n'est pas effectuée pour cette analyse.

### 2) Conditions de prélèvement recommandées

**Débit** : 1,0 L.min<sup>-1</sup>

**Temps d'échantillonnage** : 15 min

**Volume d'échantillonnage** : 15 litres (L)

### 3) Durée de conservation testée et validée du matériel

À 4 °C durant 2 ans.

### 4) Entreposage des échantillons

À 4 °C.

Durée maximale : indéterminé

### 5) Détails

Retirer les bouchons de la cassette et relier la partie arrière (bouchon rouge) à l'aide d'un tube flexible à la pompe.

Procéder à l'échantillonnage selon le débit et la durée recommandée.

Après l'échantillonnage, replacer les bouchons sur la cassette et bien emballer pour l'expédition.

Tous les échantillons doivent être conservés au réfrigérateur (≈4°C) en attendant leur envoi au laboratoire.

Pour plus d'information sur l'échantillonnage, se référer au *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail*<sup>1</sup>.

### Commentaires :

Les conditions pour les prélèvements sont des conditions recommandées. Elles peuvent être modifiées en cas de besoin.

## RÉACTIFS ET ÉTALONS

- Chlorure de dansyle, 95 %, (CAS 605-65-2)
- Diéthanolamine, > 98 %, grade réactif, (CAS 111-42-2)
- Éthanolamine, > 99,5 %, purifié par redistillation, (CAS 141-43-5)
- Méthylamine, 40 % (p/v), en solution dans l'eau, (CAS 74-89-5)
- Isopropylamine, 99,5 %, (CAS 75-31-0)
- Morpholine, > 99 %, purifié par redistillation, (CAS 110-91-8)
- Diméthylamine, > 40 % (p/v), en solution dans l'eau, (CAS 124-40-3)
- Aniline, grade ACS, > 99,5%
- D<sub>4</sub>-Éthanolamine, D<sub>8</sub>-Morpholine et D<sub>5</sub>-Aniline
- Bicarbonate de sodium, grade ACS
- Acétate d'ammonium, grade ACS ou supérieur
- Eau Optima, grade LC/MS
- Acétonitrile Optima, grade LC/MS
- Méthanol Optima, grade LC/MS
- Amines dansylés (DNS),
  - DNS-Diéthanolamine, 98 %, (CAS 96100-89-9)
  - DNS-Éthanolamine, 98 %, (CAS 5282-89-3)
  - DNS-Méthylamine, 98 %, (CAS 5285-87-1)
  - DNS-Isopropylamine, 98 %, (CAS 113850-15-0)
  - DNS-Morpholine, 98 %, (CAS 78323-98-5)
  - DNS-Diméthylamine, 98 %, (CAS 6059-62-7)
  - DNS-Aniline, 98 %, (CAS 34532-47-3)
- N-dansyl-1-(2-methoxyphenyl)piperazine (DNS-MOPIP), 98 %, (CAS 439935-18-9)
- Argon, pureté > 99,998 %
- Acide sulfurique, grade ACS ou supérieur

## Commentaires :

Des étalons de recouvrement deutérés sont utilisés pour évaluer les effets matrices et la performance générale de désorption/dérivation des amines. Veuillez noter que l'utilisation d'une colonne équivalente peut être effectuée en tenant compte que des ajustements chromatographiques peuvent être requis.

## APPAREILLAGE ET MATÉRIEL

- Pinces avec pointes inertes pour la manipulation des filtres
- Fioles jaugées de volume approprié munies de bouchons étanches pour la préparation de solutions étalons ou de contrôles
- Seringues jaugées en verre de volume approprié pour la préparation de solutions étalons ou de contrôles
- Filtres Millex GV (0,22 µm, 13 mm)
- Jarres de verre de 30 mL
- Colonne : ACQUITY UPLC HSS T3, 1,8 µm, 50 mm x 2,1 mm D.I. munie d'une pré-colonne ACQUITY UPLC HSS T3, 1,8 µm, 5 mm x 2,1 mm D.I.
- Chromatographe liquide ultra performance (UPLC)
- Spectromètre de masse triple quadripole à électro-nébulisation (MS/MS)
- Balance analytique

## PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Nombre d'étapes de préparation : 5

Étape 1	Effectuer la calcination des filtres de fibre de verre.
Étape 2	Préparer une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,75 % v/v dans du méthanol (750 µL de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dans 100 mL de méthanol).
Étape 3	Sur un papier d'aluminium neuf, déposer les filtres en fibre de verre en plaçant le côté ondulé sur le dessus.
Étape 4	À l'aide d'une pipette, ajouter lentement 600 µL de la solution préparée sur chacun des filtres.
Étape 5	Placer les filtres imprégnés dans un dessiccateur et laisser évaporer une nuit à l'abri de la poussière.

## PRÉPARATION DE L'ANALYSE

Nombre d'étapes de préparation : 11

Étape 1	Préparer un mélange d'acétonitrile : eau (90 :10, v/v).
Étape 2	Préparer la solution de désorption/dérivation dans un ballon de 100 mL en dissolvant 200 mg de chlorure de dansyle avec 90 mL du mélange acétonitrile : eau (90 :10, v/v).
Étape 3	Compléter au volume avec le mélange acétonitrile : eau (90 :10, v/v). <b>Note</b> : Des étalons de recouvrement sont ajoutés juste avant de compléter au volume et d'utiliser cette solution.
Étape 4	Mettre le filtre de l'échantillon dans une jarre de verre.
Étape 5	Ajouter 5 mL de la solution de désorption/dérivation dans la jarre. Agiter légèrement.
Étape 6	Ajouter 150 mg de bicarbonate de sodium dans la jarre afin de neutraliser l'acide généré lors de la dérivation et l'acide contenu sur les filtres. Agiter légèrement.
Étape 7	Placer la jarre à l'abri de la lumière dans une boîte. Agiter 30 minutes.
Étape 8	Laisser dériver les échantillons pendant une nuit.
Étape 9	Filtrer les échantillons, les standards avec une seringue munie d'un filtre Millex GV (0,22 µm, 13mm) dans un vial ambré de 4 mL.
Étape 10	Dans un vial ambré, ajouter 900 µL de la solution d'étalon interne DNS-MOPIP à 0,06 µg/mL et 100 µL de l'échantillon ou du standard filtré.
Étape 11	Analyser par UPLC-MS/MS les échantillons et les étalons.

**Commentaires :**

Les échantillons de contrôle qualité (CQ) et les étalons (solutions de dérivés dansylés) sont préparés en utilisant des filtres imprégnés non-exposés placés dans des jarres. Les solutions de contrôle de qualité et les solutions d'étalons sont ajoutées après l'ajout du 5 mL de la solution de désorption/dérivation et suivent la même procédure que les échantillons (voir étape 6 et suivantes). Les étalons sont préparés de manière à couvrir l'ensemble du domaine d'étalonnage de chacune des amines.

Les étalons sont préparés en utilisant des dérivés dansylés d'amines, alors que les CQ sont préparés en utilisant des amines non-dansylées.

**CONDITIONS ANALYTIQUES**

<b>Technique analytique</b>	:	Chromatographe liquide ultra performance couplé à un spectromètre de masse en tandem (UPLC-MS/MS)
<b>Source d'ionisation/Polarité</b>	:	ESI+
<b>Pompe</b>	:	Quatenaire
<b>Colonne/Température</b>	:	ACQUITY UPLC HSS T3, 1,8 µm, 50 mm X 2,1 mm D. I. à 40 °C

**Gradient**

Éluants	A : Eau LC/MS B : Acétonitrile LC/MS C : Acétate d'ammonium 10 mM pH 7 D : Méthanol LC/MS			
	% A	% B	% C	% D
0,0 min	50	12	10	28
0,7 min	50	12	10	28
1,5 min	40	30	10	20
3,5 min	40	35	10	15
5,0 min	5	70	10	15
6,0 min	5	70	10	15
6,5 min	50	12	10	28

<b>Débit</b>	:	0,6 mL/min
<b>Standard interne</b>	:	DNS-MOPIP
<b>Débit de gaz de désolvatation</b>	:	1000 L/ h (azote)
<b>Température de la source</b>	:	150 °C
<b>Température de désolvatation</b>	:	500 °C
<b>Capillaire</b>	:	0,6 kV

**Temps de rétention et transits :**

Analyte	RRT <sup>(1)</sup>	Transition de quantification	Voltage au cône (V)	Énergie de collision (V)	Transition de confirmation	Voltage au cône (V)	Énergie de collision (V)
ISTD-DNS-MOPIP	1	462,2 > 192,0	50	20	426,2 > 170,1	50	34
Amino-2-éthanol	0,34	295,1 > 280,1	44	16	295,1 > 170,3	44	18
Diéthanolamine	0,35	339,2 > 252,1	34	16	339,2 > 157,1	34	24
Méthylamine	0,43	265,1 > 250,1	38	16	265,1 > 170,4	38	20
Morpholine	0,61	321,1 > 306,1	54	18	321,1 > 170,6	54	24
Diméthylamine	0,63	279,1 > 264,1	46	16	279,1 > 170,5	46	20
Isopropylamine	0,67	293,1 > 278,1	46	16	293,1 > 170,5	46	24
Aniline	0,80	327,1 > 247,0	54	20	327,1 > 247,0	54	24
D <sub>4</sub> -Amino-2-éthanol	0,34	299,1 > 284,1	44	16			
D <sub>8</sub> -Morpholine	0,61	329,3 > 314,2	54	18			
D <sub>5</sub> -Aniline	0,80	332,2 > 317,2	54	20			

<sup>(1)</sup> **Note** : Les temps de rétention sont exprimés en temps de rétention relatif (RRT) par rapport à l'étalon interne (DNS-MOPIP) dû aux variations qui peuvent survenir quant au choix du système chromatographique et/ou de la colonne chromatographique utilisée. Les transitions fournies sont à titre informatif seulement. Les paramètres d'ionisation et de collision sont fournis à titre informatif seulement dus aux variations de nomenclature et de valeur d'un manufacturier de spectromètre de masse à l'autre. Les standards devraient être infusés afin de documenter ces paramètres et confirmer les transitions citées plus haut. De plus, les ratios entre les deux transitions devraient être documentés afin de confirmer les pics observés en acceptant plus ou moins 20 % d'écart quant au ratio attendu.



## ÉTALONNAGE

La concentration de l'échantillon est déterminée par une équation de type polynomiale tel qu'indiqué ici-bas :

$$[Surface] = A[\mu g]^2 + B[\mu g] + C$$

### Commentaires :

La concentration des amines déterminée dans l'échantillon doit se situer dans le domaine de l'étalonnage de la méthode analysée. S'il s'avère que la concentration d'amines dans l'échantillon est supérieure à la concentration la plus élevée de ce domaine, une dilution appropriée de l'échantillon est effectuée, puis l'analyse est réalisée de nouveau en tenant compte du facteur de dilution lors des calculs.

## CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Calcul de la concentration de l'élément considéré pour l'échantillon d'air :

$$[\mu g] = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4A * (C - [Surface])}}{2A}$$

Où :

$\mu g$  = Quantité de l'élément dans le filtre échantillonné, en  $\mu g/\text{filtre}$   
A, B, C = Facteurs obtenus de la droite d'étalonnage de type polynomiale  
Surface = Aire intégrée du pic chromatographique d'intérêt

$$[\mu g / m^3] = \frac{[\mu g] * F}{V}$$

Où :

$\mu g/m^3$  = Concentration de l'élément dans l'échantillon d'air, en  $\mu g/m^3$   
F = Facteur de correction (voir commentaires)  
V = Volume en  $m^3$

### Commentaires :

La méthylamine et la diméthylamine sont dérivées de manière incomplète par le chlorure de dansyle. Étant donné que la courbe d'étalonnage est réalisée à partir d'étalons dansylés, les quantités d'amines en  $\mu g$  sont donc corrigées pour tenir compte de la dérivation. Un facteur de 1,161 est utilisé pour la méthylamine et de 1,145 pour la diméthylamine. La dérivation est complète pour les autres amines et donc, le facteur de correction est égal à 1 pour ces amines.

## VALIDATION

Remarque : Ces données de validation représentent la performance de la méthode au moment de sa publication. Pour les valeurs à jour de certaines données, consulter le site Web de l'IRSST.

### Limite de détection et Limite de quantification

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	LIMITE DE DÉTECTION ( $\mu\text{g.filtre}^{-1}$ )	LIMITE DE QUANTIFICATION ( $\mu\text{g.filtre}^{-1}$ )
Amino-2-éthanol	0,02	0,09
Diéthanolamine	0,09	0,3
Méthylamine	0,01	0,04
Diméthylamine	0,06	0,2
Isopropylamine	0,05	0,2
Morpholine	0,1	0,4
Aniline	0,02	0,05

### Précision (Fidélité)

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉPLICABILITÉ (%)	RÉPÉTABILITÉ (%)
Amino-2-éthanol	1,6 %	5,2 %
Diéthanolamine	5,7 %	5,9 %
Méthylamine	1,5 %	5,0 %
Diméthylamine	1,7 %	5,7 %
Isopropylamine	2,1 %	3,8 %
Morpholine	1,5 %	4,6 %
Aniline	1,4 %	3,6 %

### Justesse

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	JUSTESSE (%)
Amino-2-éthanol	99,3 %
Diéthanolamine	97,0 %
Méthylamine	97,2 %
Diméthylamine	97,1 %
Isopropylamine	95,3 %
Morpholine	96,1 %
Aniline	99,0 %

### Récupération

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	RÉCUPÉRATION (%)
Amino-2-éthanol	101,8 %
Diéthanolamine	101,5 %
Méthylamine	86,1 %
Diméthylamine	87,3 %
Isopropylamine	97,0 %
Morpholine	100,7 %
Aniline	98,6 %

## Incertitude analytique

Remarque : Ces données représentent la performance de la méthode au moment de sa publication. Pour les valeurs d'incertitude analytique à jour, consulter le site web de l'IRSST.

L'incertitude de mesure analytique ( $CV_a$ ) de la méthode est déterminée à partir de résultats individuels obtenus sur des échantillons soumis à l'ensemble de la procédure analytique. Celle-ci ne tient pas compte d'un seuil de probabilité (95 %, par exemple), ni de la contribution de l'incertitude associée à l'échantillonnage.

COMPOSÉ OU ÉLÉMENT	$CV_a$ (%)
Amino-2-éthanol	7,7 %
Diéthanolamine	7,7 %
Méthylamine	7,8 %
Diméthylamine	9,5 %
Isopropylamine	2,5 %
Morpholine	7,6 %
Aniline	8,0 %

Pour information supplémentaire sur la détermination des incertitudes, se référer au *Document Explicatif pour éléments de validation de méthodes*, I-G-041, de la Direction des Laboratoires de l'IRSST.

## RÉFÉRENCES

- Drolet, D. et Beauchamp, G. (2012). *Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air en milieu de travail - Guide technique T-06*. Montréal : Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail,. Tiré de <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/T-06.pdf>
- Fournier, M. (2006). *Développement d'une méthode pour la détermination globale des amines dans l'air du milieu de travail*. (Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Montréal, Montréal, Canada).
- Fournier, M., Lesage, J., Ostiguy, C. et Van Tra, H. (2007). *Développement et validation d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse pour l'évaluation globale des amines en milieu de travail*. Montréal : Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail.
- Fournier, M., Lesage, J., Ostiguy, C. et Van Tra, H. (2008). Sampling and analytical methodology development for the determination of primary and secondary low molecular weight amines in ambient air. *J Environ Monit*, 10(3), 379-386. doi: 10.1039/b719091n
- Loi sur la santé et la sécurité du travail. L.R.Q., Chapitre S-2.1. (2018). Tiré de <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/showdoc/cs/S-2.1>
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). (1991). m-, o-, p-Phenylenediamine. Tiré de <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org087/org087.html>
- Occupational Safety and Health Administration (OSHA). (1997). Hydrazine. Tiré de <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org108/org108.html>
- Ostiguy, C., Transchand, S., Lesage, J. et 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 composés (Rapport R-338)*. Montréal : Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail.
- SKC. Operating instructions. Preloaded Coated Filters Cat. No 225-9004. Tiré de <https://www.skinc.com/catalog/pdf/instructions/40033.pdf>
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail, Chapitre S-2.1, r. 13. (2018). Tiré de <http://legisquebec.gouv.qc.ca/fr/showdoc/cr/S-2.1.%20r.%2013>