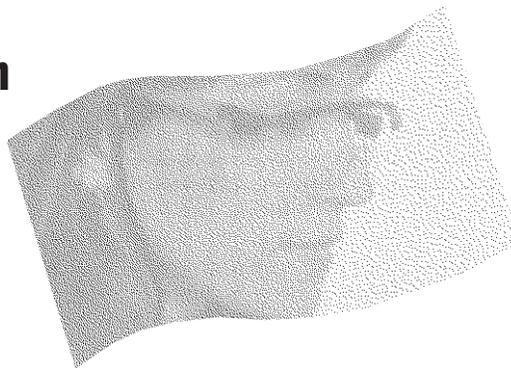


**Développement exploratoire
d'une approche pour l'évaluation
des amines en milieu de travail
et documentation des procédés
industriels utilisant
ces substances**



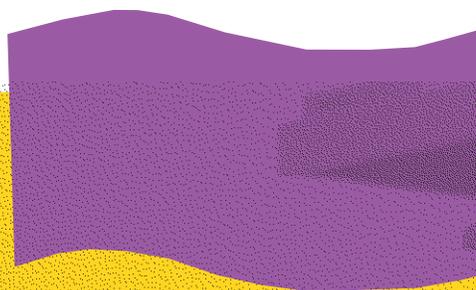
**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

Claude Ostiguy
Sylvain Tranchand
Jacques Lesage
Huu Van Tra

Mai 2003

R-338

RAPPORT





Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

NOS RECHERCHES *travaillent* pour vous !

MISSION

- ▶ Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes.
- ▶ Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.
- ▶ Assurer la diffusion des connaissances, jouer un rôle de référence scientifique et d'expert.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission de la santé et de la sécurité du travail.

POUR EN SAVOIR PLUS...

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour.
De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement.
www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CSST.
Abonnement : 1-817-221-7046

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec
2003

IRSST - Direction des communications
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1551
Télécopieur : (514) 288-7636
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca

© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
mai 2003.

Développement exploratoire d'une approche pour l'évaluation des amines en milieu de travail et documentation des procédés industriels utilisant ces substances

Claude Ostiguy¹, Sylvain Tranchand^{2,3},
Jacques Lesage³, et Huu Van Tra²

¹Direction des opérations, IRSST

²Département de chimie, UQAM

³Services et expertises de laboratoire, IRSST

ÉTUDES ET
RECHERCHES

RAPPORT

Cliquez recherche
www.irsst.qc.ca



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

Cette étude a été financée par l'IRSST. Les conclusions et recommandations sont celles des auteurs.

CONFORMÉMENT AUX POLITIQUES DE L'IRSST

Les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document
ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

SOMMAIRE

Le règlement sur la qualité du milieu de travail contient des normes pour quarante-quatre amines différentes. Les risques à la santé de l'exposition à ces substances sont très diversifiés allant de l'irritation cutanée au cancer alors que plusieurs sont allergènes cutanés ou respiratoires et que d'autres peuvent causer divers problèmes, dont plusieurs d'ordre pulmonaires. La présente activité a permis d'identifier les activités industrielles mettant en oeuvre l'une ou l'autre de ces amines de même que de répertorier celles qui sont les plus susceptibles d'être rencontrées dans les entreprises québécoises. Globalement, l'industrie chimique, l'industrie des peintures et adhésifs et l'industrie des polymères et du caoutchouc sont les principaux utilisateurs avec près de 60% des applications. Ces substances sont également utilisées dans les secteurs des aliments, de l'agriculture, du traitement des eaux, du papier, dans l'industrie pétrolière, le textile, la construction, la biotechnologie et le domaine des cosmétiques. Les amines les plus susceptibles d'être rencontrées sont l'amino-2 éthanol, la diéthanolamine, le diéthylène triamine et la morpholine, chacune étant présente dans au-delà de 100 mélanges industriels vendus au Québec.

Les études en laboratoire ont permis, dans une phase d'évaluation préliminaire, le développement d'une nouvelle méthode de prélèvement et d'analyse permettant la détermination simultanée en phase vapeur de trois amines de classes différentes, la diéthanolamine (une alcool amine), l'aniline (une amine primaire aromatique) et la diméthylamine (une amine secondaire aliphatique) alors que les méthodes disponibles requéraient trois prélèvements et analyses différents. Ces trois amines ont été choisies dans le but d'appliquer éventuellement cette méthode aux 44 amines réglementées au Québec. Les amines sont échantillonnées sur un système à doubles filtres en fibres de verre de 37 mm disposés en série dans une cassette. Les filtres sont imprégnés d'un réactif, le chlorure de 5-diméthylaminonaphtalène-1-sulphonyle (DANS) pour dériver les amines. L'utilisation d'un co-solvant sur les filtres accroît l'efficacité de capture des amines. Les dérivés sont désorbés dans l'acétonitrile puis analysés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) couplée à la détection par fluorescence. La méthode mise au point pour trois amines de classes chimiques différentes a été comparée en laboratoire à la méthode NIOSH 2002 (National Institute of Occupational Safety and Health) validée pour l'aniline. La récupération des amines par le système de prélèvement est de l'ordre de 100%. Les limites de détection de la méthode développée sont de 100 à 1000 fois plus basses que les normes québécoises actuelles en hygiène industrielle.

Cette activité préliminaire a permis d'identifier les grandes catégories d'utilisation des amines et de démontrer la faisabilité de développer une méthode analytique qui pourrait permettre d'évaluer différentes amines en milieu de travail. Dans une phase subséquente, la méthode développée sera implantée de façon rigoureuse en laboratoire et évaluée sur d'autres amines de même qu'elle sera validée en milieu de travail afin de s'assurer de son efficacité globale. Le développement d'une telle méthode fournira un outil contribuant à l'évaluation des risques d'exposition professionnelle aux amines dans les entreprises québécoises.

TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	1
1. INTRODUCTION	4
1.1 SITUATION QUÉBÉCOISE.....	4
1.2 QUELQUES UTILISATIONS COURANTES	4
1.3 LES PRINCIPAUX RISQUES À LA SANTÉ.....	5
1.4 CONNAISSANCES ANALYTIQUES INTERNATIONALES ACTUELLES.....	6
1.5 NOS CONNAISSANCES ACTUELLES SUR L'ÉVALUATION : MÉTHODE IRSST	7
2. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE	7
3. PROCÉDÉS UTILISANT DES AMINES	8
3.1 AMINES RÉGLEMENTÉES AU QUÉBEC	8
3.2 PRINCIPAUX SECTEURS INDUSTRIELS UTILISANT DES AMINES	8
3.3 LES PRODUITS ET MÉLANGES INDUSTRIELS COMMERCIALEMENT DISPONIBLES AU QUÉBEC	11
3.4 VOLUMES D'UTILISATION AMÉRICAINE DES AMINES	12
3.5 LES AMINES LES PLUS SUSCEPTIBLES D'ÊTRE UTILISÉES AU QUÉBEC	13
4. ÉTUDE EXPLORATOIRE SUR LA MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE.....	15
4.1 CONSIDÉRATIONS MÉTHODOLOGIQUES	15
4.1.1 <i>Choix des amines pour le développement analytique.....</i>	<i>15</i>
4.1.2 <i>Approche globale à l'évaluation de l'exposition.....</i>	<i>15</i>
4.1.3 <i>Sélection du système d'échantillonnage :</i>	<i>15</i>
4.1.4 <i>Choix du réactif.....</i>	<i>17</i>
4.1.5 <i>Analyse et quantification</i>	<i>19</i>
4.2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	19
4.2.1 <i>Réactifs et matériels</i>	<i>19</i>
4.2.2 <i>Synthèse des dérivés du DANS</i>	<i>20</i>
4.2.3 <i>Préparations des solutions standards pour les courbes d'étalonnage.....</i>	<i>20</i>
4.2.4 <i>Génération des vapeurs d'amines et conditions d'échantillonnage.....</i>	<i>21</i>
4.2.5 <i>Conditions d'analyse</i>	<i>22</i>

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION	24
5.1 CHOIX DU RÉACTIF.....	24
5.2 EFFICACITÉ DE DÉSORPTION.....	25
5.3 RÉSULTATS DE L'ÉCHANTILLONNAGE DES AMINES SUR FILTRES EN FIBRE DE VERRE	25
5.4 DOMAINE DE LINÉARITÉ.....	25
5.5 LIMITE DE DÉTECTION SUR LES FILTRES	28
5.6 VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DE GÉNÉRATION D'AMINE PAR LA MÉTHODE VALIDÉE NIOSH	28
CONCLUSION.....	31
BIBLIOGRAPHIE	32
ANNEXE 1 : LISTE DES AMINES RÉGLEMENTÉES AU QUÉBEC	34
ANNEXE 2 : PRINCIPALES AMINES UTILISÉES PAR SECTEUR INDUSTRIEL	36
ANNEXE 3 : VOLUME DE PRODUCTION ET PRINCIPALES UTILISATIONS AMÉRICAINES DE CHAQUE AMINE	37
ANNEXE 4 : FRÉQUENCE D'APPARITION DE CHAQUE AMINE DANS DES SOLUTIONS INDUSTRIELLES DISTRIBUÉES AU QUÉBEC	43

1. INTRODUCTION

1.1 Situation québécoise

L'annexe 1 du règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST) liste 44 amines retrouvées parmi les 695 substances actuellement réglementées, soit plus de 6% du total des substances actuellement réglementées. Plusieurs de ces substances ont des mentions de cancérogénicité (16) ou peuvent causer des problèmes cutanés (27)¹. Dans cette étude, sont considérées comme des amines toutes les substances contenant une liaison NH, indépendamment des atomes voisins.

Cette situation s'est traduite par plusieurs demandes antérieures de développement de méthodes analytiques par les intervenants SST québécois. Ces demandes permettent d'affirmer que plusieurs types d'amines et de polyamines primaires et secondaires sont utilisées au Québec et ce, dans divers procédés industriels. Les utilisations exactes, les procédés et les substances en cause, les populations de travailleurs potentiellement exposés de même que les niveaux d'exposition professionnelle ne sont pas documentés au Québec, faute de méthode analytique adéquate.

1.2 Quelques utilisations courantes

La littérature rapporte que ces substances sont retrouvées dans de nombreux procédés industriels²⁻⁸. À titre d'exemple, l'aniline est utilisée pour des productions très variées : isocyanates, caoutchouc, pigments et teintures, herbicides, encres, résines, vernis, parfums, fibres synthétiques, décapant à peinture, agent de blanchiment, catalyseur et stabilisateur. L'éthanolamine sert à la fabrication d'agents tensioactifs pour les textiles et les métaux, dans les solutions ondulantes pour cheveux; comme agent de dispersion en agriculture mais l'épuration des gaz acides industriels tels le H₂S et le CO₂ représentent la plus forte proportion de son utilisation. L'utilisation dans le domaine pétrolier et en climatisation de l'air ainsi que la synthèse de la morpholine représentent d'autres utilisations courantes de l'éthanolamine.

Il ne faut pas oublier que plusieurs amines sont aussi utilisées comme catalyseurs de réaction dans la production de produits de polyuréthanes et d'époxy. À titre d'exemple, dans le seul domaine de la synthèse des polyuréthanes, un bulletin technique d'information produit par la division polyuréthane de la société américaine des industries plastiques⁸ liste 22 amines fréquemment utilisées comme catalyseurs de réaction dont plusieurs sont réglementées au Québec.

En plus d'être fréquemment retrouvés comme intermédiaires ou produits dans divers procédés industriels, les volumes utilisés sont importants et en croissance pour plusieurs amines. À titre d'exemple, les États-Unis ont produit 437 000 tonnes métriques d'aniline en 1991⁹. Avec une augmentation soutenue de plus de 7% par année, la production a atteint 867 000 tonnes métriques en 2001⁹. D'ailleurs, parmi les substances chimiques produites à grands volumes, l'aniline est la seule, parmi les substances organiques, dont la production avait augmenté en 2001, dans un contexte de situation économique difficile.

1.3 Les principaux risques à la santé

Quoiqu'il soit difficile de généraliser quant aux risques à la santé reliés à l'exposition professionnelle aux différentes amines utilisées dans divers procédés industriels, il est tout de même reconnu qu'une surexposition à ces substances peut causer des effets néfastes nombreux et variés à la santé des travailleurs^{4,5,7,8}. Dans le cas des amines qui sont reliées à de nombreux procédés industriels, trois des quatre voies potentielles d'absorption soit l'inhalation, le contact cutané et le contact oculaire devront être pris en compte alors que l'ingestion ne cause normalement pas de problème en hygiène industrielle.

Lauwery's⁵ résume ainsi les principaux risques reliés aux amines aliphatiques dont il inclut les monoamines, les diamines, les triamines ainsi que les alcools amines. Corps alcalins dont plusieurs ont une odeur ammoniacale, les vapeurs et les solutions ont une action irritante sur la peau pouvant aller jusqu'à la nécrose alors que certaines amines peuvent conduire à l'apparition de dermatite allergique. Ils causent également une irritation oculaire allant du larmoiement, à la conjonctivite, à l'œdème puis à la création de vésicules au niveau de la cornée suite à des projections dans l'œil. Au niveau respiratoire, la muqueuse nasale constitue la principale cible des amines aliphatiques qui sont irritantes. Des bronchoconstrictions réversibles ont été rapportées, de même que de la toux, de l'expectoration, de la dyspnée sifflante et une variation importante du débit de pointe durant le quart de travail. Des expositions intenses et prolongées peuvent entraîner un syndrome obstructif permanent. De plus, certains travailleurs peuvent développer une sensibilisation aux amines et peuvent éprouver une détresse respiratoire incluant des attaques semblables à l'asthme professionnel. Tout comme pour les isocyanates, la réaction peut être immédiate ou retardée. Par la suite, tout comme dans le cas des isocyanates, ces travailleurs sensibilisés répondront à une très faible doses d'amines. Les risques d'inhalation sont substantiellement accrus dans les procédés générant des aérosols ou des brouillards d'amines ou lorsque ces dernières sont chauffées. Les conditions personnelles normalement aggravées par une exposition par inhalation incluent l'asthme, la bronchite et l'emphysème. Des études sur animal ont aussi conduit à des lésions hépatiques, rénales et à des atteintes au niveau des nerfs périphériques. Toujours chez l'animal, on a aussi noté une dégénérescence myocardique suivie de lésions coronaires. Selon Lauwery's⁵, les amines aliphatiques ne sont pas cancérogènes mais plusieurs sont utilisées dans des contextes où une partie sera transformée en composés nitroso qui eux, sont cancérogènes. Au niveau des amines aromatiques, Lauwery's⁵ note le potentiel hépato-toxique de plusieurs amines alors que certaines sont fortement absorbées par la voie cutanée. Certaines amines aromatiques ont conduit à un cancer hépatique ou pulmonaire chez la souris et le rat.

Le contact cutané avec certaines amines peut causer des irritations causant de simples rougeurs mais aussi de l'enflure, la formation d'ampoule douloureuse, l'ulcération et la brûlure chimique^{4,5,7,8}. Des expositions prolongées ou répétées peuvent conduire à des dermatites sévères. Certaines amines peuvent provoquer une sensibilisation cutanée. Une personne sensibilisée au niveau cutané devra cesser toute exposition aux amines comme c'est le cas pour les asthmatiques aux isocyanates. De nombreux effets systémiques peuvent résulter d'absorption cutanée dont des maux de tête, nausée, faiblesse, anxiété, diminution de la pression sanguine, rougissement cutané et de l'urticaire. Tout comme pour l'absorption

pulmonaire, ces effets peuvent être reliés à l'action pharmacologique de certaines amines et peuvent n'être que temporaires.

Au niveau du contact oculaire, rappelons que les amines sont basiques d'où leurs vapeurs sont irritantes pour les yeux, même à basse concentration. Les travailleurs exposés peuvent avoir des larmes de façon excessive, avoir des brûlures et des conjonctivites. Le contact direct peut causer des irritations sévères pouvant de façon ultime causer la cécité^{4,5,7,8}.

L'ingestion n'est normalement pas un problème en milieu industriel. La toxicité orale des amines varie de modérément à très toxique. Certaines amines peuvent causer des irritations sévères, des ulcérations et des brûlures de la bouche, de la gorge, de l'œsophage et du tract gastro-intestinal. Absorbée en quantité suffisante, plusieurs amines sont mortelles.

Notons finalement que plusieurs amines sont des cancérigènes démontrés ou suspectés et que la réglementation québécoise note plusieurs substances à cet égard¹. À notre connaissance, il n'existe par contre pas de synthèse détaillée des procédés utilisant ou générant des amines, pas plus qu'il n'existe de synthèse des risques associés à leur exposition en fonction des divers procédés.

1.4 Connaissances analytiques internationales actuelles

À notre connaissance, les méthodes d'analyse d'amines actuellement disponibles sont soit spécifiques à l'amine étudiée ou regroupent quelques amines de structures chimiques similaires. Certaines méthodes présentent des difficultés dans l'échantillonnage et d'autres offrent des sensibilités insuffisantes pour leur utilisation en hygiène industrielle compte tenu des normes en vigueur. Il n'existe aucune méthode permettant l'échantillonnage et l'analyse globale de l'ensemble des amines.

Les méthodes analytiques disponibles peuvent être divisées en deux groupes. Le premier est basé sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur conventionnel d'ionisation de flamme. Par exemple, les méthodes du *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) NIOSH-2002¹⁰ pour le dosage de quelques amines aromatiques tels que l'aniline, l'*o*-toluidine, 2,4-xylydine, la N,N-diméthyl-*p*-toluidine et la N,N-diméthylaniline, la NIOSH-2010¹¹ pour le dosage de quelques amines aliphatiques et le NIOSH-2007¹² pour le dosage de l'amino-2 éthanol, le 2-dibutylaminoéthanol et le 2-éthylaminoéthanol. Ces méthodes utilisent la chromatographie en phase gazeuse (CPG) pour la détermination des amines. Dans plusieurs situations, les amines peuvent réagir avec d'autres contaminants présents dans l'air ou sur le système de prélèvement. En conséquent, elles devraient être stabilisées lors de l'échantillonnage pour éviter des pertes potentielles avant leur analyse quantitative en laboratoire. Les différentes méthodes qui permettent d'analyser certaines familles d'amines utilisent normalement des tubes d'adsorbant solide de gel de silice, imprégnés ou non de réactif, et qui ne sont pas nécessairement bien adaptés à l'ensemble des procédés mis en œuvre dans les entreprises. En effet, le prélèvement de vapeurs à l'aide de tubes peut être totalement adéquat dans de nombreuses situations. Dans d'autres situations où des aérosols sont générés, le tube de prélèvement est beaucoup moins efficace. En effet, les débits usuels de prélèvement sur tube ne permettent pas un échantillonnage

représentatif des aérosols. De plus, si l'on doit stabiliser la substance échantillonnée, les aérosols prélevés auront de la difficulté à établir un contact efficace avec le réactif d'imprégnation. Ces limitations pourraient, dans certaines situations, entraîner une sous-évaluation.

Le deuxième groupe de méthodes analytiques est basé sur l'utilisation de la chromatographie en phase liquide. Par exemple, la méthode NIOSH 3509¹³ pour le dosage d' aminoéthanol. Cette méthode emploie la chromatographie ionique pour l'analyse et la technique du barboteur pour l'échantillonnage rendant cette méthode peu pratique pour les prélèvements individuels.

La méthode NIOSH-2540¹⁴ pour le dosage d'éthylèneamine utilise la technique CLHP-UV pour l'analyse et les amines sont stabilisées lors de l'échantillonnage avec un des réactifs proposés dans cette étude. Cette méthode utilise un tube XAD-2 imprégné de 1-naphthylisocyanate (NIT) pour stabiliser l'amine. Cependant, cette méthode n'est pas validée pour l'évaluation d'autres amines pouvant se retrouver en milieu de travail. Le 1-naphthylisothiocyanate est un, parmi d'autres réactifs, qui a été évalué dans le cadre de la présente étude.

1.5 Nos connaissances actuelles sur l'évaluation : méthode IRSST

À ce jour, il n'y a pas de méthodes implantées et validées à l'IRSST qui permettent l'échantillonnage et la détermination de divers types d'amines primaires et secondaires se trouvant au milieu de travail. Une seule méthode implantée à l'IRSST permet l'analyse spécifique de l' amino-2 éthanol (méthode # 303-1)¹⁵ dans l'air ambiant des milieux de travail. Cette méthode présente des limitations importantes quant au système d'échantillonnage, soit le tube de XAD-2, ce qui limite son utilisation pour l'analyse de d'autres amines.

2. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE

La présente étude exploratoire visait deux objectifs précis à savoir :

- D'une part, documenter l'ensemble des procédés utilisant des amines en identifiant ces amines;
- D'autre part, explorer différentes stratégies permettant le développement d'outils analytiques d'échantillonnage et d'analyse nécessaires à l'évaluation simultanée d'amines de classes chimiques différentes. L'objectif spécifique vise à examiner la possibilité de développement d'une approche à l'analyse simultanée de plusieurs amines différentes.

3. PROCÉDÉS UTILISANT DES AMINES

3.1 Amines réglementées au Québec

Plusieurs types d'amines et de polyamines primaires et secondaires sont utilisées comme solvants, réactifs, intermédiaires ou produits dans divers procédés industriels. Les volumes utilisés sont quelquefois importants. Au Québec, le règlement sur la qualité du milieu de travail¹ (RSST) liste 44 amines retrouvées parmi les 695 substances actuellement réglementées, soit plus de 6% du total des substances de cette liste¹. Les amines réglementées au Québec sont regroupées à l'Annexe 1. De celles-ci, 16 sont considérées comme carcinogènes alors que 27 ont des mentions d'atteintes cutanées.

L'Annexe 1 exclut les nitrosamines qui sont normalement des produits de dégradation et qui sont retrouvées à faibles concentrations mais qui, pour certaines, possèdent un fort potentiel toxique. Sont aussi exclues les chloroamines qui sont normalement des produits de synthèse et qui sont générées comme produits secondaires, entre autre, dans l'alimentation.

3.2 Principaux secteurs industriels utilisant des amines

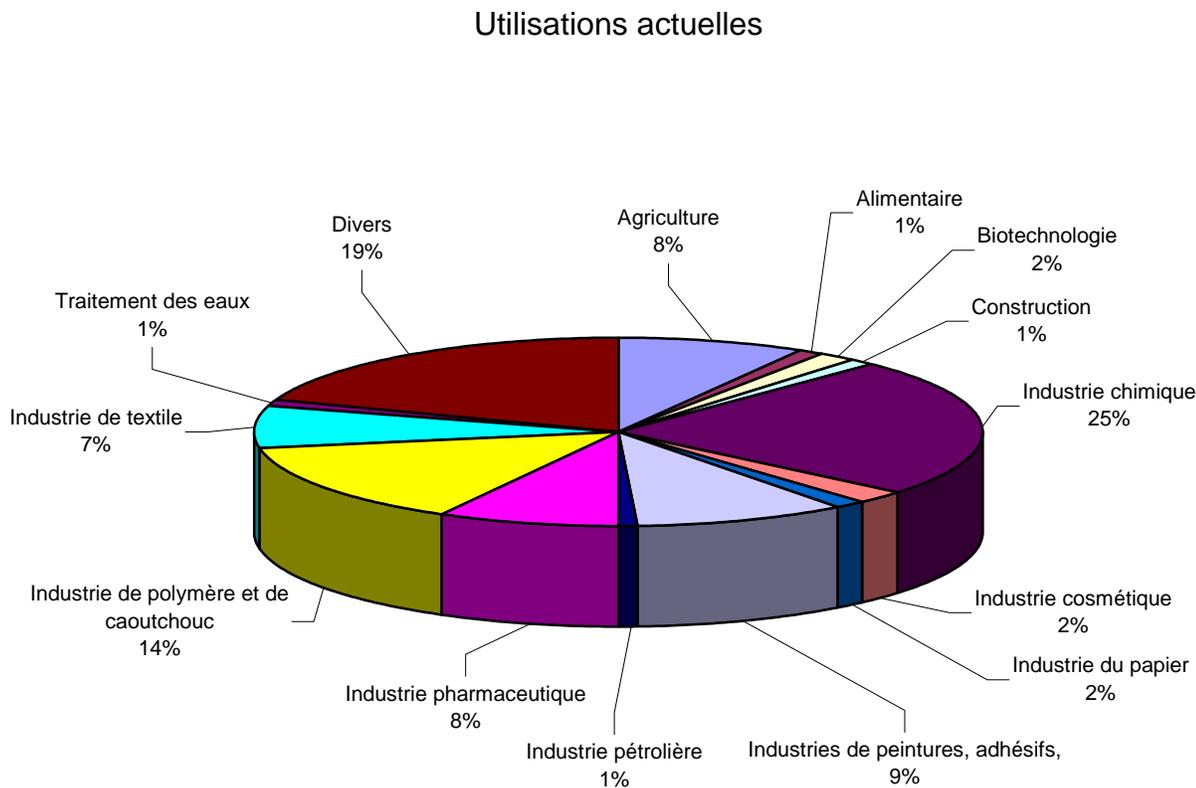
De très nombreux procédés mettent en œuvre des amines et ce, dans plusieurs secteurs industriels différents. Afin d'identifier les principales utilisations potentielles des amines réglementées au Québec, des livres de référence ont été consultés^{2-5,7} de même que diverses bases de données sur cd rom^{16,17} ou sur internet¹⁸⁻²³. La Figure 1, en page suivante, représente la répartition de l'utilisation actuelle des amines, par types d'utilisations répertoriés et par secteur d'activité économique.

Ces données démontrent que les amines sont utilisées dans des secteurs industriels très variés. Elles se retrouvent principalement dans l'industrie chimique (25% des applications), l'industrie des polymères et du caoutchouc (14%), en agriculture (8%), dans l'industrie des peintures et des adhésifs (9%), l'industrie du textile (7%) et l'industrie pharmaceutique (8%). Les amines utilisées dans un secteur industriel spécifique ont des fonctions spécifiques et très diverses. L'annexe 2, pour sa part, identifie chacune des amines utilisées couramment par secteur industriel et ce, pour tous les secteurs.

Afin de documenter de façon plus complète les utilisations des amines, l'annexe 3 résume, pour chaque amine, les principales utilisations qui en sont faites, le tout exprimé en termes de pourcentages d'utilisations. Les données sur les volumes totaux d'utilisation et de production sont très difficiles à obtenir et la majorité des informations jointes reflètent des niveaux d'utilisations américaines non récentes et peuvent être utilisées seulement à titre indicatif. Ces données sur les volumes d'utilisation doivent donc être interprétées avec prudence puisque, pour plusieurs de ces informations, elles datent de plusieurs années et, en conséquent, elles ne tiennent pas compte des nouvelles utilisations de même que des changements qui auraient comme effet d'en modifier le volume d'utilisation. De plus, puisque ces données proviennent principalement des bases de données du Hazardous Substances Databank (HSDB) du

TOXNET et produites par la National Library of Medicine's, elles sont centrées principalement sur les États-Unis.

FIGURE 1 : Utilisations relatives des amines en terme de nombres d'applications par secteur d'activité



L'industrie chimique est la plus importante utilisatrice d'amines avec environ 25% du total des applications et non du total du volume d'utilisation. Les amines y sont utilisées comme intermédiaires chimiques dans la synthèse de divers produits à usages industriels ou domestiques tels la peinture, les colorants, les pesticides, les vernis, les résines, les polymères, les produits pharmaceutiques, la cire et la fabrication de différentes fibres. Ils sont aussi utilisés dans la synthèse du diisocyanate de diphenylméthane et de ses polymères, d'alkanolamides gras, d' aminoamides gras, d'imidazolines gras, de la diméthylformamide, de différents esters et de l'acide cyanhydrique, de dérivés N-alkyl qui sont surtout utilisés comme catalyseurs. Les amines sont également utilisées dans la synthèse d'agents tensioactifs, d'émulsifiants et de polis de même que dans la préparation d'antioxydants, d'agents de chélation, d'inhibiteurs de corrosion ou de durcisseur pour certaines résines ou encore dans les bains de placage au nickel. Les amines servent aussi de solvants dans plusieurs applications dans les industries pétrolière, pharmaceutique ou de chimie minérale et dans les secteurs des résines, des cires et des teintures. Notons finalement leur utilisation dans la production d'antioxydants et d'inhibiteur de gomme dans l'essence.

L'industrie des polymères et du caoutchouc (14% des utilisations) représente un autre grand secteur d'utilisation des amines que l'on retrouve, entre autre, comme monomères réactifs dans la préparation de polymères, comme intermédiaires de réaction dans la synthèse de polyuréthanes, de diverses résines et comme agents stabilisants dans le latex au caoutchouc et dans les émaux au silicone. Ils sont aussi utilisés comme émulsifiants, durcisseurs entre autre pour les résines époxydiques, agents de vulcanisation, antioxydants, accélérateurs ou inhibiteurs de polymérisation du caoutchouc. Ils servent d'agents de séchage pour les polyuréthanes et les résines époxy. Ils sont utilisés comme solvants de résines dans la production et la mise en forme de différents plastiques. Finalement, il faut noter que certaines amines entrent dans la fabrication de différents fibres dont les fibres aramides.

Dans le domaine de l'agriculture, certaines amines sont utilisées directement comme pesticides (herbicides, fongicides, insecticides, acaricides, nématocides), comme défoliants ou régulateurs de croissance des plantes de même que comme agent d'aérosolisation pour certains pesticides. Les amines sont aussi utilisées comme émulsifiants et agents de dispersion pour différents produits chimiques utilisés en agriculture de même que d'agents de solubilisation pour herbicides. De nombreuses amines entrent aussi dans la fabrication de pesticides, d'insecticides, de bactéricides et d'herbicides de même que dans la préparation de produits phytosanitaires.

Dans le domaine des peintures et des adhésifs, les amines sont utilisées dans les formulations de décapants de peintures, comme détergents et agents dispersifs dans les peintures et les vernis, comme solvants de diverses résines, comme accélérateurs dans le tannage, comme agents émulsifiants pour les cires et polis et comme constituants de certaines colles. Les amines servent aussi de stabilisants dans la production d'émail au silicone et d'intermédiaires de réaction et d'agents de stabilisation dans la production de différentes teintures et colorants.

L'industrie du textile utilise diverses amines dans la fabrication de tissus à repassage permanent, dans certaines encres pour tissus, comme émulsifiant dans la production de lubrifiants pour l'industrie textile et comme intermédiaire de synthèse dans certains tissus spécialisés. Elles sont aussi utilisées dans la synthèse de latex acryliques et comme intermédiaires dans la production de multiples teintures.

Finalement, dans l'industrie pharmaceutique, les amines servent d'intermédiaires pour la préparation de produits pharmaceutiques, d'antiseptiques urinaires, de solvants extractifs et d'agents émulsifiants et dispersants. Les amines sont à la base de la production de certains tranquillisants et sont réagies avec d'autres substances pour former un accélérateur dans la production d'antibiotiques. Elles sont également utilisées dans la synthèse d'antihistamines et de d'autres produits pharmaceutiques. Certaines amines sont utilisées en médecine humaine et vétérinaire pour le traitement d'infestations par divers types de vers de même que dans certaines médications pour la volaille.

3.3 Les produits et mélanges industriels commercialement disponibles au Québec

La section précédente a permis de mettre en évidence la grande variété des utilisations faites des amines dans plusieurs secteurs d'activité mais nous informe relativement peu des volumes utilisés de ces substances. De plus, l'annexe 2 permet de constater que, non seulement, les utilisations des amines sont très diversifiées dans chacun des secteurs d'activité mais, de plus, la diversité des amines mises en oeuvre peut être importante à l'intérieur d'un même secteur. Par exemple, dans le seul secteur de l'industrie chimique, 32 des 44 amines réglementées au Québec y sont potentiellement utilisées.

Afin de cibler davantage les amines potentiellement utilisées au Québec, la base de données du répertoire toxicologique de la CSST relative à la composition de mélanges industriels commercialement distribués au Québec a été analysée. En effet, il est possible de répertorier, pour chaque amine, le nombre de mélanges industriels vendus au Québec qui contiennent cette substance. Le tableau 1 liste les amines que l'on retrouve dans le plus grand nombre de mélanges commercialement disponibles au Québec alors que l'Annexe 4 en fait une liste exhaustive. Si une amine est retrouvée dans un grand nombre de mélanges industriels utilisés au Québec, il est alors probable qu'elle soit utilisée dans un grand nombre de procédés différents et/ou en volume important.

TABLEAU 1 : Liste des amines retrouvées le plus fréquemment dans des mélanges commercialement disponibles au Québec.

Nom de l'amine	Nombre de fois où elle est retrouvée dans un mélange commercial
Acrylamide	71
Carbaryl	83
Diamino-1,2 éthane	71
Diéthanolamine	243
Diéthylène triamine	150
Éthanolamine	485
Hydrazine	56
Morpholine	208
p-Phénylènediamine	61

3.4 Volumes d'utilisation américaine des amines

La revue de la littérature ne nous a pas permis d'identifier de sources récentes et fiables relatives aux volumes d'utilisation des amines. Les données les plus intéressantes proviennent de la base de données : Hazardous Substances Databank (HSDB) du système TOXNET²⁰ de la bibliothèque nationale de médecine. La majorité de ces valeurs sont recueillies pour les États-Unis uniquement alors que les données sont normalement relativement anciennes, souvent partielles et dans tous les cas, ne nous permettent pas de disposer d'une idée précise de la situation actuelle, encore moins de la situation québécoise. Néanmoins, ces données peuvent tout de même avoir une certaine utilité dans la mesure où elles nous indiquent des ordres de grandeur d'utilisation et peut, de façon complémentaire aux autres sources d'information, contribuer à élaborer une estimation de l'état de l'utilisation actuelle de ces substances. Les données détaillées relatives aux volumes américains de production ainsi qu'à l'utilisation de ces substances sont regroupées à l'Annexe 3 alors que le tableau 2 regroupe, à partir de ces données et avec ces limitations, les amines produites à plus de 1000 tonnes par année, toujours en se limitant aux amines réglementées.

TABLEAU 2 : Amines produites annuellement à plus de 1000 tonnes métriques aux États-Unis

Amine	Production en milliers de tonnes métriques	Année de référence
Aniline	867	2001
Atrazine	36	1982
n-Butylamine	1,1	1982
Carbaryl	20	1982
Carbofurane	6,8	1975
Diamino-1,2 éthane	26,5	1993
Dichloro-3,3' benzidine	5	1977
Diéthanolamine (données pour mono, di et triéthanolamines)	75,4	1983
Diéthylène triamine	39	1992
Diisopropylamine	2,7	1983
Diméthylamine	2,7	1992
Éthanolamine	100	1988
Isopropylamine	22	1984
Méthylamine	140	1997
Morpholine	19,7	1992
o-Tolidine	1,6	1979
p-Nitroaniline	3,9	1975

3.5 Les amines les plus susceptibles d'être utilisées au Québec

La comparaison des tableaux 1 et 2 et de l'Annexe 4 relative au nombre de fois que chaque amine est rencontrée dans un mélange industriel, même si elle ne permet pas de prédire avec un bon degré de confiance les amines qui seront les plus utilisées au Québec, encore moins d'en estimer le risque pour les travailleurs, permet néanmoins d'établir une liste des amines les plus susceptibles d'être rencontrées en milieu de travail (Tableau 3) et pour lesquelles une méthode analytique aurait avantage à être disponible.

TABLEAU 3 : Amines les plus susceptibles d'être rencontrées en milieu de travail québécois

Nom de l'amine	Principales utilisations
Acrylamide	Traitement de l'eau 45%, forage pétrolier 20%, pâtes et papier 20%, traitement de minéraux 10%, divers 5%
Atrazine	100% comme herbicide
Carbaryl	Insecticide pour blé d'inde 14%, légumes 13%, soya 11%, luzerne, coton, fruits et noix, tabac, forêt, bétail et volaille
Carbofurane	Insecticide pour blé d'inde 82%, luzerne 15%, tabac
Diamino-1,2 éthane	Préparation de fongicides 45%, agents de chélation 25%, additifs à l'essence et pour huiles de lubrification 5%, résines polyamides 5%, surfactants 5%, additif pour uréthane
Diéthanolamine	Détergents et surfactants de spécialités 35%, réfrigération des gaz et domaine pétrolier 30%, travail du métal 15%, textiles 10%
Diéthylène triamine	Solvant et intermédiaire pour la production de plusieurs produits organiques
Diisopropylamine	Catalyseur et intermédiaire de réactions chimiques ; intermédiaire dans la synthèse de produits pharmaceutiques et des pesticides
Diméthylamine	Intermédiaire pour la diméthylformamide et l'acétamide 55%, traitement de l'eau 10%, pesticides 10%, surfactants 10%
Éthanolamine	Épuration de gaz industriels 49%, aussi utilisé pour synthèse de savons et surfactants pour textiles, métaux, pétrole et climatisation de l'air, synthèse de morpholine, émulsions pour polis et herbicides
Hydrazine	Agriculture 40%, agent soufflant 33%, traitement de l'eau 15%, propulsif aérospatial 5%
Isopropylamine	Intermédiaire dans la production d'herbicides 54%, d'agents tensioactifs 20% et de produits pour le caoutchouc 14%.
Méthylamine	Intermédiaire en synthèse organique
Morpholine	Accélérateur pour caoutchouc; inhibiteur de corrosion; agent de blanchiment; émulsifiant; antioxydant; intermédiaire de réaction; catalyseur ; stabilisateur ; solvant ; agent antimousse ou assouplissant
p-Phénylènediamine	Intermédiaire pour la production d'antioxydants 40%, d'inhibiteur de gomme pour l'essence 20% et dans la production de pigments et teintures 20%. Utilisations pharmaceutiques et vétérinaires 7%

Un examen détaillé des données des tableaux 1, 2 et de l'Annexe 4 permet d'apporter certaines nuances additionnelles qui ont conduit à la décision de retenir ou non certaines substances parmi les plus susceptibles d'être rencontrées en milieu de travail québécois (Tableau 3). L'aniline, fortement produite aux États-Unis sert surtout dans la production d'un isocyanate alors que le Québec ne compte aucun producteur de ces substances. Dans les formulations industrielles québécoises, l'aniline se retrouve une seule fois à plus de 5% dans un mélange si l'on fait abstraction de la substance pure et n'a donc pas été retenue. La méthylamine, disponible au Québec dans deux mélanges concentrés, a été retenue à cause de son grand volume d'utilisation américaine. L'atrazine et le carbofurane, qui sont surtout utilisés comme herbicide ou insecticide ont été retenues parce qu'elles sont rencontrées à une concentration supérieure à 30% dans plusieurs mélanges disponibles au Québec. La n-butylamine, la dichloro-3,3' benzidine, l'*o*-tolidine et la *p*-nitroaniline n'ont pas été retenues parce qu'elles se retrouvent uniquement à l'état de traces (moins de 1%) dans quelques mélanges commerciaux. La diisopropylamine a été conservée, quoique rencontrée uniquement dans certains mélanges à faibles teneurs, car elle est utilisée comme catalyseur. Le même raisonnement s'applique à l'isopropylamine qui est un intermédiaire de réaction. La diméthylamine a été retenue car rencontrée dans plusieurs mélanges disponibles commercialement, parfois à fortes concentrations.

D'autres amines pourraient aussi être rencontrées en milieu de travail québécois si l'on examine l'annexe 4, mais la présente démarche vise à établir la liste des substances susceptibles d'être rencontrées aux plus fortes concentrations. Afin d'être en mesure d'intervenir de façon efficace dans ces nombreux milieux de travail et de pouvoir estimer l'exposition professionnelle des travailleurs à ces substances dont plusieurs sont toxiques, il devient essentiel de disposer d'un système unique de prélèvement permettant d'intervenir dans n'importe lequel de ces milieux de travail et de quantifier les expositions professionnelles des travailleurs. La prochaine section traitera donc des essais préliminaires réalisés afin de développer une telle méthodologie.

4. ÉTUDE EXPLORATOIRE SUR LA MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE

4.1 Considérations méthodologiques

4.1.1 Choix des amines pour le développement analytique

Pour l'étude de faisabilité du développement analytique, trois amines ont été sélectionnées. Compte tenu de la diversité possible des amines rencontrées en milieu de travail, trois amines très structurellement différentes ont été retenues afin d'examiner la possibilité de développer un système de prélèvement et d'analyse permettant la détermination simultanée de ces amines. Un tel développement permettrait une percée scientifique significative puisque les méthodes actuellement disponibles ne permettent le dosage simultané que d'une amine ou de quelques amines de structures chimiques similaires. Certaines méthodes présentent des difficultés lors de l'échantillonnage et d'autres offrent des sensibilités insuffisantes pour leur utilisation en hygiène industrielle¹⁰⁻¹⁴. Les trois amines suivantes, l'éthanolamine, une alcoolamine, l'aniline, une amine primaire aromatique et la diméthylamine, une amine secondaire aliphatique sont choisies dans le but d'appliquer éventuellement cette méthode aux 44 amines réglementées au Québec.

4.1.2 Approche globale à l'évaluation de l'exposition

En raison de la réactivité chimique des amines, celles-ci doivent être stabilisées rapidement et spécifiquement lors du prélèvement afin qu'elles subsistent et puissent être analysées ultérieurement en laboratoire. La méthode d'échantillonnage préconisée consiste en la formation rapide d'un dérivé stable et spécifique avec les amines, de préférence sur un système de prélèvement convivial. Le dérivé produit sera désorbé puis détecté et quantifié par des méthodes conventionnelles telle la chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) couplée à un détecteur spécifique comme la fluorescence, la spectrométrie de masse ou avec un détecteur UV-VIS. Les étapes sont résumées par le schéma suivant :



4.1.3 Sélection du système d'échantillonnage :

La sélection du système d'échantillonnage doit tenir compte de certains critères qui sont reliés autant au prélèvement des amines dans l'air qu'à l'analyse ultérieure des échantillons en laboratoire. Compte tenu du nombre important et très diversifié de procédés mettant en œuvre les amines en milieu de travail, il faut s'attendre à ce que la nature de l'exposition aux amines soit variable. Dans certains procédés, l'exposition des travailleurs se compose d'une phase vapeur uniquement alors que dans d'autres procédés, le mode de mise en oeuvre génère, en plus de la phase vapeur, une phase aérosol.

Le dispositif d'échantillonnage doit donc pouvoir être utilisé efficacement dans ces deux types d'environnement, ne pas devenir surchargé et permettre une dérivation quantitative et suffisamment rapide pour prévenir la transformation des amines avant leur stabilisation. De plus, il devra être adapté à une utilisation courante, pratique et sécuritaire par les hygiénistes et les travailleurs en milieu de travail et être d'une application facile lors de l'échantillonnage en poste personnel.

Le dispositif de prélèvement doit aussi offrir de faibles possibilités d'interférences avec les autres polluants présents en milieu de travail et nécessiter un minimum de manipulations de l'échantillon afin d'éviter toute contamination avant l'analyse. Le dispositif de prélèvement doit aussi permettre une méthode d'extraction des produits compatible avec les équipements analytiques disponibles et générer des produits stables et quantifiables. L'efficacité de captage et de récupération du polluant doit être supérieure à 90% pour les standards dans le but d'éviter toute correction ultérieure des résultats.

Trois dispositifs différents sont couramment utilisés en hygiène industrielle : les tubes absorbants, les barboteurs et les filtres insérés dans des cassettes. Les tubes absorbants peuvent facilement être imprégnés d'un réactif permettant la dérivation du polluant directement lors du prélèvement. Les tubes sont très efficaces avec les vapeurs mais présentent des limitations importantes avec les aérosols qui, d'une part, sont retenus en tout début de tube ce qui peut résulter en un manque de réactif de dérivation et d'autre part, ne sont pas échantillonnés de façon représentative à cause d'un débit de prélèvement trop lent. Ces limitations peuvent conduire à une perte potentielle d'amines conduisant à une sous-estimation de l'exposition réelle. Dans le contexte où certains procédés peuvent générer des aérosols, les tubes absorbants n'ont pas été retenus pour la présente étude.

Un deuxième système utilise des barboteurs dans lesquels sont introduits un réactif de dérivation dissous dans un solvant. Ce système peut s'avérer très efficace, non seulement avec des vapeurs, mais aussi avec les aérosols. Il souffre par contre de nombreuses limitations qu'on doit tenter d'éviter. En effet, ces systèmes, souvent construits en verre, peuvent briser lors de leur utilisation causant la dispersion du liquide et du réactif qu'il contient et pouvant aussi occasionner des blessures par coupure. Le barbotage d'air dans cette solution cause l'évaporation du solvant souvent toxique qui s'ajoute aux autres contaminants de l'air. Non pratique d'utilisation pour les hygiénistes, le travailleur portant un tel équipement peut être gêné dans ses mouvements et risque à tout moment de renverser la solution. De plus, dans un environnement où le prélèvement des aérosols est important, ces systèmes présentent certaines limitations au niveau de leur efficacité de capture pour les aérosols de diamètres aérodynamiques de moins de un micromètre. Pour toutes ces raisons, les barboteurs devraient tout de même permettre le prélèvement d'amines mais ne seront retenus que si aucun autre système ne donne de bons résultats.

Le troisième système d'échantillonnage est la cassette dans laquelle sont intégrés un ou plusieurs filtres imprégnés de réactifs. Ces systèmes sont ceux préconisés par l'IRSST depuis de nombreuses années dans des environnements où l'on rencontre simultanément des vapeurs et des aérosols car ils sont très bien adaptés à leur utilisation en milieu de travail et permettent des prélèvements peu perturbants en postes personnels. Ce dispositif sera le premier à être évalué.

4.1.4 Choix du réactif

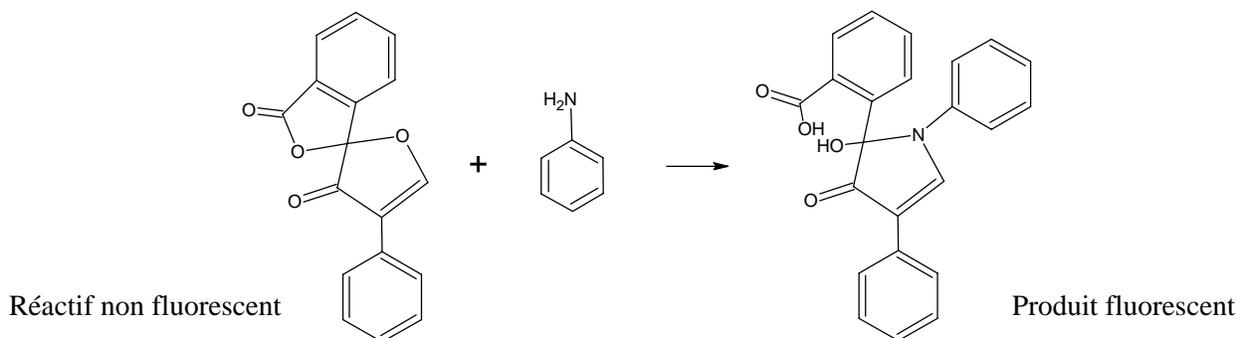
Compte tenu de la diversité des amines en cause (plus de 40 sont réglementées au Québec) et de la réaction possible de certaines de ces substances avec les composantes présentes dans l'atmosphère, il est important de stabiliser ces produits durant l'échantillonnage et par la suite de développer une méthode de laboratoire permettant l'analyse simultanée de toute une série d'amines différentes.

Le choix du réactif est fait en considérant certains critères. Premièrement, le réactif doit être stable, peu volatile et permettre une réaction de dérivation spécifique, rapide et quantitative avec l'ensemble des amines ciblées. Il doit permettre une dérivation en phase gazeuse tout comme en phase liquide. La méthode envisagée est inspirée par la technique d'échantillonnage à double filtre développée par l'IRSST pour l'échantillonnage des isocyanates²⁴. Le réactif choisi doit aussi permettre la séparation chromatographique alors que les dérivés doivent posséder les propriétés adéquates pour leur séparation par chromatographie ainsi que leur quantification.

À partir d'une revue de littérature, trois réactifs potentiels ont été sélectionnés et évalués pour leur efficacité à quantifier un mélange des trois amines soit l'éthanolamine, l'aniline et la diméthylamine : la fluorescamine (4-phényl spiro[furan-2(3H), 1'-phthalan]-3,3'-dione), le DANS (chlorure de 5-Diméthylaminonaphthalène-1-sulphonyle) et le NIT (1-naphthylisothiocyanate).

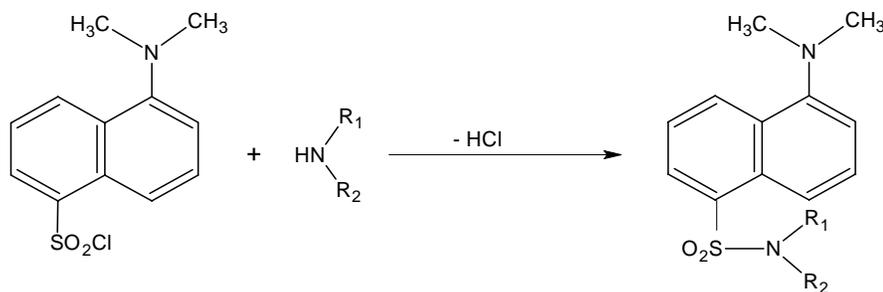
La Fluorescamine (4-phényl spiro[furan-2(3H), 1'-phthalan]-3,3'-dione)

Ce réactif est approprié avec le protocole envisagé car il est solide (avec PF de 154°C), ce qui permettrait de développer un système de prélèvement sur filtre suivant la même approche que celle utilisée pour l'échantillonnage des isocyanates. De plus, comme ce réactif est non-fluorescent mais que le dérivé produit est très fluorescent, ceci permet d'obtenir une détection sélective des amines en utilisant un détecteur à fluorescence avec une bonne sensibilité. Une réaction de dérivation est illustrée ci-après :



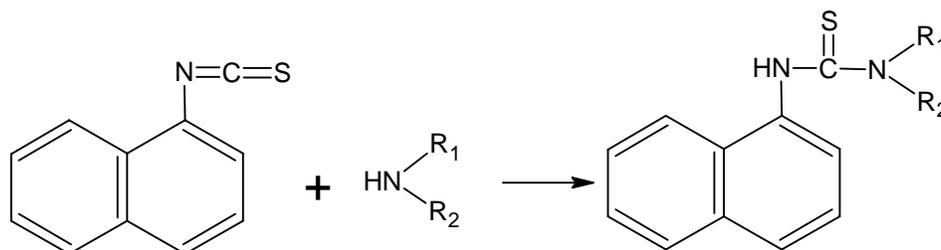
Le DANS (chlorure de 5-Diméthylaminonaphthalene-1-sulphonyle)

De façon similaire à la fluorescamine, le DANS réagit avec les amines et forme des dérivés non-volatiles. Le DANS est cependant plus volatile que la fluorescamine (avec un PF de 68°C). Le DANS est également un réactif qui présente une activité en fluorescence et au détecteur électrochimique. Ces propriétés augmentent la spécificité de la détection et la sensibilité de la méthode. Avec l'utilisation de la spectrométrie de masse, cette approche permettrait la caractérisation des amines.



Le NIT (1-naphthylisothiocyanate)

L'étude a porté également sur l'évaluation comparative d'un nouveau réactif étudié par le NIOSH pour la détermination des amines, le NIT (1-naphthylisothiocyanate). Son point de fusion, de 56°C est proche de celui du DANS. Ce réactif a également été utilisé par Lindhal et al.²⁷ pour l'échantillonnage de cinq amines aliphatiques dans l'air. Par exemple, la réaction de dérivation d'une polyamine est la suivante :



Actuellement, le NIOSH utilise la spectrophotométrie d'UV-VIS pour la détection et la quantification du dérivé de l'amine.

4.1.5 Analyse et quantification

Une fois la réactivité établie et un ou des réactifs appropriés identifiés, il est important de s'assurer que le dérivé soit stable et puisse être détecté par une méthode analytique et mesuré quantitativement à des niveaux de concentration permettant d'envisager la mesure d'exposition par rapport à la norme actuellement en vigueur. Selon nos procédures habituelles, le niveau de détermination quantitative doit se situer, au minimum, dans une plage de 5 à 200% de la norme québécoise actuellement en vigueur.

Donc, pour chaque réactif évalué, les étapes suivantes sont réalisées selon les façons de faire habituelles des laboratoires de l'IRSST. La séparation par chromatographie en phase liquide est optimisée puis le domaine d'application (linéarité et sensibilité) de la méthode est évalué en utilisant les différents détecteurs disponibles à l'IRSST et à l'UQAM. La stabilité des dérivés est aussi évaluée afin de s'assurer que le produit pourra être conservé suffisamment longtemps pour en permettre le transport puis l'analyse en laboratoire.

4.2 Méthodes expérimentales

4.2.1 Réactifs et matériels

Le chlorure de 5-diméthylaminonaphtalène-1-sulfonyle utilisé comme réactif de dérivation a une pureté approximative de 95%, la fluorescamine, une pureté supérieure à 97% et le 1-naphthylisothiocyanate, une pureté supérieure à 95%. Aucune autre purification n'est réalisée pour ces trois produits qui sont utilisés comme réactif de dérivation et proviennent de Sigma, St. Louis, MO. La diméthylamine est disponible commercialement en solution à 40% dans l'eau (Anachemia Sciences, Rouses Point, NY). L'aniline (99,5%) et l'éthanolamine (99%) proviennent de Acros Organics (Pittsburgh, PA). Le tributylphosphate 99% utilisé comme co-solvant sur les filtres provient de Aldrich, Milwaukee, WI.

Le système de prélèvement est constitué a) de filtres en fibre de verre de 37 mm de diamètre, placés dans des cassettes de polypropylène de 37 mm de diamètre (Omega Specialty Instrument Co. Chelmsford, MA), ou b) de tubes de verre (Type A de SKC Inc., Eighty Four, PA) contenant un gel de silice (20/40 mesh, 75/150 mg de SKC Inc. Eighty Four, PA).

Avant l'analyse en chromatographie, les solutions sont filtrées par des filtres Millex GV13 de 13 mm de diamètre, non stériles, ayant une porosité de 0,22 μm , et une membrane Durapore de difluorure de polyvinylidène provenant de Sigma (St. Louis, MO). Lors de la préparation des standards, le bicarbonate de sodium solide, NaHCO_3 (EM Sciences, Gibbstown, NJ) est utilisé pour contrôler le pH. Les solvants utilisés sont les suivants : l'acétonitrile grade CLHP 99,93% (Sigma, St. Louis, MO), le tétrahydrofurane (THF) 99,95% (EM sciences, Gibbstown, NJ), l'éthanol de grade CLHP (Aldrich, Milwaukee, WI) et l'acétone 99,5% (Anachemia Sciences, Rouses Point, NY). L'acide formique (HCOOH) à 88% provient de Fischer Scientific (Fair Lawn, NJ).

4.2.2 Synthèse des dérivés du DANS

Les dérivés standards amine-DANS ne sont pas disponibles commercialement. Il est donc nécessaire de les synthétiser.

4.2.2.1 Préparation des solutions requises pour la dérivation

Pour la préparation du dérivé aniline-DANS, 4 mL d'une solution de DANS à 62,5 mg/mL dans l'acétone et 1 mL d'aniline à 250 mg/mL dans l'eau nanopure sont mélangés. Pour le dérivé éthanolamine-DANS, 10 mL d'une solution de DANS à 75,0 mg/mL dans l'acétone et 1 mL d'éthanolamine à 500 mg/mL dans l'eau nanopure sont mélangés. Pour le dérivé diméthylamine-DANS, 15 mL d'une solution de DANS à 48,2 mg/mL dans l'acétone et 1 mL de diméthylamine commerciale (40% en solution dans l'eau) sont mélangés.

4.2.2.2 Procédure de dérivation et d'extraction

La procédure de dérivation et d'extraction des dérivés est la même quelle que soit l'amine utilisée. Après avoir mélangé les solutions de DANS et d'amine, le mélange saturé par du bicarbonate de sodium solide (NaHCO_3) est agité pendant 15 heures à température ambiante à l'abri de la lumière. L'acétone est ensuite évaporé dans un bain-marie, puis 10 mL d'eau nanopure sont ajoutés et le pH de la solution est ajusté à 2,0 avec de l'acide chlorhydrique 1 N (Aldrich, Milwaukee, WI). L'extraction du dérivé est faite par ajout de 3 x 2 mL de toluène pour chaque portion de 2 mL du mélange par agitation au Vortex. La phase organique est récupérée et le toluène est évaporé par chauffage dans un bain d'eau chaude sous un courant d'azote, le produit obtenu est laissé sous vide pendant 24 heures pour un séchage complet. Les manipulations sont réalisées à l'abri de la lumière pour éviter toute photodégradation du dérivé. Les dérivés solides peuvent être conservés plusieurs mois au congélateur (-12°C). La pureté des dérivés est vérifiée par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur par fluorescence ainsi que par résonance magnétique nucléaire (RMN).

4.2.3 Préparations des solutions standards pour les courbes d'étalonnage

Des solutions mères des dérivés des trois amines sont préparées dans 10 mL d'acétonitrile à des concentrations respectives de 0,506, 0,499 et 0,498 mg/mL (exprimées en concentration massique des amines correspondantes) pour l'aniline, l'éthanolamine et la diméthylamine. A partir de ces solutions mères, des solutions étalons de 0,01 $\mu\text{g/mL}$ à 100 $\mu\text{g/mL}$ sont préparées pour obtenir la courbe d'étalonnage. Les solutions sont conservées à une température inférieure à -12°C et sont stables pendant plusieurs mois.

4.2.3.1 Préparation des filtres

Les filtres en fibre de verre sont imprégnés par immersion dans une solution de DANS à 20 mg/mL dans une solution d'acétone contenant 5% (v/v) de tributylphosphate. Ils sont ensuite séchés sous la hotte puis conservés à 4°C . La quantité de réactif (DANS) sur chaque filtre est en moyenne d'environ 10 mg.

4.2.3.2. Désorption des dérivés sur les filtres en fibre de verre

Après échantillonnage des amines en phase vapeur, les deux filtres sont placés séparément dans 4 mL d'acétonitrile et la solution est agitée pendant 1 minute au Vortex puis conservée à température ambiante à l'abri de la lumière pendant 24 heures afin de compléter la dérivation. Avant l'analyse par chromatographie, les solutions sont filtrées en utilisant les filtres Millex GV13.

4.2.3.3 Désorption de l'aniline sur gel de silice

L'aniline est désorbée du gel de silice par 1 mL d'une solution éthanol / dodécane (99,95:0,05 v/v). Le dodécane (Aldrich, Milwaukee, WI) sert d'étalon interne pour l'analyse en chromatographie en phase gazeuse (CPG). La solution est plongée dans un bain à ultrasons pendant 1 heure pour favoriser la dérivation. Avant l'analyse par chromatographie, les solutions sont filtrées en utilisant les filtres Millex GV13.

4.2.4 Génération des vapeurs d'amines et conditions d'échantillonnage

Pour simuler la génération des vapeurs d'amines, les amines en solution dans l'acétone (10 μ L) sont injectées dans un tube de génération (Figure 2) et sont entraînées par un courant d'air vers la cassette d'échantillonnage (Figure 3). Des quantités totales de 10 à 500 μ g de chaque amine sont injectées et l'échantillonnage est effectué à un débit de 32 mL/min pour une durée de 30 minutes à l'aide d'une pompe personnelle (Modèle SP13, Anatole J. Sipin Co., NY).

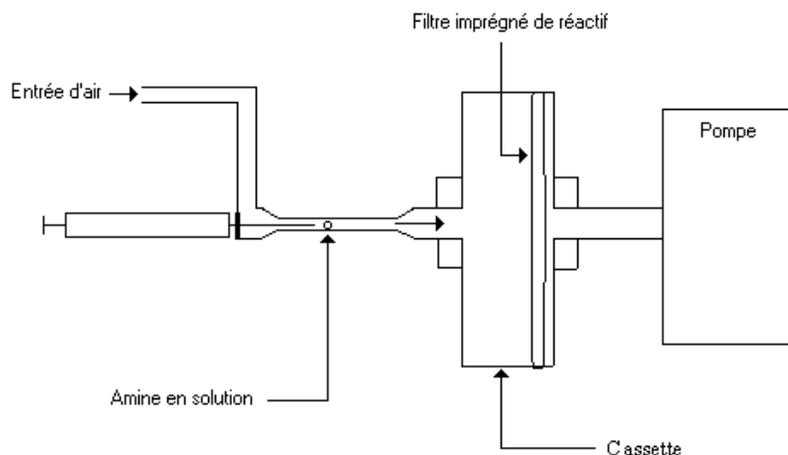


FIGURE 2 : Système de génération des amines en laboratoire.

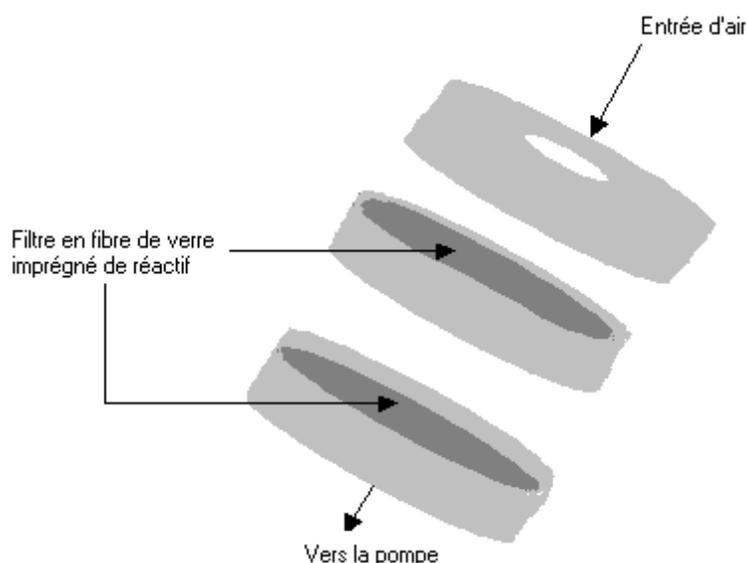


FIGURE 3 : Cassette d'échantillonnage de polypropylène de 37 mm de diamètre contenant deux filtres en série et distancés l'un de l'autre.

4.2.4.1 Courbe d'étalonnage de l'aniline sur gel de silice et analyse en phase vapeur selon la méthode NIOSH 2002¹⁰

La courbe d'étalonnage est obtenue en déposant une quantité d'aniline, préparée dans une solution d'éthanol, variant de 250 à 750 µg. Le volume de solution déposé sur le gel de silice varie de 5 à 15 µL de la solution à concentration appropriée, selon la quantité désirée. Après désorption et filtration, la solution est analysée par CPG. Pour l'échantillonnage de l'aniline en phase vapeur, 10 µL de solution d'aniline dans l'acétone de concentration variant de 5 à 50 mg/mL (soit des quantités d'aniline injectées de 50 à 500 µg) sont déposés à l'avant du tube en verre contenant le gel de silice. On remarque que pour cette méthode, l'aniline n'est pas dérivée.

4.2.5. Conditions d'analyse

4.2.5.1 Analyse des dérivés par CLHP

L'analyse des dérivés amine-DANS est faite par CLHP couplée à un détecteur de fluorescence.

Conditions chromatographiques :

Chromatographe : WATERS 590. Volume d'injection : 20 µL. Appareil à détection par fluorescence : PEKIN-ELMER 650S. Longueur d'onde d'excitation : 345 nm. Longueur d'onde d'émission : 530 nm. Éluant : THF / H₂O / HCOOH (40:58:2). Débit d'élution : 0,7 mL/min. Colonne : CSC-S ODS1, 5µm, 15 x 0,46 cm.

4.2.5.2 Analyse de l'aniline par CPG

L'analyse de l'aniline échantillonnée sur gel de silice est faite par CPG couplée à un détecteur à ionisation de flamme.

Conditions chromatographiques:

Chromatographe : Varian Star 3600. Volume d'injection : 1 μ L. Gaz vecteur : He à 25 mL/min. Le mode de division est utilisé avec un rapport de 4 : 100. Colonne capillaire : Supelco SPB-5, 30 m x 0,25 mm x film 0,25 μ m. Température d'injection : 250°C. Température de la colonne : 100°C pendant 3,5 minutes, 50°C/min jusqu'à 200°C. Température de détection : 275°C. Détecteur : ionisation de flamme.

5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Choix du réactif

La dérivation en solution de la diméthylamine, de l'éthanolamine et de l'aniline avec le NIT, le DANS et la fluorescamine a pour but d'identifier le réactif le plus promoteur pour le développement de la méthode en phase vapeur. Les procédures de dérivation établies par Price et al.²⁵ ont été modifiées afin de les adapter à nos objectifs d'application visant un prélèvement en phase vapeur et à température ambiante et à un pH proche de 7.

Les résultats sont présentés en détail dans un mémoire de recherche de maîtrise²⁶. Globalement, la fluorescamine réagit en solution avec l'aniline et l'éthanolamine mais pas avec la diméthylamine tel qu'on pouvait s'y attendre selon les résultats de Price et al.²⁵. Ce n'est donc pas un réactif convenable pour la détermination d'amines secondaires. Le NIT et le DANS réagissent bien en phase liquide avec les trois amines quoiqu'on doive laisser réagir pendant 24 heures afin de s'assurer d'une réaction complète pour l'amine aromatique. Lindhal et al.²⁷ ont démontré que l'obtention d'une réaction rapide avec certaines amines nécessite une augmentation de la température de la solution lors de la dérivation.

Les courbes d'étalonnage sont linéaires sur de bons domaines de concentrations et les limites de détection et de quantification en solution ont été établies pour le NIT et le DANS réagis avec chacune des trois amines et analysés par CLHP couplé à un détecteur ultraviolet-visible ou de fluorescence (Tableau 4). Les calculs ont été réalisés selon l'approche IRSST qui consiste à évaluer l'écart type d'une solution sur dix mesures réalisées à une concentration proche de la limite de détection (LDD). La limite de détection correspond à trois fois l'écart type alors que la limite de quantification (LDQ) correspond à 10 fois cette valeur.

Tableau 4. Limites de détection et de quantification par CLHP pour les dérivés amines

	Détecteur	Aniline	Éthanolamine	Diméthylamine
LDD NIT ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	UV	0,1	0,007	0,009
LDQ NIT ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	UV	0,3	0,03	0,03
LDD DANS ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	UV	0,1	0,02	0,03
LDQ DANS ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	UV	0,3	0,08	0,09
LDD DANS ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	Fluorescence	0,008	0,002	0,004
LDQ DANS ($\mu\text{g} / \text{mL}$)	Fluorescence	0,03	0,006	0,01

Compte tenu d'une sensibilité plus grande par détection à la fluorescence et étant moins sujette aux interférences, le DANS sera le premier réactif étudié pour sa réactivité en phase vapeur en dépit que le NIT pourrait aussi représenter un réactif adéquat.

5.2 Efficacité de désorption

Puisque le prélèvement en phase vapeur sera effectué sur filtre, l'efficacité de désorption des dérivés est évaluée sur filtre en fibre de verre en déposant une solution étalon. L'efficacité de désorption obtenue est de $101,9 \pm 2,2\%$ pour le dérivé DANS-aniline, de $101,7 \pm 2,1\%$ pour le dérivé DANS-diméthylamine et de $100,4 \pm 0,2\%$ pour le dérivé DANS-éthanolamine. Dans un tel contexte, l'efficacité de désorption est considérée égale à 100% et le filtre en fibre de verre représente un milieu adéquat favorisant une récupération quantitative.

5.3 Résultats de l'échantillonnage des amines sur filtres en fibre de verre

Les résultats présentés à la figure 4 ont été obtenus sans co-solvant (figure 4A) et avec le tributylphosphate comme co-solvant (figure 4B), pour la préparation des filtres. Pour chaque point obtenu, une quantité identique de 20 µg a été générée pour chacune des 3 amines, l'éthanolamine (Etoha), la diméthylamine (DMA) et l'aniline. L'écart type a été calculé pour les résultats de la figure 4A et 4B respectivement sur 5 mesures et 13 mesures faites dans les mêmes conditions expérimentales. Le taux de récupération a été calculé par rapport à la courbe d'étalonnage obtenue avec les dérivés synthétisés.

Il apparaît tout d'abord nécessaire de placer un second filtre en série afin de récupérer les amines qui traversent le premier filtre. L'utilisation du co-solvant (figure 4B) pour la préparation des filtres augmente le taux de récupération pour chaque amine sur le premier filtre et améliore de façon significative le taux global de récupération des deux filtres. Pour l'éthanolamine, il est nécessaire de laisser les filtres dans la solution de désorption pendant 24 heures afin de compléter la dérivation avec le réactif en solution ; celle-ci est apparemment incomplète sur le filtre suggérant qu'une partie de l'éthanolamine est captée sur le premier filtre sans être dérivée.

Les taux globaux de récupération sont de $88 \pm 6\%$ pour l'éthanolamine, de $89 \pm 6\%$ pour la diméthylamine et de $90 \pm 5\%$ pour l'aniline par rapport aux quantités injectées dans le tube de génération. Les pertes pourraient être associées aux quantités passées à travers les filtres ainsi que celles perdues dans le système de génération ou adsorbées sur les parois de la cassette d'échantillonnage. Le faible taux récupéré sur le second filtre suggère que la majorité des pertes sont causées par le système de génération et non par l'inefficacité des filtres.

5.4 Domaine de linéarité

Les 3 amines sont échantillonnées simultanément. Le domaine de linéarité est évalué pour des quantités d'amines de 10 à 500 µg / échantillon. Le volume de solution d'amines déposé à l'entrée du système d'échantillonnage est constant (10 µL). C'est la concentration des solutions d'amines dans l'acétone qui varie. Pour chacun des points, deux mesures sont réalisées. Les résultats sont présentés à la figure 5. Un chromatogramme des trois dérivés est présenté à la figure 6.

Pour l'échantillonnage de l'éthanolamine, la linéarité de la courbe a été vérifiée jusqu'à 50 µg. À partir de 100 µg, la courbe n'est plus linéaire. Pour les deux autres amines, le diméthylamine et l'aniline, il est possible d'échantillonner les amines sur une gamme s'étalant au minimum de 10 à 500 µg.

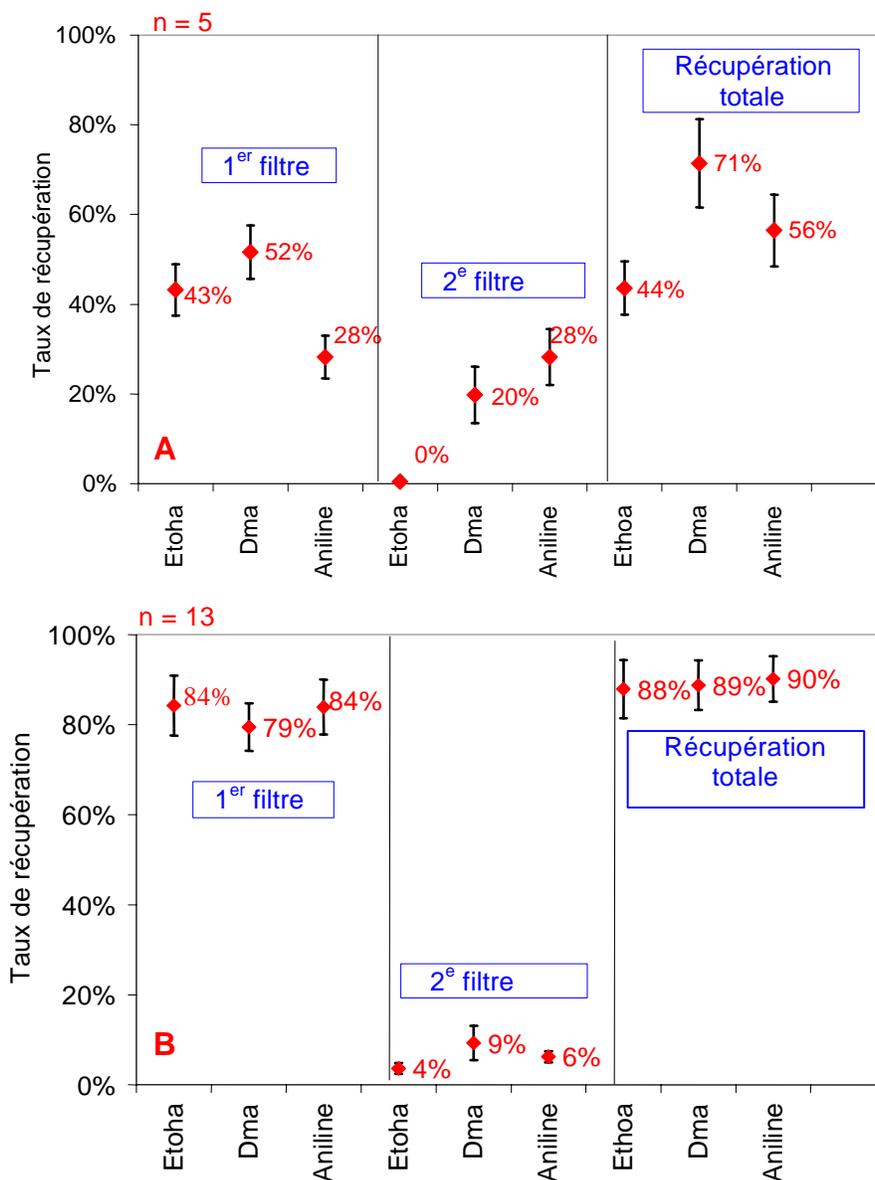


FIGURE 4 : Récupération des amines en phase vapeur sur les filtres imprégnés du chlorure de dansyle, sans tributylphosphate (TBP) et en présence de TBP comme co-solvant.

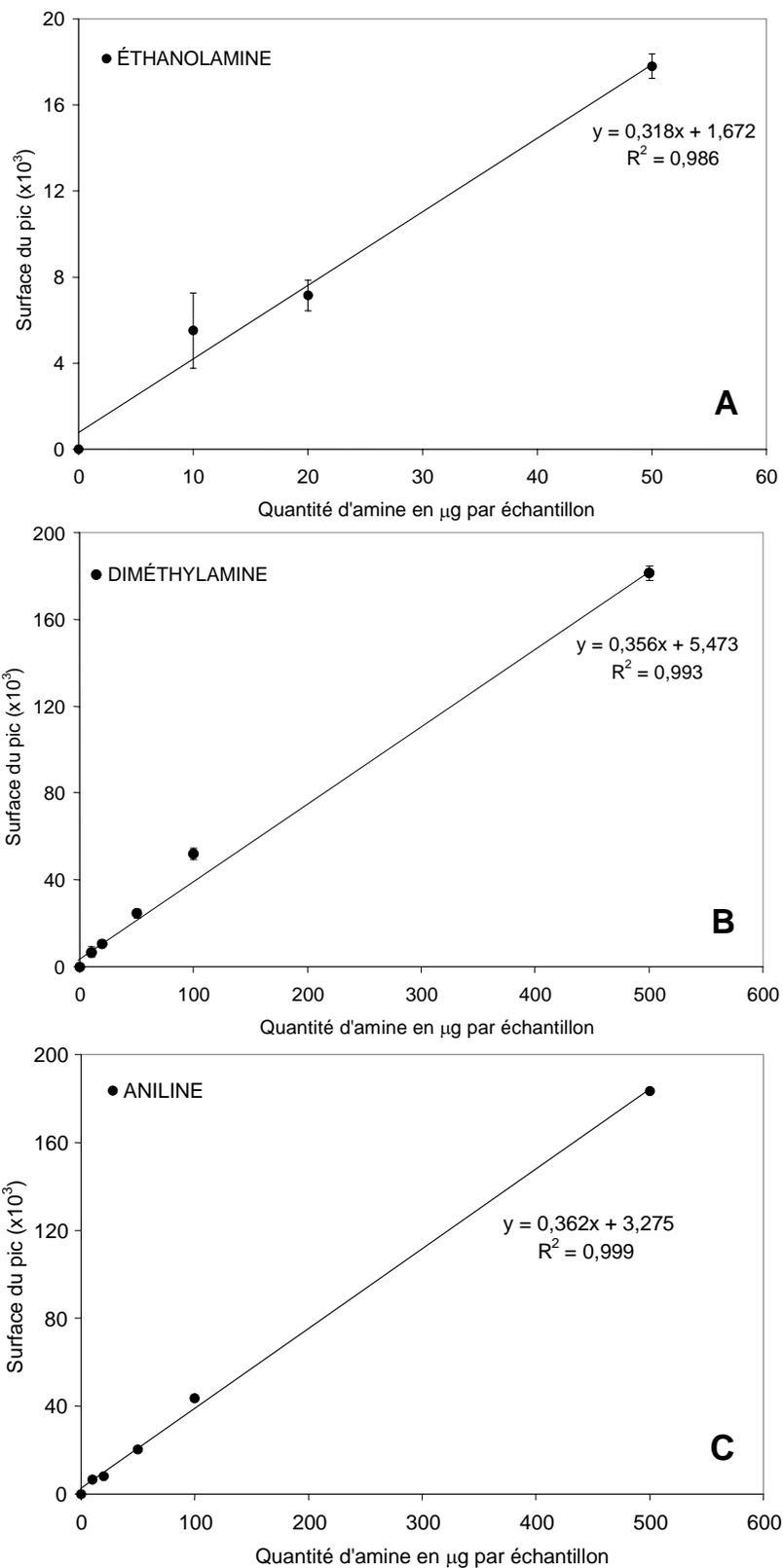


FIGURE 5 : Domaine de linéarité de l'échantillonnage en phase vapeur sur les filtres des trois amines: l'éthanolamine (A), le diméthylamine (B) et l'aniline (C)

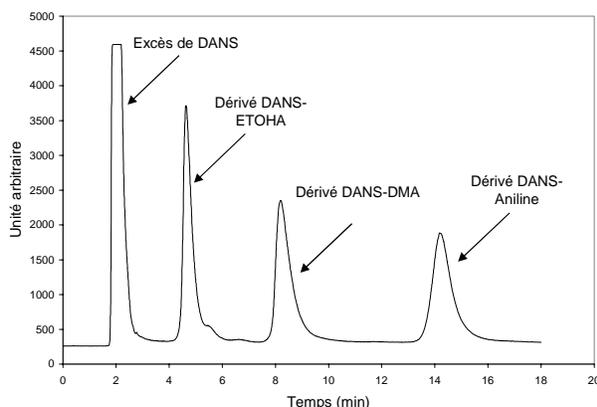


FIGURE 6 : Chromatogramme en CLHP-Fluorescence des dérivés DANS-Amines après échantillonnage de 20 µg de chaque amine en phase vapeur

5.5 Limite de détection sur les filtres

Tel que discuté précédemment, l'analyse chromatographique avec détection par fluorescence permet d'obtenir une limite de détection de 0,002 µg/mL pour les solutions de dérivés standards de l'éthanolamine et de la diméthylamine. Pour le dérivé d'aniline, la limite de détection est de 0,008 µg/mL. En appliquant ces valeurs aux conditions d'échantillonnage utilisées (32 mL/min pendant 30 minutes) où 960 mL d'air sont prélevés, les limites de détection sur les échantillons prélevés en phase vapeur sont les suivantes : 16 µg/m³ pour l'éthanolamine, 32 µg/m³ pour la diméthylamine et 64 µg/m³ pour l'aniline. Ces valeurs obtenues sont très largement inférieures aux normes en vigueur qui sont respectivement de 7,5 mg/m³, 18 mg/m³ et de 7,6 mg/m³. De plus, en augmentant le volume d'air échantillonné, il est possible de diminuer encore cette limite de détection, qui dans les conditions utilisées, est déjà de l'ordre de un millième de la norme en vigueur.

5.6 Vérification de l'efficacité de génération d'amine par la méthode validée NIOSH

La section 5.2 a permis de mettre en évidence que la récupération des amines variait de 88 à 90% en utilisant une cassette contenant deux filtres imprégnés de réactif et de co-solvant. Afin de mieux comprendre la nature des pertes lors du prélèvement, nous avons utilisé le même système de génération pour réaliser l'analyse de l'aniline selon la méthode NIOSH 2002. En effet, la méthode NIOSH 2002¹⁰ est totalement validée et permet d'obtenir un taux de récupération de l'aniline en phase vapeur de 100%. Cette dernière permet donc d'évaluer l'efficacité de notre système de génération. La figure 7 rapporte les résultats obtenus pour la courbe d'étalonnage ainsi que pour les échantillons d'aniline analysés selon la méthode de NIOSH 2002. La quantité d'aniline retrouvée est donc inférieure à la quantité générée, suggérant du fait même une certaine perte d'aniline dans le système de génération. Selon la figure 6, le rapport des pentes des courbes d'échantillonnage en phase vapeur et d'étalonnage ($0,00174 / 0,00196 = 0,89$) donne un taux d'efficacité de génération de 89%. Notre système de génération permet donc à seulement 89% de l'aniline injecté de se rendre jusqu'au système d'échantillonnage, que ce soit le gel de silice ou les filtres en fibre de verre.

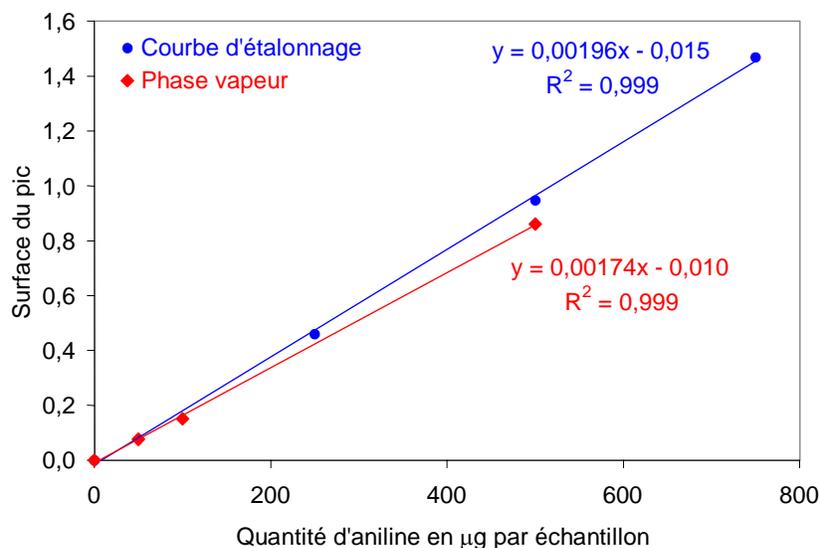


FIGURE 7 : Échantillonnage de l'aniline sur gel de silice et analyse en chromatographie en phase gazeuse selon la méthode certifiée (NIOSH 2002)

5.7 Correction du taux global de récupération de la méthode développée sur filtre

La méthode validée sur gel de silice a démontré que le système développé permet de récupérer seulement 89% de l'aniline injectée. Donc, une partie des produits injectés dans le système de génération est perdu et ne se rend jamais au système de prélèvement. Les résultats obtenus sur filtres en fibre de verre sont donc corrigés pour tenir compte de l'efficacité globale de génération (0,89 pour l'aniline). Quoiqu'on ne puisse actuellement le vérifier, il est assumé que le facteur de correction est identique pour la génération de l'éthanolamine et de la diméthylamine. Les taux de récupération corrigés et ainsi obtenus sont présentés au tableau 5.

TABLEAU 5 : Taux globaux de récupération de la méthode développée sur filtres en fibre de verre corrigés pour l'efficacité de génération

	Taux global de récupération (figure 4B)	Correction due à l'efficacité de génération	Taux de récupération corrigé
Aniline	90%	0,89	101%
Diméthylamine	89%	0,89*	100%
Éthanolamine	88%	0,89*	99%

* L'efficacité de génération est considérée identique à celle calculée pour l'aniline.

5.8 Stabilité des dérivés

La stabilité a été évaluée sur les échantillons dérivés et conservés à température ambiante, à 4°C et à 12°C à l'abri de la lumière. Tous les échantillons se conservent pendant au moins un mois lorsque dérivés.

CONCLUSION

Quelques 44 amines sont actuellement réglementées au Québec et ces substances peuvent causer de nombreux problèmes de santé. Étant irritants à cause de leur caractère basique, plusieurs sont aussi des sensibilisants autant au niveau cutané que respiratoire. Les atteintes potentielles à la santé sont très variées et peuvent aller de l'irritation légère, à la sensibilisation asthmatique et même dans certains cas, peuvent conduire à l'apparition de cancer. L'exposition actuelle des travailleurs québécois à ces substances est presque totalement inconnue puisqu'une seule de ces substances peut être analysée dans les laboratoires de l'IRSST.

La présente activité a permis d'identifier les principales activités industrielles mettant en oeuvre l'une ou l'autre de ces amines de même que de répertorier celles qui sont les plus susceptibles d'être rencontrées dans les entreprises québécoises. Globalement, l'industrie chimique, l'industrie des peintures et adhésifs et l'industrie des polymères et du caoutchouc sont les principaux utilisateurs avec près de 60% des applications. Ces substances sont également utilisées dans les secteurs des aliments, de l'agriculture, du traitement des eaux, du papier, dans l'industrie pétrolière, le textile, la construction, la biotechnologie et le domaine des cosmétiques. Parmi les 14 amines identifiées comme étant les plus susceptibles d'être rencontrées dans les entreprises québécoises, l'amino-2 éthanol, la diéthanolamine, le diéthylène triamine et la morpholine sont probablement les plus présentes, chacune entrant dans la composition d'au-delà de 100 mélanges industriels vendus au Québec.

Face à cette diversité de substances potentiellement présentes dans les entreprises, cette étude préliminaire visait à déterminer la faisabilité de développer une méthode de prélèvement et d'analyse universelle applicable à n'importe quelle amine. La méthode de prélèvement sur doubles filtres et d'analyse des amines en phase vapeur développée dans cette étude donne un taux global de récupération de 100%, ce qui est équivalent à la méthode validée par le NIOSH pour l'aniline. Cette nouvelle méthode permet la détermination simultanée de trois amines représentant trois familles chimiques différentes, ce qu'aucune autre méthode existante ne permet actuellement de réaliser. Il est donc possible que la méthode soit applicable à un grand nombre d'aminés. Le système d'échantillonnage sur filtres en fibre de verre utilisé est facile d'utilisation et bien adapté aux conditions d'échantillonnage en milieu de travail. La stabilité des dérivés sur filtre est supérieure à 15 jours, permettant une analyse ultérieure en laboratoire. Les limites de détection de la méthode sont de 100 à 1000 fois plus basses que les normes québécoises actuelles.

Avant d'utiliser la méthode en milieu de travail, il reste à valider la méthode en chambre de génération à plus grande échelle permettant plusieurs échantillonnages en parallèle, à adapter certains paramètres d'échantillonnage pour l'optimisation du prélèvement des vapeurs et aérosols et à valider la méthode avec d'autres aminés.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST), Décret 885-2001, Éditeur officiel du Québec, 2001.
- 2- Kent, J. (1992) Riegel's Handbook of Industrial Chemistry. 9th Edition, Van Nostrand Reinhold, New York.
- 3- Burgess, W. (1995) Recognition of Health Hazards in Industry : A review of Materials and Processes. Second Edition, John Wiley and Sons, New York.
- 4- Clayton, G. Clayton, F. (1994) Patty's Industrial Hygiene and Toxicology. 4th Edition, John Wiley and Sons, New York.
- 5- Lauwerys, R. (1999) Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. Masson, 4e Edition, Paris.
- 6- United States International Trade Commission (1989) Synthetic Organic Chemicals - United States Production and Sales, 1988. USITC Publication, Washington, DC, 15-3.
- 7- Klassen, D. Amdur, M. Doull, J. (1986) Casarett and Doull's toxicology : The basic science of Poisons. 3rd Edition, Macmillan, New York.
- 8- Society of the Plastics Industry - Division Polyurethane (1993) Technical Bulletin AX 173.
- 9- Anonyme, "Production: down but not out", <http://pubs/acs/org/cen>, C&EN/June 24, 2000, p. 61, National Petroleum Refiners Association, Bureau of the Census.
- 10- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. (1994) NIOSH Method 2002, issue 2 : Amines, aromatic. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed, Methods A-Z and Supplements. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- 11- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. (1994) NIOSH 2010, issue 2 : Amines, Aliphatic. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed, Methods A-Z and Supplements. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- 12- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. (1994) NIOSH 2007, issue 2 : Aminoethanol compounds I. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed, Methods A-Z and Supplements. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- 13- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. (1994) NIOSH 3509, issue 2 : Aminoethanol compounds II. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed, Methods A-Z and Supplements. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.

- 14- U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Centers for Disease Control, National Institute for Occupational Safety and Health. (1994) NIOSH 2540, Ethylenediamine, Diethylenetriamine, & Triethylenetetramine. NIOSH Manual of Analytical Methods. 4th ed, Methods A-Z and Supplements. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- 15- Lesage Jacques et Ginette Leclaire, « Dosage de l' amino-2 éthanol [141-43-5] dans l' air », Méthode analytique, IRSST # 303-1, août 2000
- 16- TLVs and other Occupational Exposure Values – 1996, Disque compact produit par l' American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1996
- 17- Anonyme, “Fiches toxicologiques”, sur disque compact, INRS, juin 2002
- 18- Site internet du répertoire toxicologique de la Commission de la Santé et de la Sécurité du Travail, adresse URL: <http://www.reptox.csst.qc.ca/RechercheProduits.asp>
- 19- Site internet du Hazardous Substances Data Bank, HSDB de la National Library of Medecine, adresse URL: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- 20- Site internet de la National Library of Medecine, adresse URL: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/>
- 21- Site internet du Integrated Risk Information System, IRIS de la National Library of Medecine, adresse URL: <http://www.toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?IRIS>
- 22- Site internet du health and Safety executive, adresse URL: <http://www.hse.gov.uk/index.htm>
- 23- Site internet de l' Agency for Toxic Substances and Disease registry, ATSDR, adresse URL: <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/>
- 24- Lesage Jacques et Perrault Guy, (1990). “Sampling Device”. United States Patent Number 4,961,916 délivré le 9 octobre
- 25- Price Neil P. J., Firmin John L., Gray David O. (1992) Screening for amines by dansylation and automated high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 598(1): 51-57.
- 26- Tranchand Sylvain, “Développement d' une méthode analytique pour la détermination globale des amines dans l' air du milieu de travail”, mémoire de maîtrise déposé en novembre 2002, Université du Québec à Montréal.
- 27- Lindahl Roger, Levin Jan-Olof, Andersson Kurt (1993) Determination of volatile amines in air by diffusive sampling, thiourea formation and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, 643(1-2): 35-41.

Annexe 1 : Liste des amines réglementées au Québec

NOM	CAS	Normes d'exposition du RSST					
		VEMP en mg/m ³ (ppm)	VECD en mg/m ³ (ppm)	VP en mg/m ³ (ppm)	P	Em	C
Acrylamide	79-06-1	0.03	-	-	X	X	C2
Amino-4 diphenyle	92-67-1	-	-	-	X	X	C1
Amino-2 éthanol	141-43-5	7.5 (3)	15 (6)	-			
Amino-2 pyridine	504-29-0	2 (0.5)	-	-			
Amitrole	61-82-5	0.2	-	-			C3
Aniline	62-53-3	7.6 (2)	-	-	X		
<i>o</i> -Anisidine	90-04-0	0.5 (0.1)	-	-	X		C3
<i>p</i> -Anisidine	104-94-9	0.5 (0.1)	-	-	X		
Atrazine	1912-24-9	5	-	-			
Butylamine normal	109-73-9	-	-	15 (5)	X		
Carbaryl	63-25-2	5	-	-			
Carbofurane	1563-66-2	0.1	-	-			
Diamino-4,4' diphenylméthane	101-77-9	0.81 (0.1)	-	-	X	X	C2
Diamino-1,2 éthane	107-15-3	25 (10)	-	-			
Dichloro-3,3' benzidine	91-94-1	-	-	-	X	X	C2
Dichloro-3,3' diamino-4,4' diphenylméthane	101-14-4	0.22 (0.2)	-	-	X	X	C2
Diéthanolamine	111-42-2	13 (3)	-	-			
Diéthylamine	109-89-7	30 (10)	75 (25)	-			
Diéthylène triamine	111-40-0	4.2 (1)	-	-	X		
Diisopropylamine	108-18-9	21 (5)	-	-	X		
Diméthylamine	124-40-3	18 (10)	-	-			
Diméthyl-1,1' hydrazine	57-14-7	1.2 (0.5)	-	-	X	X	C2
Diphénylamine	122-39-4	10	-	-			
Éthylamine	75-04-7	18 (10)	-	-			
Formamide	75-12-7	18 (10)	-	-	X		
Hydrazine	302-01-2	0.13 (0.1)	-	-	X	X	C2
Isopropylamine	75-31-0	12 (5)	24 (10)	-			
N-Isopropylaniline	768-52-5	11 (2)	-	-	X		
Méthylamine	74-89-5	13 (10)	-	-			
N-Méthylaniline	100-61-8	2.2 (0.5)	-	-	X		
Méthyl hydrazine	60-34-4	-	-	0.38 (0.2)	X	X	C2
Morpholine	110-91-8	71 (20)	-	-	X		

2-Naphtylamine	91-59-8	-	-	-		X	C1
p-Nitroaniline	100-01-6	3	-	-	X		
Phénothiazine	92-84-2	5	-	-	X		
p-Phénylènediamine	106-50-3	0.1	-	-	X		
Phénylhydrazine	100-63-0	0.44 (0.1)	-	-	X	X	C2
N-Phényl 2-naphtylamine	135-88-6	-	-	-		X	C2
Pipérazine, dichlorhydrate de	142-64-3	5	-	-			
o-Tolidine	119-93-7	-	-	-	X	X	C2
m-Toluidine	108-44-1	8.8 (2)	-	-	X		
o-Toluidine	95-53-4	8.8 (2)	-	-	X	X	C2
p-Toluidine	106-49-0	8.8 (2)	-	-	X	X	C2
m-Xylène 1,1'-diamine	1477-55-0	-	-	0.1	X		

VEMP : (valeur d'exposition moyenne pondérée) Concentration moyenne, pondérée pour une période de 8 heures par jour, en fonction d'une semaine de 40 heures, d'une substance chimique présente dans l'air au niveau de la zone respiratoire du travailleur.

VECD : (valeur d'exposition de courte durée) Concentration moyenne, pondérée sur 15 minutes, pour une exposition à une substance chimique présente dans l'air au niveau de la zone respiratoire du travailleur, qui ne doit pas être dépassée durant la journée de travail, même si la valeur d'exposition moyenne pondérée est respectée. Les expositions supérieures à la *VEMP* et inférieures à la *VECD* doivent être d'une durée d'au plus 15 minutes et ne doivent pas se produire plus de 4 fois par jour. Il doit y avoir une période d'au moins 60 minutes entre de telles expositions.

VP : (valeur plafond) Concentration qui ne doit jamais être dépassée pour quelque durée que ce soit.

P : Percutané

Em : Exposition minimum

C : Cancérogénicité

Les notations cancérogènes sont les suivantes :

C1 : effet cancérogène démontré chez l'humain

C2 : effet cancérogène soupçonné chez l'humain

C3 : effet cancérogène démontré chez l'animal

Pour convertir de mg/m³ en ppm (à 25 °C et 760 mm Hg)

$$\text{ppm} = \text{mg/m}^3 \times (24,45 / \text{Masse moléculaire})$$

Annexe 2 : Principales amines utilisées par secteur industriel

Industrie chimique	Acrylamide, amino-4-diphényle, amino-2 éthanol, amino-2-pyridine, aniline, o-anisidine, n-butylamine, diamino-4,4' diphénylméthane, diamino-1,2 éthane, dichloro-3,3' benzidine, diéthanolamine, diéthylamine, diéthylène triamine, diisopropylamine, diméthylamine, diméthyl-1,1'hydrazine, éthylamine, formamide, hydrazine, isopropylamine, méthylamine, N-méthylaniline, méthyl hydrazine, morpholine, 2-naphtylamine, n-phényl 2-naphtylamine, p-nitroaniline, p-phénylène diamine, phényl hydrazine, pipérazine dichlorhydrate de, o-tolidine, o-toluidine, p-toluidine, m-toluidine, m-xylène 1,1'-diamine
Industrie des polymères et du caoutchouc	Acrylamide, amino-4-diphényle, aniline, n-butylamine, diamino-1,2 éthane, diamino-4,4' diphénylméthane, dichloro-3,3' benzidine, dichloro-3,3' diamino-4,4' diphénylméthane, diéthanolamine, diéthylamine, diéthylène triamine, diméthyl-1,1' hydrazine, diméthylamine, éthylamine, formamide, hydrazine, isopropylamine, méthylamine, morpholine, 2-naphtylamine, n-phényl 2-naphtylamine, pipérazine dichlorhydrate de, p-phénylène diamine, o-tolidine, o-toluidine, m-xylène 1,1'-diamine
Agriculture	Aminoéthanol, amino-2-pyridine, amitrole, atrazine, carbaryl, carbofuran, diamino-1,2 éthane, diéthanolamine, diéthylamine, diméthylamine, diméthyl-1,1'hydrazine, diphénylamine, éthylamine, hydrazine, isopropylamine, méthylamine, morpholine, phénothiazine, pipérazine dichlorhydrate de, o-toluidine
Industries de peintures, adhésifs, ...	Acrylamide, amino-4-diphényle, amino-2-pyridine, aniline, o-anisidine, p-anisidine, dichloro-3,3' benzidine, diéthanolamine, diéthylamine, diéthylène triamine, diméthylamine, diphénylamine, éthylamine, hydrazine, isopropylamine, méthylamine, morpholine, 2-naphtylamine, n-phényl 2-naphtylamine, p-phénylène diamine, phényl hydrazine, o-tolidine, m-toluidine, o-toluidine, p-toluidine
industrie de textile	Acrylamide, aniline, o-anisidine, p-anisidine, diamino-1,2 éthane, diéthanolamine, diméthylamine, éthylamine, isopropylamine, méthylamine, morpholine, p-nitroaniline, phényl hydrazine, p-phénylène diamine, o-tolidine, m-toluidine, o-toluidine, p-toluidine
industrie pharmaceutique	Amino-2-pyridine, amino-2 éthanol, diamino-1,2 éthane, diéthanolamine, diéthylamine, diisopropylamine, diméthylamine, éthylamine, formamide, hydrazine, isopropylamine, méthyl hydrazine, méthylamine, morpholine, p-nitroaniline phénothiazine, phényl hydrazine, pipérazine dichlorhydrate de, o-toluidine
industrie cosmétique	Amino-2 éthanol, aniline, diéthanolamine, diméthylamine, morpholine, p-phénylène diamine
traitement des eaux	Acrylamide, diméthylamine, hydrazine
construction	Acrylamide, aniline, formamide
industrie pétrolière	Acrylamide, isopropylamine, méthylamine
biotechnologie	Acrylamide, morpholine, phénothiazine, phényl hydrazine
industrie du papier	Acrylamide, formamide, morpholine
Alimentaire	n-butylamine, formamide
Recherche	Amino-4-diphényle, 2-naphtylamine,

Annexe 3 : Volume de production et principales utilisations américaines de chaque amine

Substance	Principales utilisations	Production (P) exportation (E) Importation (I) en Kg	Année de référence
Acrylamide	Monomère réactif; fabrication de polymères et de copolymères hydrosolubles utilisés comme floculants pour le traitement des eaux et par l'industrie minière; modificateur de viscosité dans l'industrie pétrolière; adjuvants de fabrication dans l'industrie du papier; synthèse de latex acrylique pour les industries de peinture, vernis, adhésifs, textiles, cuirs. Traitement de l'eau 45%, forage pétrolier 20%, pâtes et papier 20%, traitement de minéraux 10%, divers 5%	P : 40 000 E et I : négligeable	1983
Amino-4-diphényle	Antioxydant pour le caoutchouc et préparation de colorants	N'est plus utilisée	
Amino-2 éthanol (Éthanolamine)	Synthèse d'agents tensio-actifs; dans les émulsifiants et les polis, dans les solutions ondulantes pour cheveux; agent de dispersion en agriculture; extraction du H ₂ S et CO ₂ du gaz naturel. Épuration de gaz industriels 49%, aussi utilisé pour synthèse de savons et surfactants pour textiles, métaux, pétrole et climatisation de l'air, synthèse de morpholine et émulsions pour polis et herbicides	P : 10 ⁸	1988
Amino-2-pyridine	Synthèse d'antihistamines et d'autres médicaments; synthèse de colorants, antioxydants pour lubrifiants et herbicides	I : 3 000	1983
Amitrole	Herbicide, défoliant et régulateur de croissance des plantes Herbicide pour utilisation industrielle et commerciale 86%, utilisations aquatiques 14%	I : 26 300	1985
Aniline	Intermédiaire de synthèse de polyuréthanes, antioxydants et accélérateurs de vulcanisation; matières colorantes; préparation de résines, vernis, parfums, noir à chaussure; solvant d'encre d'imprimerie, d'encre à tissus et de décapant à peinture; intermédiaire pour la préparation d'agents sucrants artificiels; catalyseur et stabilisateur dans la synthèse du peroxyde d'hydrogène et de cellulose; agent de blanchiment	P : 8,67 * 10 ⁸ I : 2.25 * 10 ⁷ E : 1.8 * 10 ⁶	2001 1998 1998

	Production d'un isocyanate, le MDI 80%, production du caoutchouc 11%, herbicides 3%, pigments et teintures 3%, fibres de spécialité 2%		
o-Anisidine	Intermédiaire pour les teintures azo et la production de guaiacol synthétique	I : $6 * 10^5$	1983
p-Anisidine	Intermédiaire pour les teintures azo		
Atrazine	100% comme herbicide	P : $3,59 * 10^7$ E : $9,1 * 10^6$	1982 1972
n-Butylamine	Intermédiaire dans la fabrication de produits pharmaceutiques, de teintures, d'agents émulsifiants, d'insecticides, d'agents de tannage synthétiques, dans le caoutchouc et comme antioxydant Accélérateur, agent de vulcanisation et antioxydant dans la production du caoutchouc 50%, intermédiaire pour la production de pesticides 50%	P : $1.11 * 10^6$	1982
Carbaryl	Insecticide : régulateur de croissance des plantes, acaricide, contrôle des mollusques Insecticide pour blé d'inde 14%, légumes 13%, soya 11%, luzerne, coton, fruits et noix, tabac, forêt, bétail et volaille	P : $2 * 10^7$ I : $5.5 * 10^5$	1982 1982
Carbofurane	Insecticide systémique, acaricide et nématocide Insecticide pour blé d'inde 82%, luzerne 15%, tabac	P : $6.8 * 10^6$ E : $4.5 * 10^5$	1975 1972
Diamino-4,4'diphénylméthane	Intermédiaire pour la fabrication du diisocyanate de diphénylméthane et de ses polymères; durcisseur pour résines époxydes, agents de vulcanisation et antioxydant pour caoutchouc; matière première pour la fabrication de colorants, polymères	Vente : $4.1 * 10^5$	1975
Diamino-1,2 éthane	Dans la fabrication d'agents de chélation, fongicides, cires synthétiques, résines polyamides, teintures, insecticides, agents mouillants pour asphalte et inhibiteurs de corrosion; solvant pour la caséine, l'albumine, les laques et le soufre; émulsifiant; inhibiteur dans les solutions antigels; lubrifiants dans le domaine du textile; stabilisateur dans le domaine pharmaceutique et du latex pour caoutchouc, extenseur de chaînes de polyuréthanes. Préparation de fongicides, 45%, agents de chélation 25%, additifs à l'essence et pour huiles de lubrification 5%, résines polyamides 5%, surfactants 5%, additif pour uréthane	P : $2.65 * 10^7$ E : $1.13 * 10^7$	1993 1984

Dichloro-3,3' benzidine	Production de colorants azo; intermédiaire dans la préparation de pigments jaunes ; agent de séchage pour résines ; agent de mélange pour caoutchouc et plastique	P: $5 * 10^6$ I: $1.5 * 10^5$	1977 1980
Dichloro-3,3' diamino-4,4' diphénylméthane	Agent de séchage pour polyuréthanes et résines époxy; dans la fabrication de support à fusils, lames de turbines de moteurs, systèmes de radar et composantes d'appareils ménagers	P: $9,1 * 10^5$ P: 0 I: $7,5 * 10^5$	1977 1982 1983
Diéthanolamine (données pour mono, di et triéthanolamine)	Détergent pour peintures ; huiles de coupe ; shampoings et autres nettoyants ; absorbant pour les gaz acides ; intermédiaire dans la production de résines, de plastifiants et du caoutchouc, dans la préparation de détergents; production de lubrifiants pour l'industrie textile; agent humectant et assouplissant ; émulsifiant et agent de dispersion pour produits cosmétiques, pharmaceutiques et en agriculture ; agent de climatisation ; agent d'absorption du CO ₂ et du H ₂ S Détergents et surfactants de spécialités 35%, réfrigération des gaz et domaine pétrolier 30%, travail du métal 15%, textiles 10%	P : $7,54 * 10^7$ I : $1,4 * 10^6$	1983 1984
Diéthylamine	Inhibiteur de corrosion et de polymérisation ; accélérateur du caoutchouc ; utilisé dans le domaine pharmaceutique, des résines, des pesticides et des colorants et en électroplacage	P : $9 * 10^5$	1984
Diéthylène triamine	Intermédiaire pour la production de résines polyamides, d' aminoamides gras et d'imidazolines gras ; solvant pour le soufre, les gaz acides, diverses résines et colorants ; agent de saponification pour les matériaux acides	P : $3,9 * 10^7$	1992
Diisopropylamine	Catalyseur et intermédiaire de réactions chimiques ; intermédiaire dans la synthèse de produits pharmaceutiques et des pesticides ; stabilisateur de l'oxyde de mésityle	P : $2,7 * 10^6$	1983
Diméthylamine	Accélérateur dans la vulcanisation du caoutchouc, dans le tannage et dans la production de savons; comme un solvant dans des préparations pharmaceutiques et dans le textile ; dans la production du diméthylformamide, de l'acétamide, de colorants ; agent propulsif pour pesticides ; surfactants et agent de flottation ; agent d'épilation, propulsif pour fusée, stabilisateur pour essence ; électroplacage, absorbant de gaz acides ; antioxydant pour solvant ; produit photographique ; agent d'échange ionique ; agent antidétonant pour essence. Intermédiaire pour la diméthylformamide et	P : $2,7 * 10^6$ E : $3,7 * 10^4$	1992 1992

	l'acétamide 55%, traitement de l'eau 10%, pesticides 10%, surfactants 10%		
Diméthyl-1,1 hydrazine	Carburant pour fusée ; agent de contrôle de croissance des plantes ; absorbant pour les gaz acides et en photographie ; stabilisateur de peroxyde ajoutés à des carburants ; intermédiaire de réactions chimiques	P : $4,5 * 10^3$	1982
Diphénylamine	Antioxydant; fongicide; production de teintures et de pesticides ; stabilisateur d'explosifs à la nitrocellulose	P : $< 2,3 * 10^3$ I : $2,8 * 10^5$	1984 1983
Éthylamine	Intermédiaire de synthèse organique incluant herbicides, industrie du pétrole, catalyseur dans la production de mousses uréthanes	$2,23 * 10^7$ $5,9 * 10^4$	1984 1985
Formamide	Production d'esters et d'acide cyanhydrique ; agent assouplissant pour les colles animales, les papier et les gommés solubles ; intermédiaire en synthèse organique ; solvant dans la production et le traitement des plastiques et dans le domaine pharmaceutique ; agent coagulant.	P : $4,5 * 10^2$?
Hydrazine	Carburant pour fusée ou pour piles à combustible ; agent réducteur et de désoxygénation pour le traitement anticorrosif ; intermédiaire en synthèse organique dans les agents de soufflage, les produits photographiques, pharmaceutiques, les teintures textiles, les stabilisateurs thermiques et les explosifs; agent réducteur pour le placage au nickel sans électrode ; constituant de flux de brasage ; extenseur de chaînes lors de la polymérisation de polyuréthanes ; agent réducteur dans l'extraction du plutonium ; agent pour le traitement de l'eau et l'élimination des halogènes ; Agriculture 40%, agent soufflant 33%, traitement de l'eau 15%, propulsif aérospatial 5%	P : $9,1 * 10^5$	1977
Isopropylamine	Intermédiaire dans la production d'insecticides, de bactéricides, de spécialités textiles et d'agents épilatoires ; solvant extractif pour les industries pétrolière, pharmaceutique ou chimique ; solvant pour herbicides et agent dispersif pour peintures et vernis ; inhibiteur de corrosion ; intermédiaire pour la préparation d'agents tensio-actifs, produits phytosanitaires ou pharmaceutiques, colorants, accélérateurs de vulcanisation Intermédiaire dans la production d'herbicides 54%, d'agents tensio-actifs 20% et de produits pour le caoutchouc 14%.	P : $2,2 * 10^7$	1984
N-isopropylaniline	Agents de séchage pour fibres acryliques, intermédiaire de réaction		

méthylamine	Intermédiaire pour explosifs (49.2%), pour pesticides (24.6%), pour n-méthylpyrrolidone (11.5%), pour méthylalkanolamines (6.6%), pour surfactants (4.9%), pour produits pharmaceutiques (1.6%)	P : $8,8 * 10^7$	1992
		P : $1,4 * 10^8$	1997
n-méthylaniline	Synthèse organique et solvant	I : $4,4 * 10^4$	1975
Méthyl hydrazine	Propulsif pour fusées et missiles ; solvant ; intermédiaire chimique ; synthèse du ceftriaxone, un antibiotique	P : $4,5 * 10^4$	1977
		P : 0	1982
Morpholine	Accélérateur pour caoutchouc ; inhibiteur de corrosion dans les additifs d'eau de bouilloires ; agent de blanchiment pour détergents, agent émulsifiant pour cires et polis ; antioxydant pour huiles de lubrification et dans la préservation du papier à livre ; intermédiaire pharmaceutique et comme catalyseur dans la production de mousse de polyuréthane, catalyseur dans le domaine du caoutchouc, stabilisateur de chaleur, inhibiteur de corrosion ; solvant pour résines, cires, caséine, teintures ; agent antimousse dans la production de papier et de carton ; agent assouplissant et de blanchiment, constituant de certains adhésifs ; agent neutralisant, de dégazage et tensio-actif ; plastifiant ; améliore la viscosity ; insecticide, fongicide, herbicide, anesthésique, bactéricide et antiseptique local ; développeur photographique	P : $1,97 * 10^7$	1992
2-Naphthylamine	Fabrication de colorants et caoutchouc	N'est plus utilisée	
p-Nitroaniline	Préparation de colorants incluant le rouge de paranitroaniline ; antioxydant et inhibiteur de gomme pour l'essence, médicament pour la volaille ; inhibiteur de corrosion ; intermédiaire dans la production du p-phénylènediamine Intermédiaire pour la production d'antioxydants 40%, d'inhibiteur de gomme pour l'essence 20% et dans la production de pigments et teintures 20%. Utilisations pharmaceutiques et vétérinaires 7%	P : $3,9 * 10^6$	1975
		I : $1,2 * 10^6$	1975
		I : $5,7 * 10^5$	1983
Phénothiazine	Pesticide; base pour production de tranquillisants; médecine humaine et vétérinaire pour le traitement de différents vers et antiseptique urinaire		
p-Phénylène diamine	Colorant pour cheveux et fourrure ; agent de développement photographique ; mesure photochimique ; intermédiaire dans la production de colorants, antioxydants et accélérateurs pour le caoutchouc, production de fibres aramide et de diisocyanates ; composant antioxydant pour l'essence.	P : $4,5 * 10^3$	1982

Phénylhydrazine	Intermédiaire en synthèse organique dans les industries des colorants, des produits pharmaceutiques et phytosanitaires; agent réducteur et réactif analytique pour la détection et le dosage des aldéhydes, cétones et sucres	P : $4,5 * 10^2$ I : $1,7 * 10^5$	1975 1975
n-Phényl 2-naphthylamine	Antioxydant pour le caoutchouc, augmente la résistance à la chaleur et au fendillement; antioxydant pour huiles et graisses; stabilisant dans la production de teintures et d'émaux au silicone; composant du carburant pour fusée; entre dans la composition de plâtres chirurgicaux, dans les bains d'électroplacage à l'étain et dans les teintures; catalyseur et inhibiteur de polymérisation et intermédiaire chimique		
Pipérazine Dichlorhydrate de	Dans la production de fibres, produits pharmaceutiques et insecticides ainsi qu'intermédiaire dans la production d'antihistamines	P: $7,1 * 10^5$	1975
o-Tolidine	Industrie de la teinture, analyses chimiques, agent de séchage pour résines uréthanes, réactif très sensible pour la détection d'or et de chlorures libres dans l'eau. Colorant et production de colorant et pigments 75%, production d'élastomères de polyuréthanes 20%	I : $1,6 * 10^6$	1979
m-Toluidine	Intermédiaire dans la production de teintures et d'autres substances organiques	P : $4,5 * 10^2$ I : $1,9 * 10^5$	1975 1975
o-Toluidine	Fabrication de matières colorantes ; intermédiaire pour la synthèse de produits de caoutchouc, pharmaceutiques, teintures textiles et de pesticides ; antioxydant dans la production du caoutchouc et réactif de laboratoire dans l'analyse du glucose	P: $9,1 * 10^2$ I: $1 * 10^3$	1975 1975
p-Toluidine	Intermédiaire dans la production de plusieurs teintures et de produits organiques ; réactif pour la lignine, le nitrile et dans la préparation de résines échangeuses d'ions	P : $4,5 * 10^2$ I : $4,5 * 10^3$	1975 1975
m-Xylène 1,1'-diamine	Production de fibres et résines polyamides ; agent de séchage de résines époxy et source de diisocyanate de m-xylène		

Annexe 4 : Fréquence d'apparition de chaque amine dans des solutions industrielles distribuées au Québec

Amine	Numéro CAS	Fréquence d'apparition dans des mélanges industriels
Acrylamide	79-06-1	71
Amino-4 diphényle	92-67-1	1
Amino-2 éthanol	141-43-5	485
Amino-2 pyridine	504-29-0	1
Amitrole	61-82-5	15
Aniline	62-53-3	11
o-Anisidine	90-04-0	1
p-Anisidine	104-94-9	1
Atrazine	1912-24-9	27
Butylamine normal	109-73-9	4
Carbaryl	63-25-2	83
Carbofurane	1563-66-2	6
Diamino-4,4' diphénylméthane	101-77-9	34
Diamino-1,2 éthane	107-15-3	71
Dichloro-3,3' benzidine	91-94-1	1
Dichloro-3,3' diamino-4,4' diphénylméthane	101-14-4	1
Diéthanolamine	111-42-2	243
Diéthylamine	109-89-7	3
Diéthylène triamine	111-40-0	150
Diisopropylamine	108-18-9	5
Diméthylamine	124-40-3	14
Diméthyl-1,1 hydrazine	57-14-7	1
Diphénylamine	122-39-4	13
Éthylamine	75-04-7	5
Formamide	75-12-7	3
Hydrazine	302-01-2	56
Isopropylamine	75-31-0	4

N-Isopropylaniline	768-52-5	1
Méthylamine	74-89-5	2
n-méthylaniline	100-61-8	1
Méthyl hydrazine	60-34-4	1
Morpholine	110-91-8	208
2-Naphthylamine	91-59-8	2
p-Nitroaniline	100-01-6	1
Phénothiazine	92-84-2	3
p-Phénylènediamine	106-50-3	61
Phénylhydrazine	100-63-0	1
N-Phényl 2-naphthylamine	135-88-6	1
Pipérazine, dichlorhydrate de	142-64-3	1
o-Tolidine	119-93-7	2
m-Toluidine	108-44-1	1
o-Toluidine	95-53-4	5
p-Toluidine	106-49-0	1
m-Xylène 1,1'-diamine	1477-55-0	10