

# Développement et validation d'une méthode mesurant la concentration de pipérazine et ses sels dans l'air en accord avec la notation fraction inhalable et vapeur (IFV) de l'ACGIH

Clanephtha Gertilus, Pierre-Luc Cloutier, Simon Aubin, Loïc Wingert, Patrick Hayes et Sébastien Gagné

16 avril 2026

Humain, technologie et prévention



TROUVER L'ÉQUILIBRE

46e Congrès annuel de l'IAHSSST  
16 et 17 avril 2026, Québec



# Subvention du projet

Cette recherche a été financée par WorkSafeBC.

Les points de vue, constatations, opinions et conclusions exprimés dans le présent document sont celles des auteurs et non celles de WorkSafeBC.

# Plan de la présentation

---

<b>Introduction et mise en contexte</b>	<b>04</b>
<b>But et objectifs</b>	<b>14</b>
<b>Résultats et discussion</b>	<b>16</b>
<b>Conclusions</b>	<b>31</b>
<b>Perspectives</b>	<b>32</b>
<b>Remerciements</b>	<b>33</b>

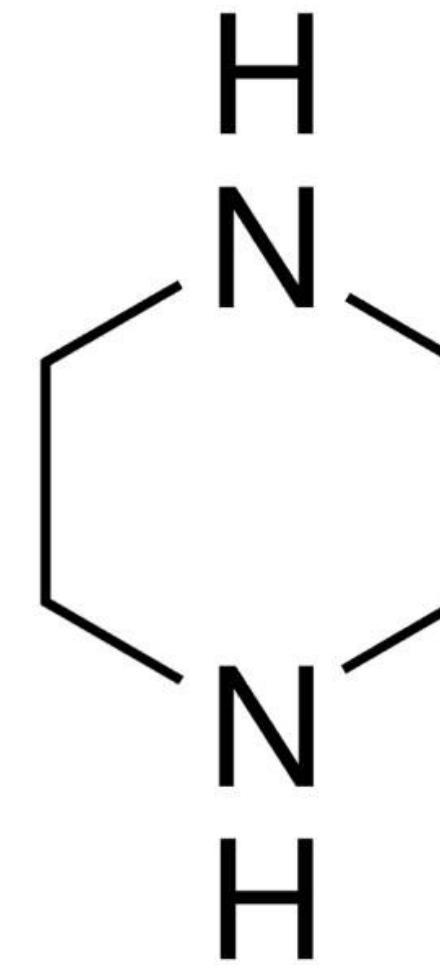
---

# Introduction et mise en contexte

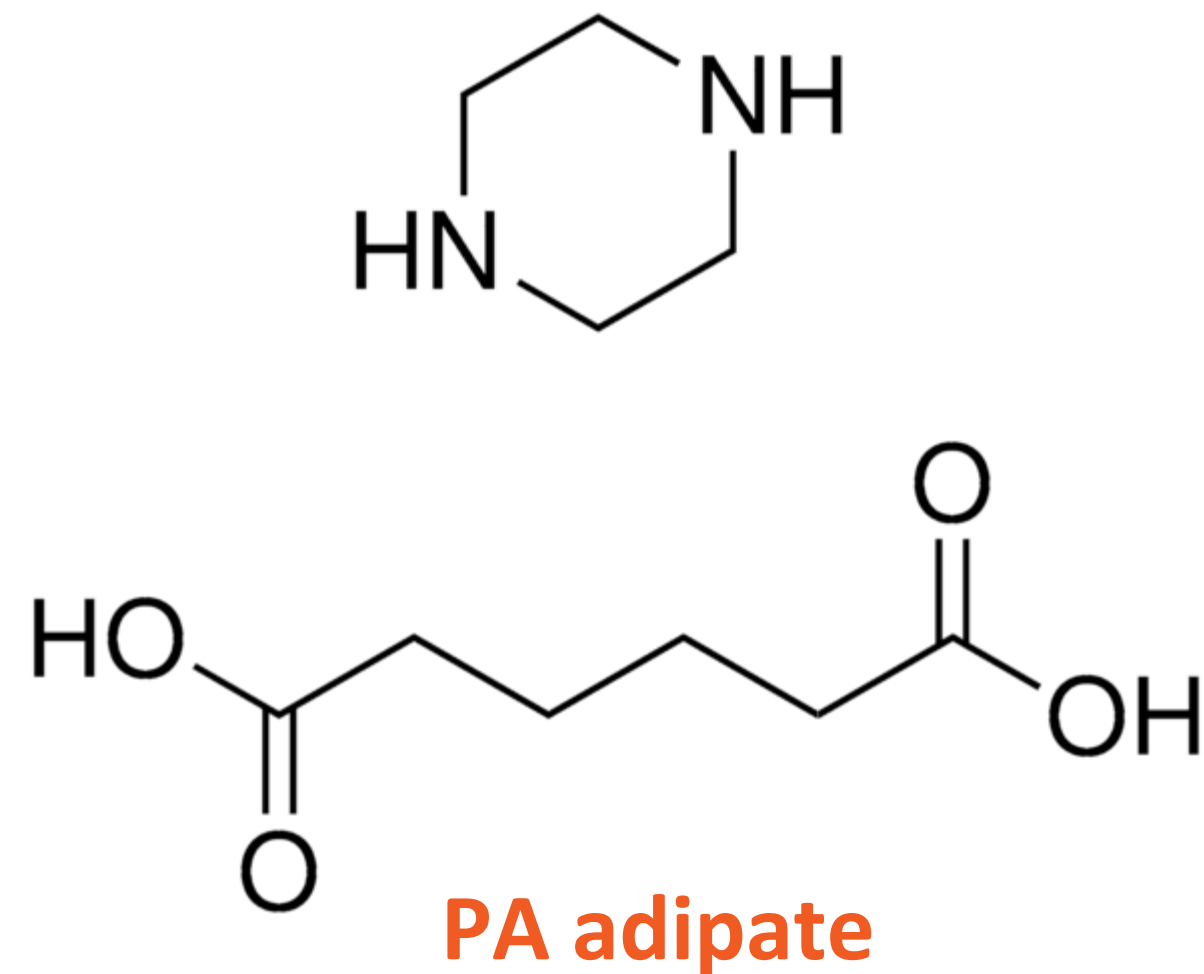
Avril 2026

# Définition de la pipérazine

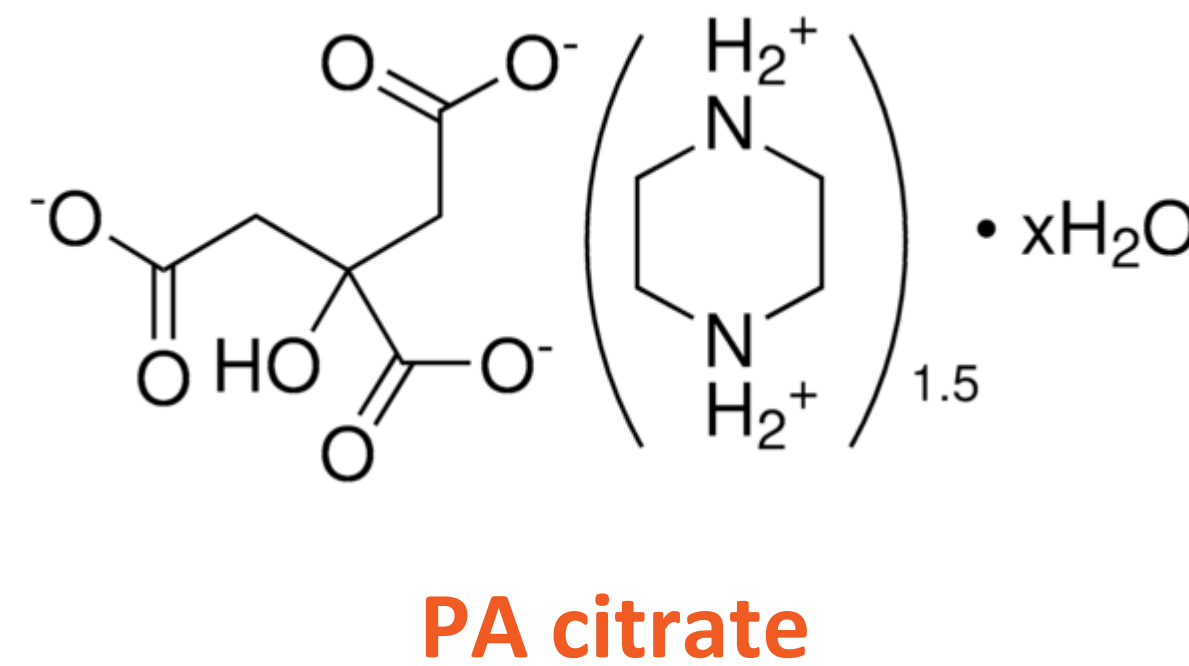
La pipérazine (PA) est une diamine cyclique qui peut être présente sous forme libre ou sous forme de sels. Les deux formes sont solides.



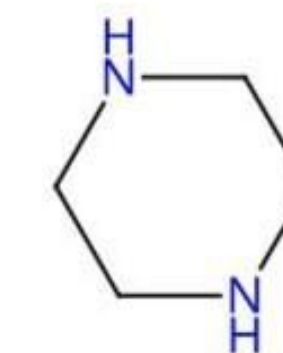
Pipérazine (PA)



PA adipate



PA citrate



• 2 HCl  
PA dichlorohydrate

# Introduction et mise en contexte

## Utilisation de la pipérazine

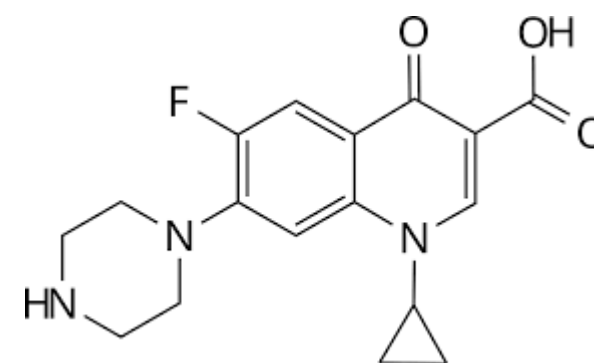
La pipérazine et ses sels sont utilisés dans divers secteurs tel que:



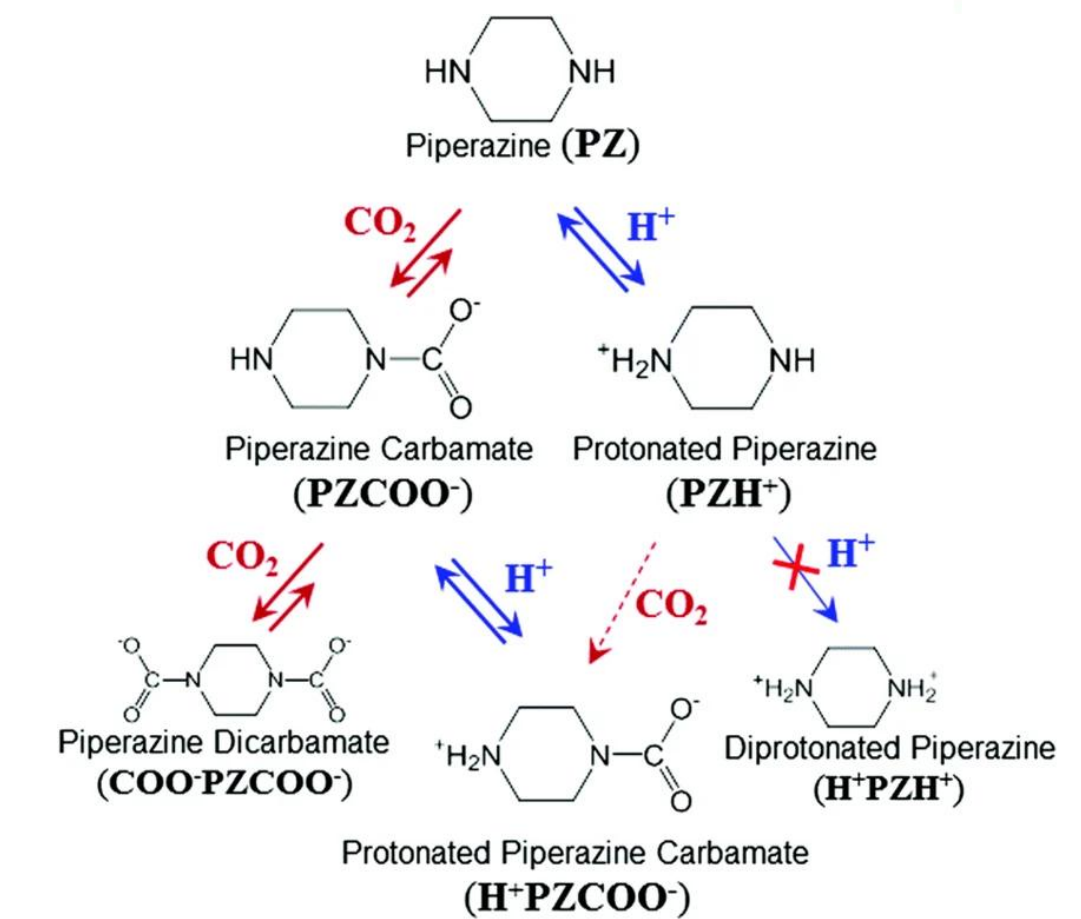
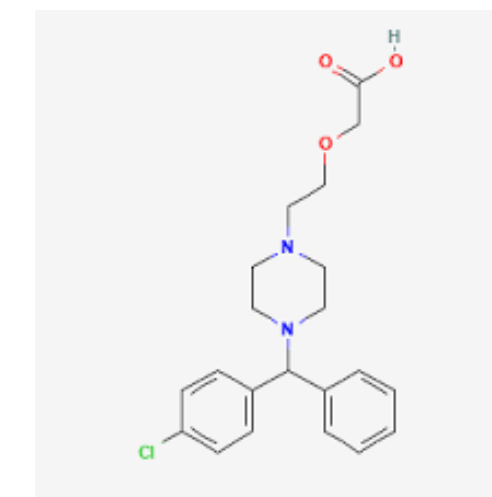
**Produit encapsulant pour cartes électroniques**



**Vermifuge**



**Intermédiaire dans la production de pharmaceutiques**



**Captation du CO<sub>2</sub> dans les gaz relargués**

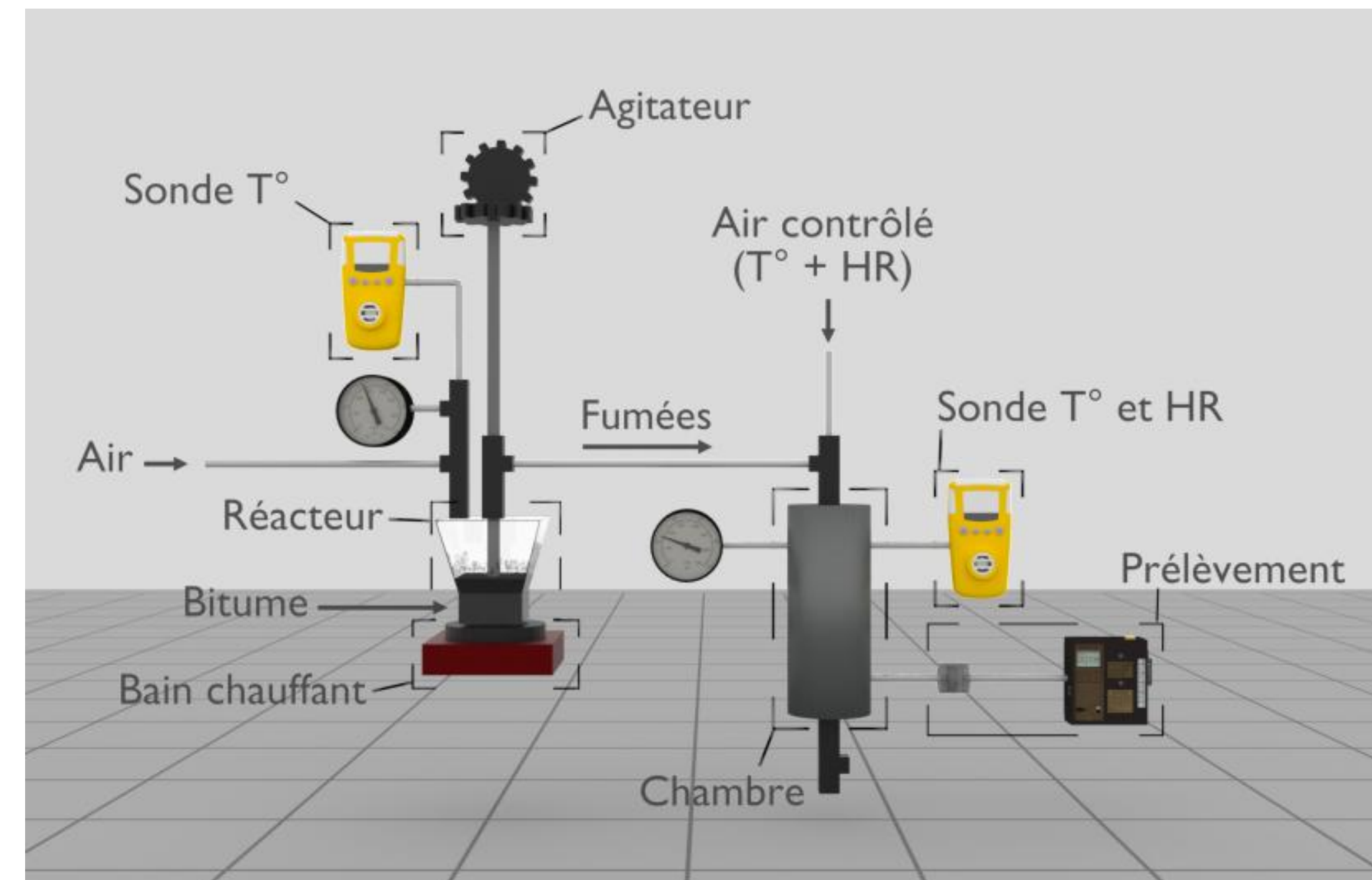
# Introduction et mise en contexte

## Présence de la pipérazine dans les additifs de bitumes HRD

Combinés avec plusieurs autres substances dont des amines, la pipérazine a été retrouvée dans le projet IRSST portant sur les additifs retrouvés dans les bitumes HRD.



Impureté présente dans l'additif (bitume)



# Introduction et mise en contexte

## Occurrence et effets à la santé de la pipérazine

En milieu de travail, l'exposition à la pipérazine se fait principalement par les poudres, les poussières et les fumées (CNESST).

La pipérazine est un semi-volatile : Vapeur + aérosol

Principaux effets à la santé suite à l'exposition :

- Corrosif pour la peau et les yeux;
- Sensibilisation respiratoire et cutanée.



# Introduction et mise en contexte

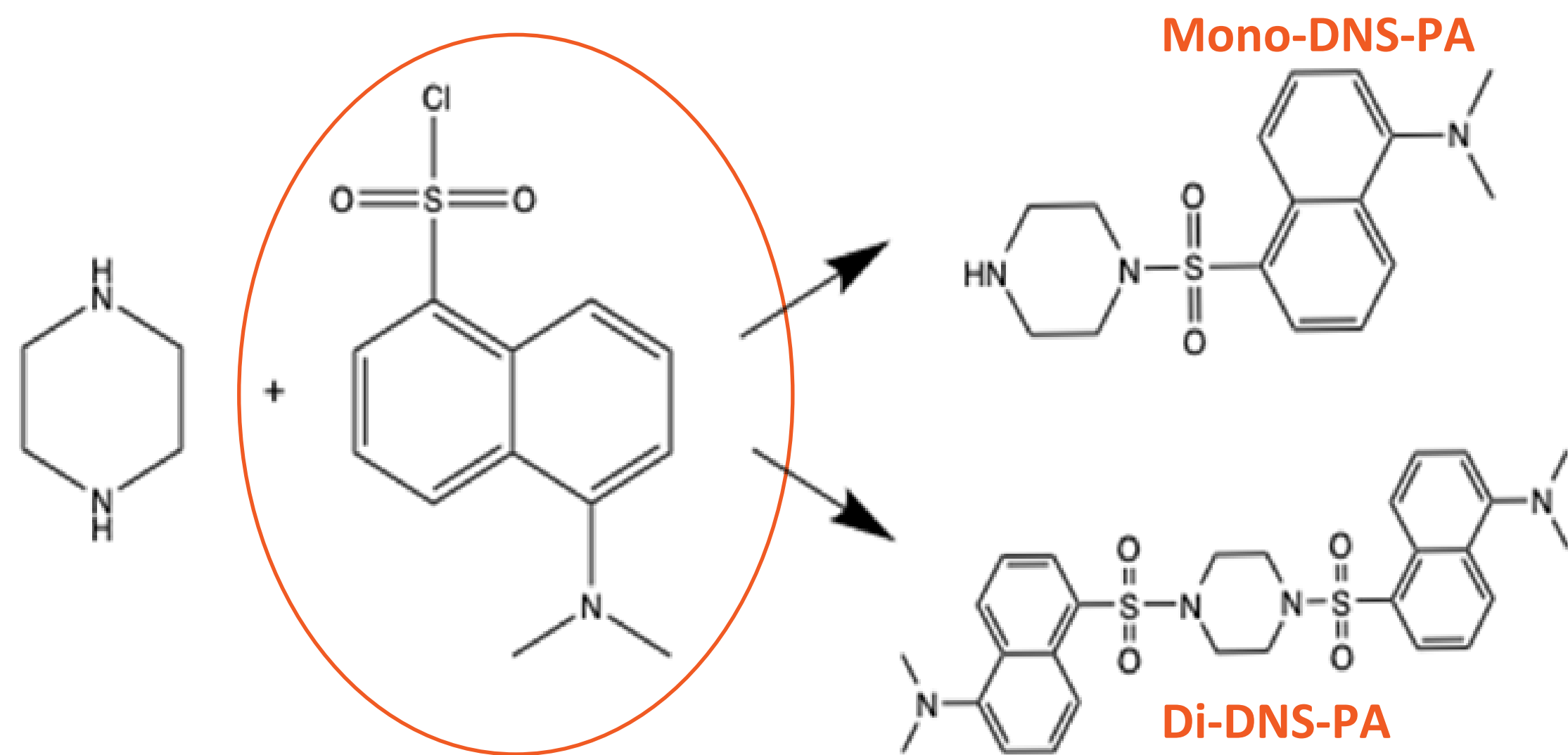
## Les défis de la métrologie de la pipérazine dans l'air

Petite molécule polaire et réactive

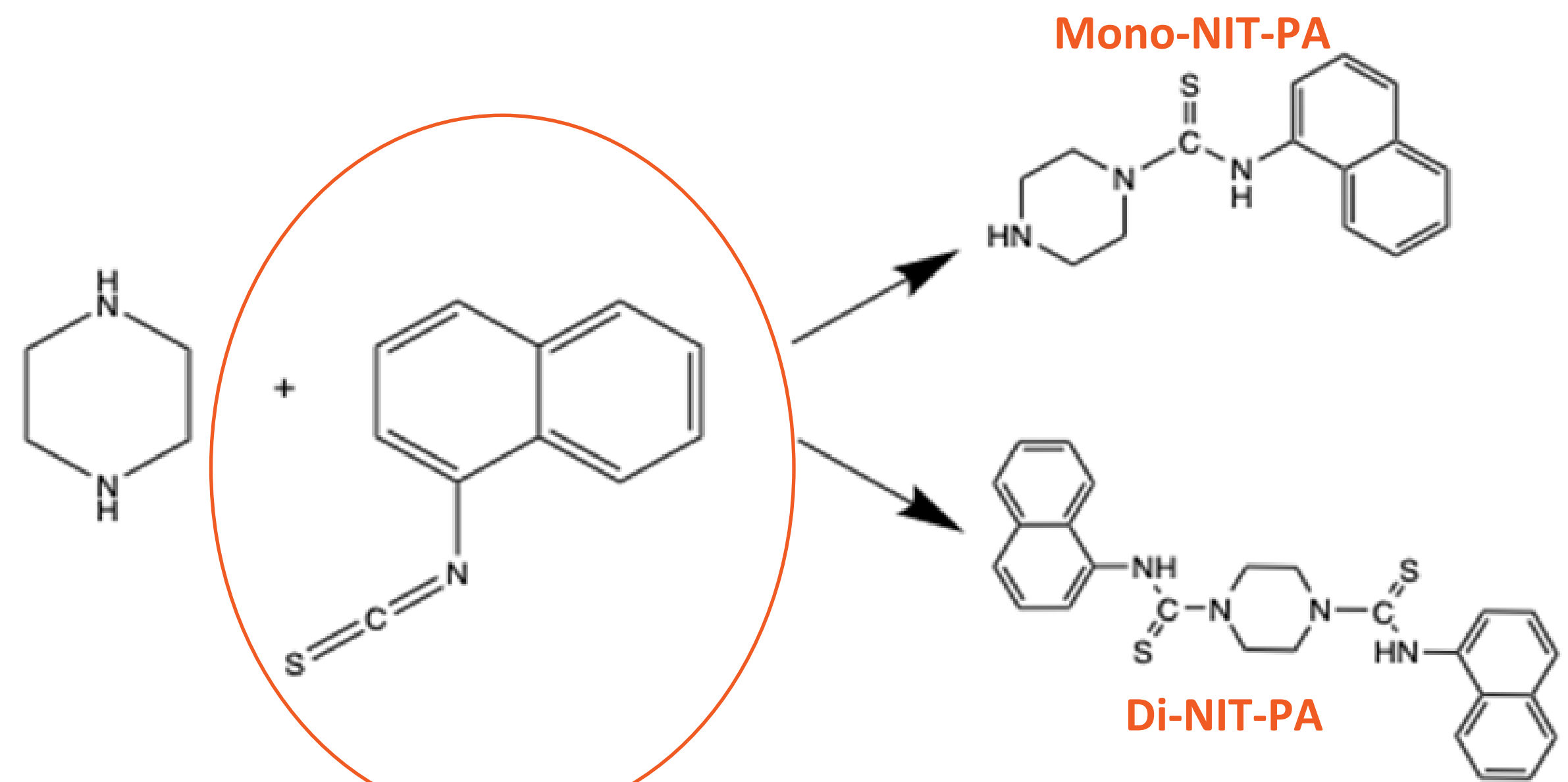
Difficile à analyser, car trop petite molécule polaire, donc trop peu de rétention en phase inverse.

Utilisation d'un agent de dérivation

Voici les deux agents de dérivation proposés:



Chlorure de dansyle (DNS-Cl)



1-naphtylisothiocyanate (NIT)

# Introduction et mise en contexte

## Les valeurs d'exposition admissibles (VEA) de la pipérazine

### Avant 2024

VEMP : 5 mg/m<sup>3</sup> pour le dichlorhydrate de pipérazine

Notation : NA

### Depuis 2024

VEMP : 0,3 ppm ; 0,11 mg/m<sup>3</sup>

Notation : IFV, S(D), S(R)

Décret 280-2024

**Abaissement de VEA et ajout de la notation IFV**

IFV = la fraction inhalable des particules et la fraction vapeur.

VEMP = Valeur d'exposition moyenne pondérée

# Introduction et mise en contexte

## Définition de la notation IFV

*IFV : Inhalable fraction and vapor (ACGIH)*

La **fraction inhalable** des particules et la fraction vapeur



Aérosols

L'échantillonnage doit prendre en compte les deux états physiques

# Introduction et mise en contexte

## Constats des possibilités d'analyse

Problématique : Absence méthode conforme aux nouvelles normes

### Ancienne valeur exposition admissible

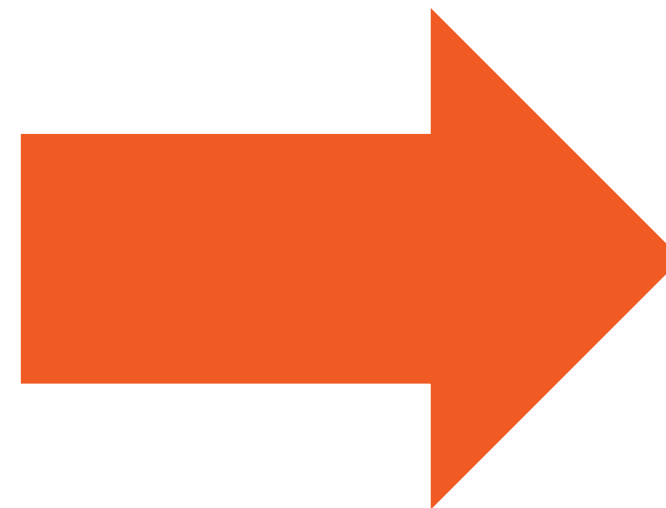
Aucune méthode IRSST, seul un projet de recherche et offre limité dans les laboratoires aux USA

### Nouvelle Valeur exposition admissible

Apte à prélever la fraction inhalable



ou



Cassette 37 mm avec FFV imprégné de  $H_2SO_4$

Tube XAD-7 traité  $H_3PO_4$ , 80/40 mg, 6X70mm, Labo sous-traitant USA

Échantillonneur IOM réutilisable

Cassette IOM en acier inoxydable

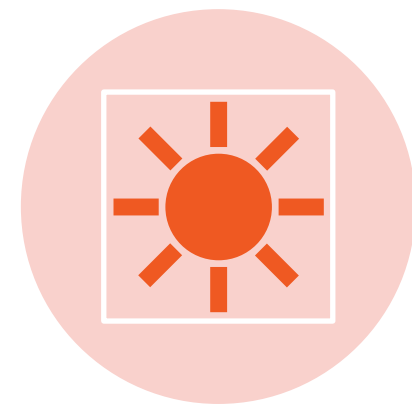
Filtres 25 mm en fibres de verre imprégné (FFV)

# Buts et objectifs

# But et objectifs du projet

**But:** développement et validation d'une méthode de mesure de la pipérazine et ses sels dans l'air, en conformité, avec la notation fraction inhalable et vapeur (IFV)

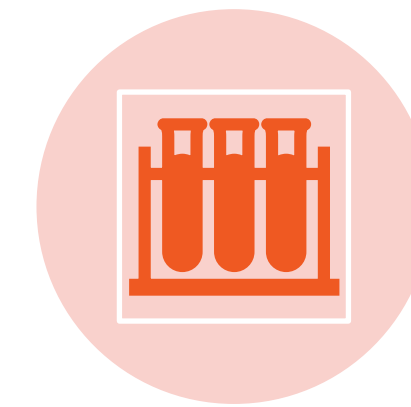
## Objectifs :



1. Développement analytique par LC-MS/MS



2. Caractérisation du dispositif de prélèvement

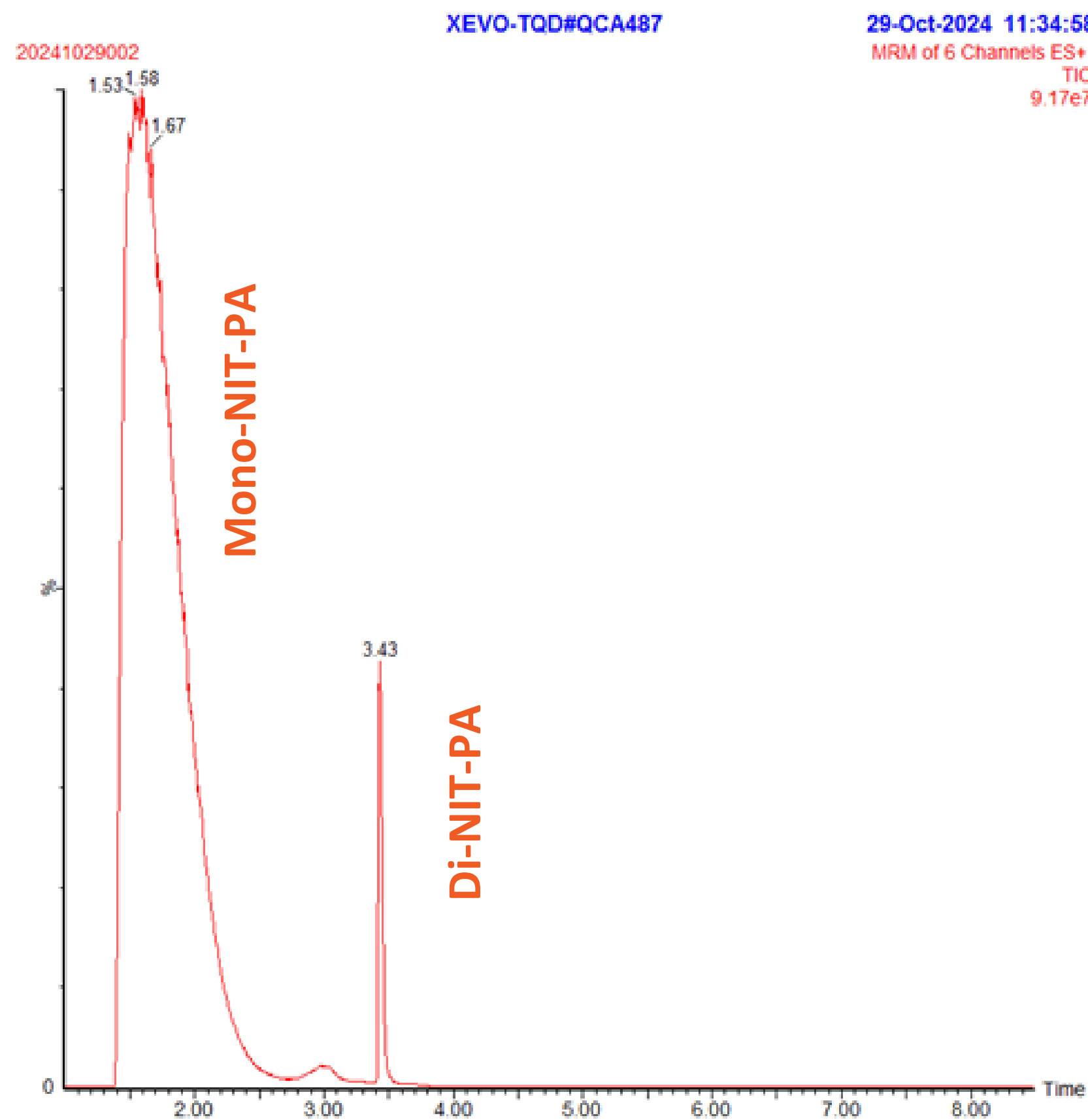
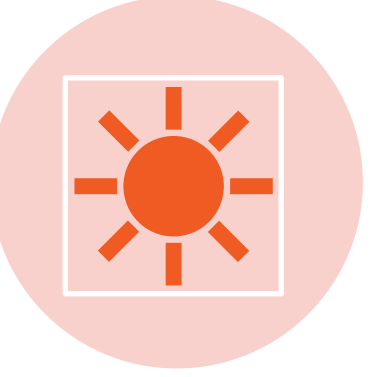


3. Mise à l'essai en milieu de travail

# Résultats et discussions

# Objectif 1 : Développement analytique

Optimisation de la préparation d'échantillons (méthode NIT)

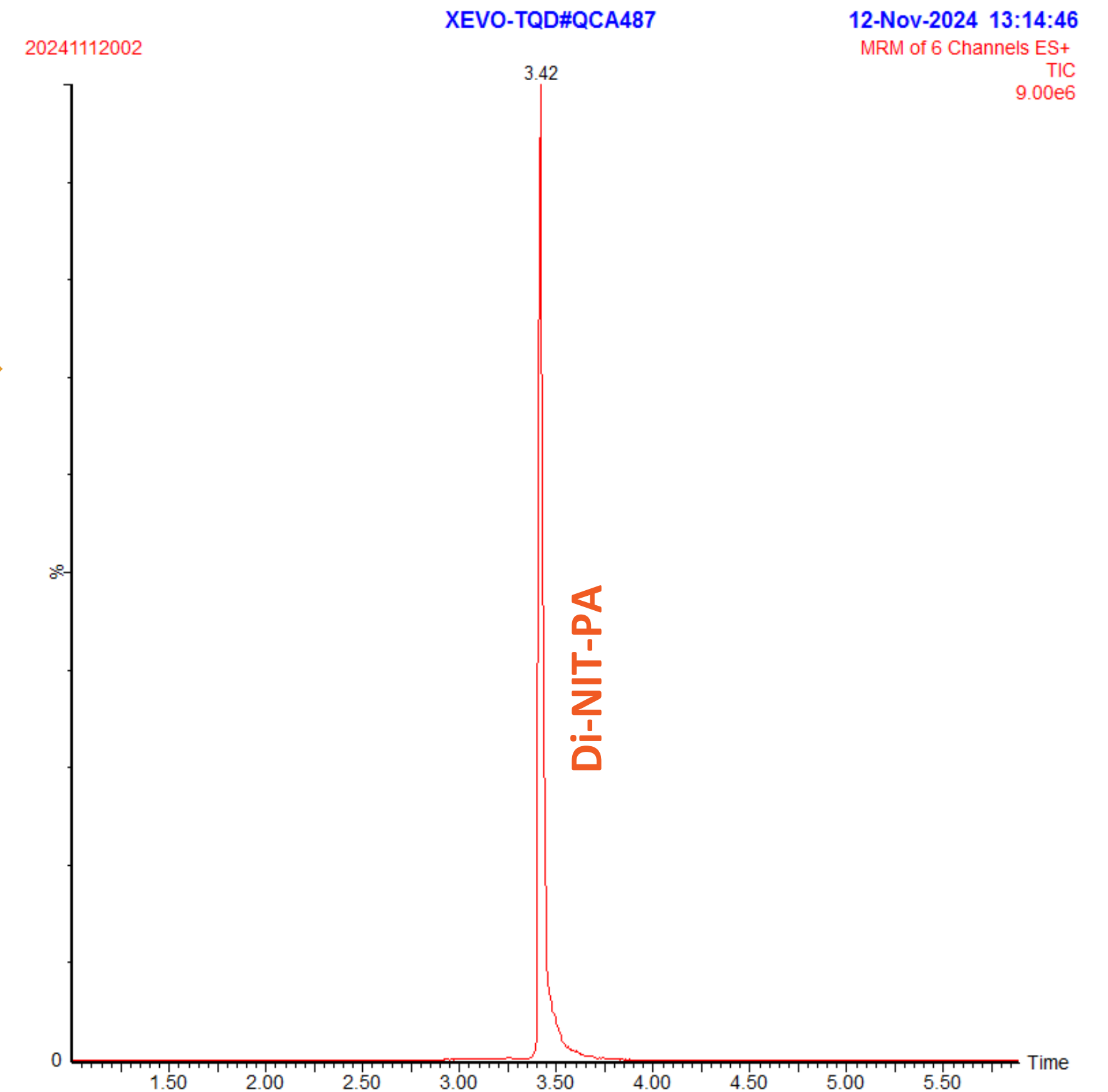


Dérivation incomplète avec le NIT!



## Optimisation :

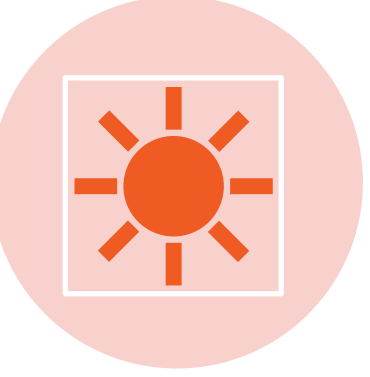
- Augmentation du temps de contact
- Changement du solvant de désorption



Dérivation complète après optimisation!

# Objectif 1 : Développement analytique

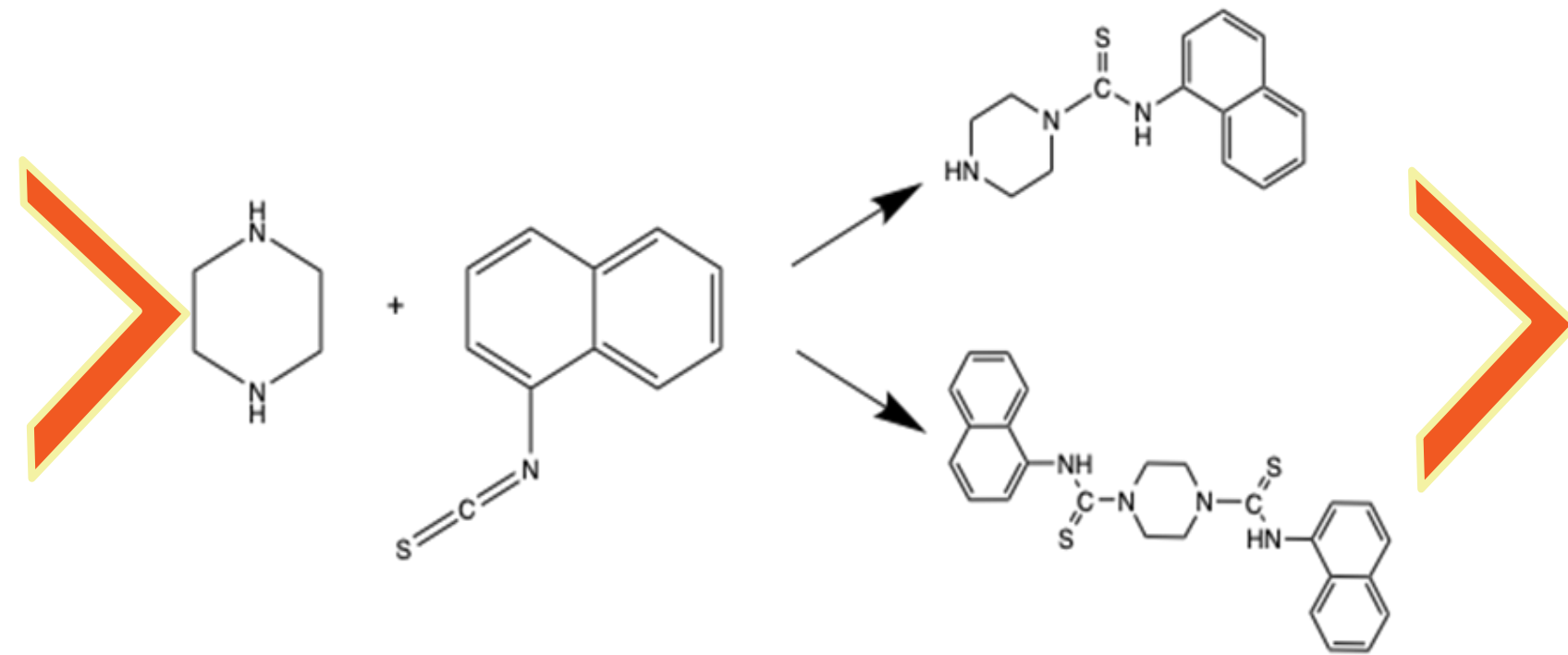
## Optimisation de la préparation d'échantillons (NIT)



Filtre FV + NIT



Dérivation in situ  
sur le filtre



5 mL de DMF + 20  $\mu$ g  
de PA d<sub>8</sub>



Filtration sur 0,22  
 $\mu$ m+ dilution 1:20  
ACN dans un vial



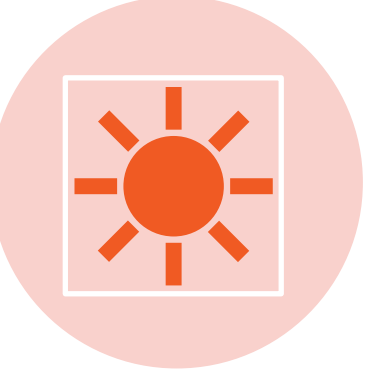
*Les échantillons sont prêts à être analysés par LC-MS/MS.*



DMF : Diméthylformamide  
ACN : Acétonitrile

# Objectif 1 : Développement analytique

## Optimisation de l'analyse instrumentale



➤ **Instrument** : Chromatographe liquide ultra performance (Acquity de Waters) couplé à un spectromètre de masse en tandem (Xevo TQd de Waters)

➤ **Mode d'ionisation** : ESI+

➤ **Mode d'acquisition** : MRM (*Multiple Reaction Monitoring*)

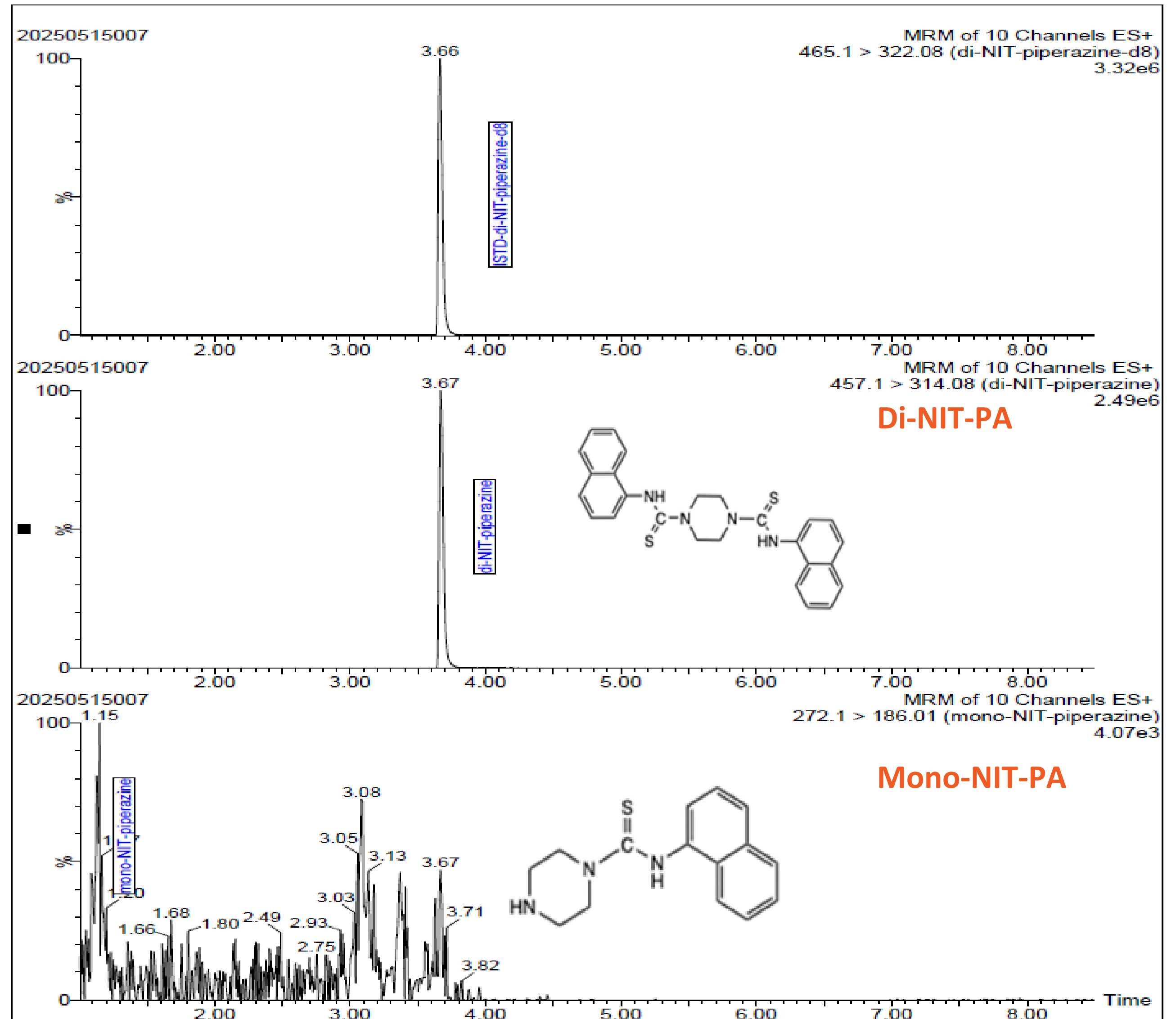
Composé d'intérêt	MRM Quantification	MRM Qualification
Mono-NIT-PA	272,1 → 186,0	272,1 → 127,9
Di-NIT-PA	457,1 → 314,1	457,1 → 129,0
Di-NIT-PA-d <sub>8</sub>	465,1 → 322,1	465,1 → 136,5

➤ **Colonne**: ACQUITY UPLC HSS T3, 1,8 μm, 100 mm X 2,1 mm D. I. à 40 °C

➤ **Éluants** :  
 A : Eau 0,1% FA (v/v)  
 B : Acétonitrile 0,1% FA (v/v)

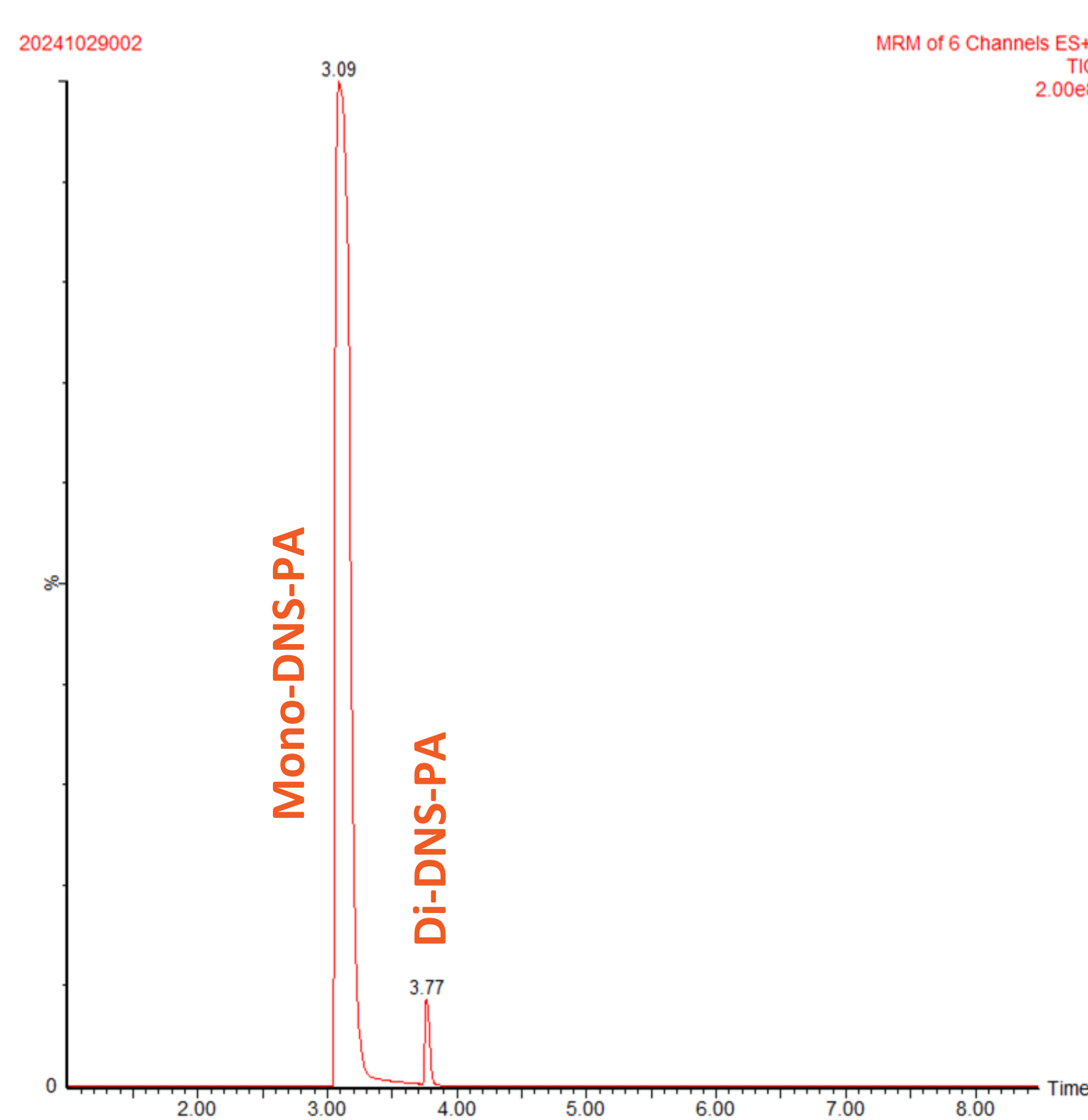
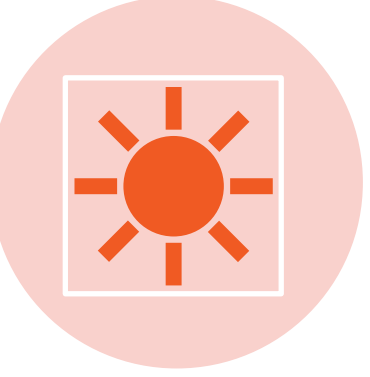
➤ **Gradient** :

Temps	Débit (mL/min)	% A	% B
0,0 min	0,5	80	20
2,0 min	0,5	80	20
3,0 min	0,5	5	95
10,0 min	0,5	5	95
11,0 min	0,5	80	20
12,0 min	0,5	80	20



# Objectif 1 : Développement analytique

Optimisation de la préparation d'échantillons (méthode DNS-CI)

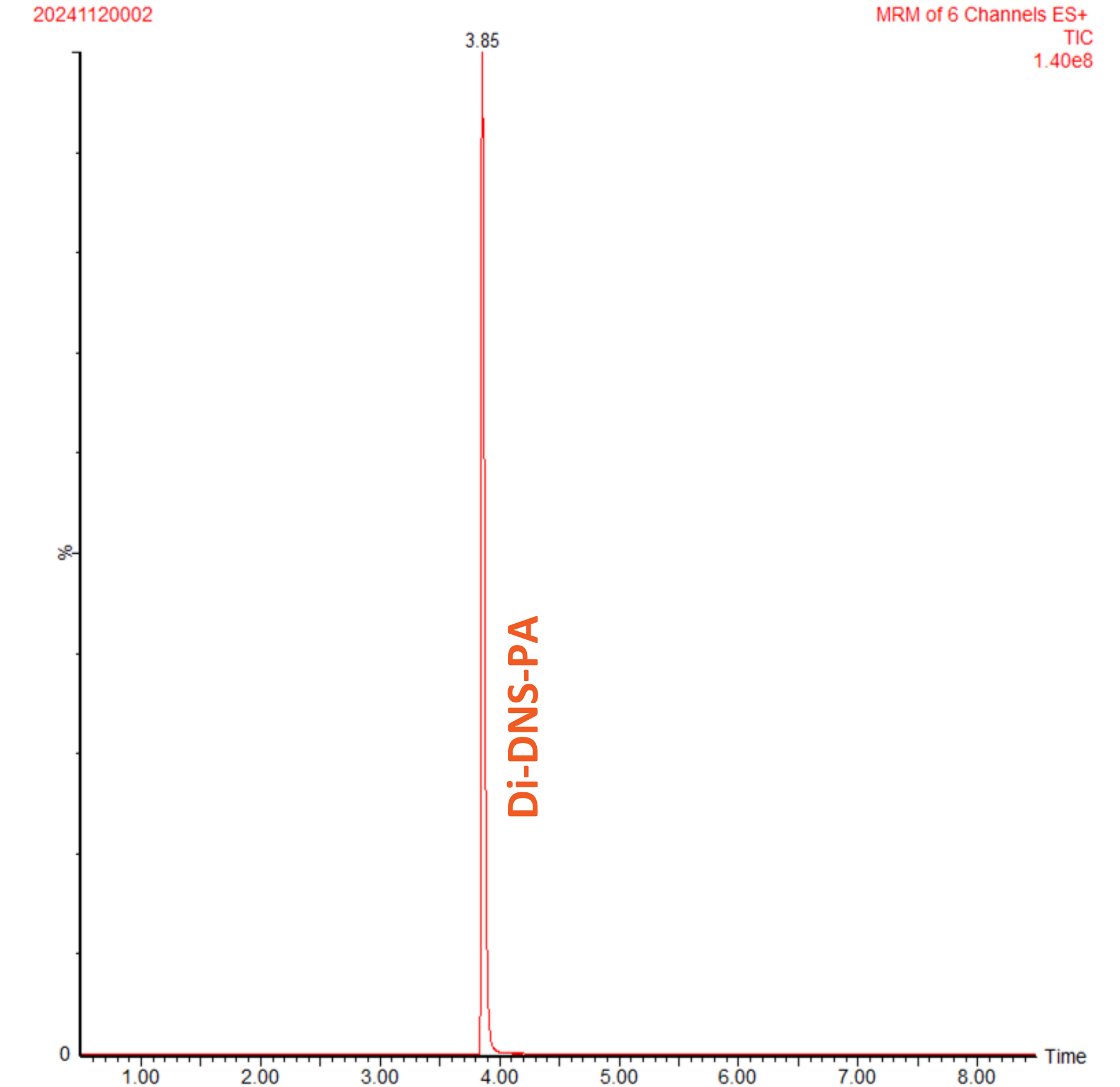


**Dérivation incomplète avec le DNS!**



**Optimisations réalisées :**

- Augmentation du temps de chauffage (5 min → 30 min)
- Ajout d'acétone pour la dérivation
- Augmentation de la quantité de NaBic.

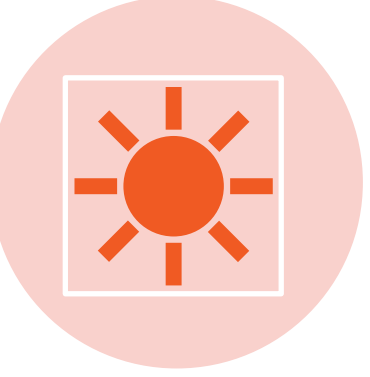


**Dérivation complète après optimisation!**

NaBic : Bicarbonate de sodium

# Objectif 1 : Développement analytique

## Optimisation de la préparation d'échantillons (DNS-Cl)



Filtre FV + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



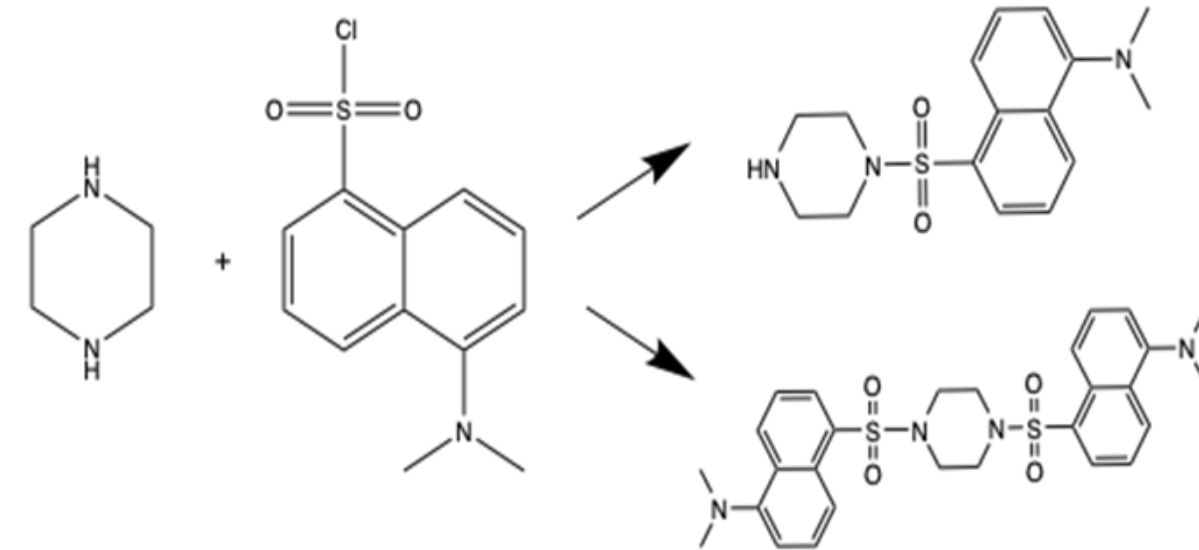
5 mL d'eau + 20 µg PA-d<sub>8</sub>.



100 µL échantillon + 500 µL de NaBic 100 mM + 750 µL DNS-Cl à 10 mg/mL.



Dérivation à 50°C durant 30 min.



Filtrer sur 0,22 µm

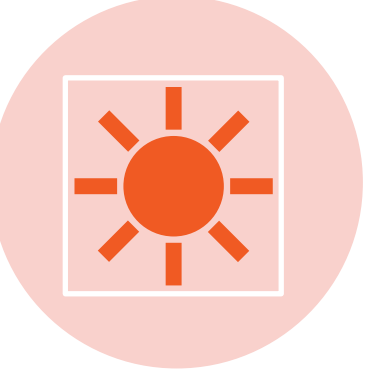


*Les échantillons sont prêts à être analysés par LC-MS/MS.*



# Objectif 1 : Développement analytique

## Optimisation de l'analyse instrumentale



➤ **Instrument** : Chromatographe liquide ultra performance (Acquity de Waters) couplé à un spectromètre de masse en tandem (Xevo TQd de Waters)

➤ **Mode d'ionisation** : ESI+

➤ **Mode d'acquisition** : MRM (*Multiple Reaction Monitoring*)

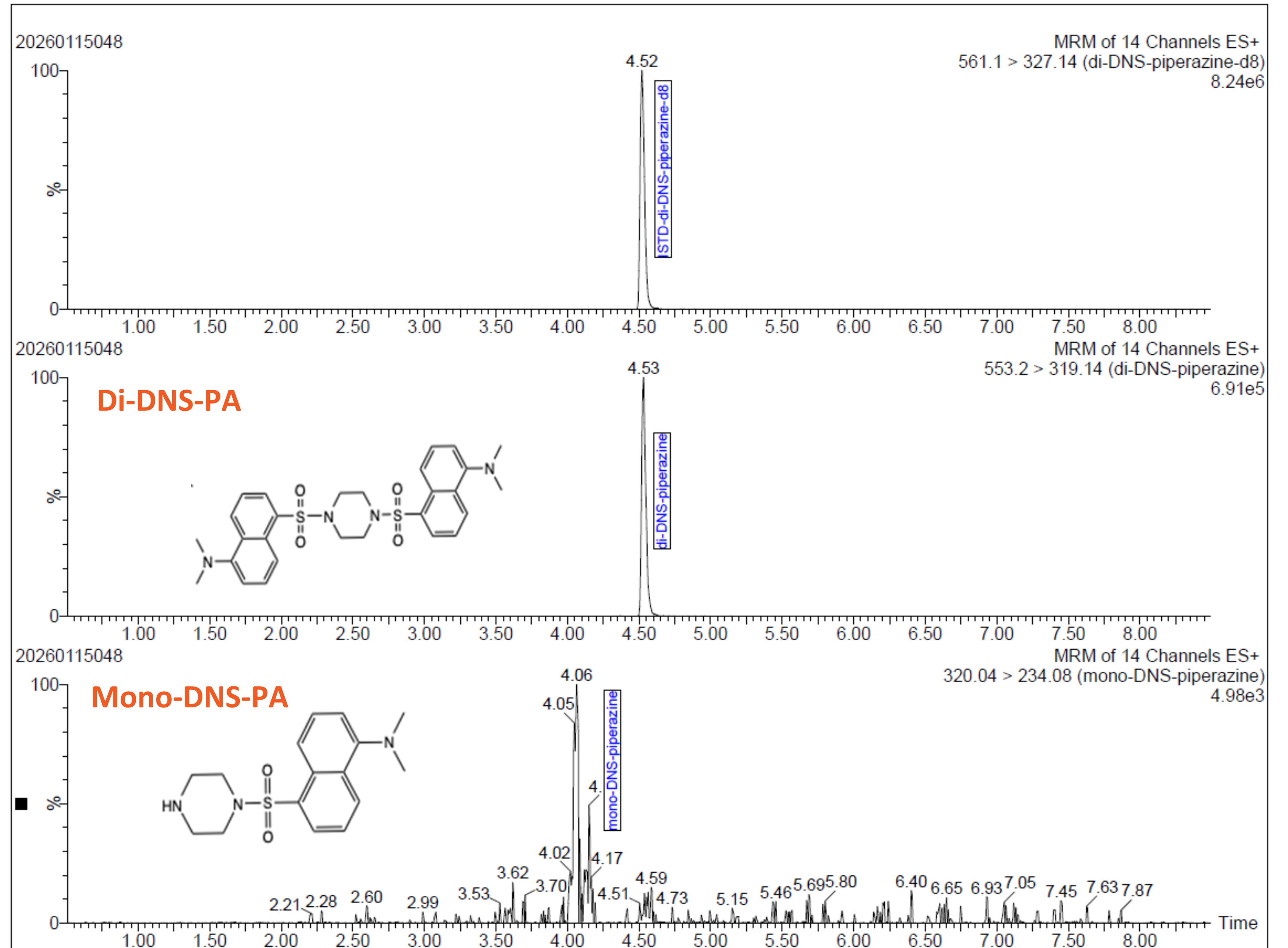
Composé d'intérêt	MRM Quantification	MRM Qualification
Mono-DNS-PA	320,0 → 234,1	320,0 → 170,2
Di-DNS-PA	553,2 → 319,1	553,2 → 235,1
Di-DNS-PA d <sub>8</sub>	561,1 → 327,1	561,1 → 235,1

➤ **Colonne**: ACQUITY UPLC HSS T3, 1,8 µm, 100 mm X 2,1 mm D. I. à 40 °C

➤ **Éluants** :  
 A : Eau 0,1% FA (v/v)  
 B : Acétonitrile 0,1% FA (v/v)

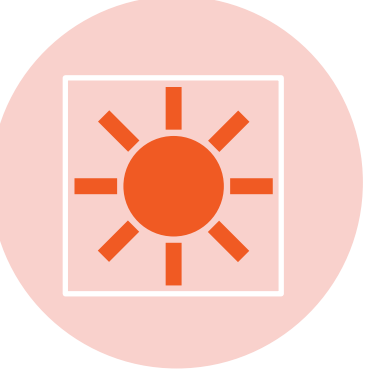
➤ **Gradient** :

Temps	Débit (mL/min)	% A	% B
0,0 min	0,5	80	20
2,0 min	0,5	80	20
3,0 min	0,5	5	95
10,0 min	0,5	5	95
11,0 min	0,5	80	20
12,0 min	0,5	80	20



# Objectif 1 : Développement analytique

## Résultats de validation analytique



Paramètres	Di-DNS-PA
Limite de détection de la méthode (LDM)	0,02 µg
Limite de quantification de la méthode (LQM)	0,08 µg
Valeur minimum rapporté (VMR)	0,3 µg
Domaine de linéarité	0,3 – 53 µg
Précision intra-jour	2,3%
Précision inter-jour	2,9%
Récupération	98,1%
Exactitude	96,4%

VEA : 110 µg/m<sup>3</sup>

Domaine labo : 0,3 – 53 µg

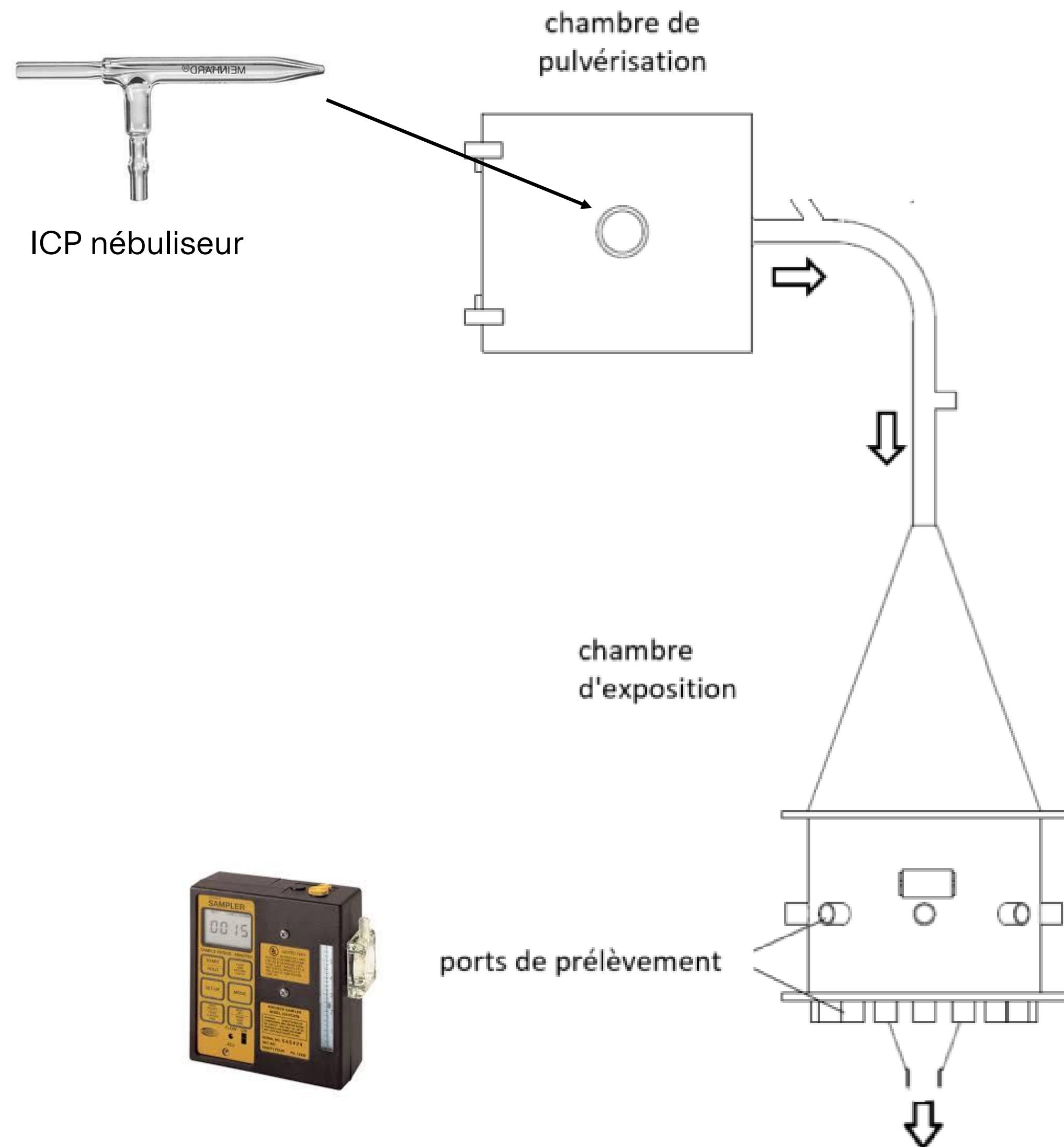
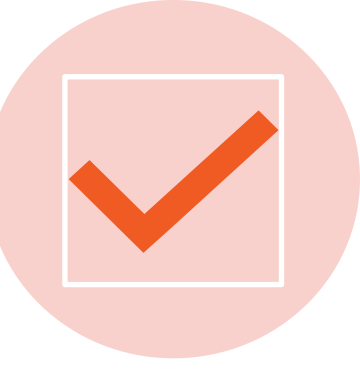
Domaine basée sur un volume d'échantillonnage :

Pour un échantillonnage de **15 min**  
(@ 2L/min = 30L):  
11 – 1760 µg/m<sup>3</sup> (10-1600%)

Pour un échantillonnage de **2h**  
(@ 2L/min = 240L):  
1,25 – 220 µg/m<sup>3</sup> (1-200%)

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Utilisation d'un système de génération d'atmosphère



### Mode de génération:

Nébulisation d'une solution de **PA libre** dans le **méthanol** et **PA citrate** dans l'**eau**

Systeme précédemment validé  
(voir *H. Ahientio et al., Environ Sci Process Impacts, 2025*)

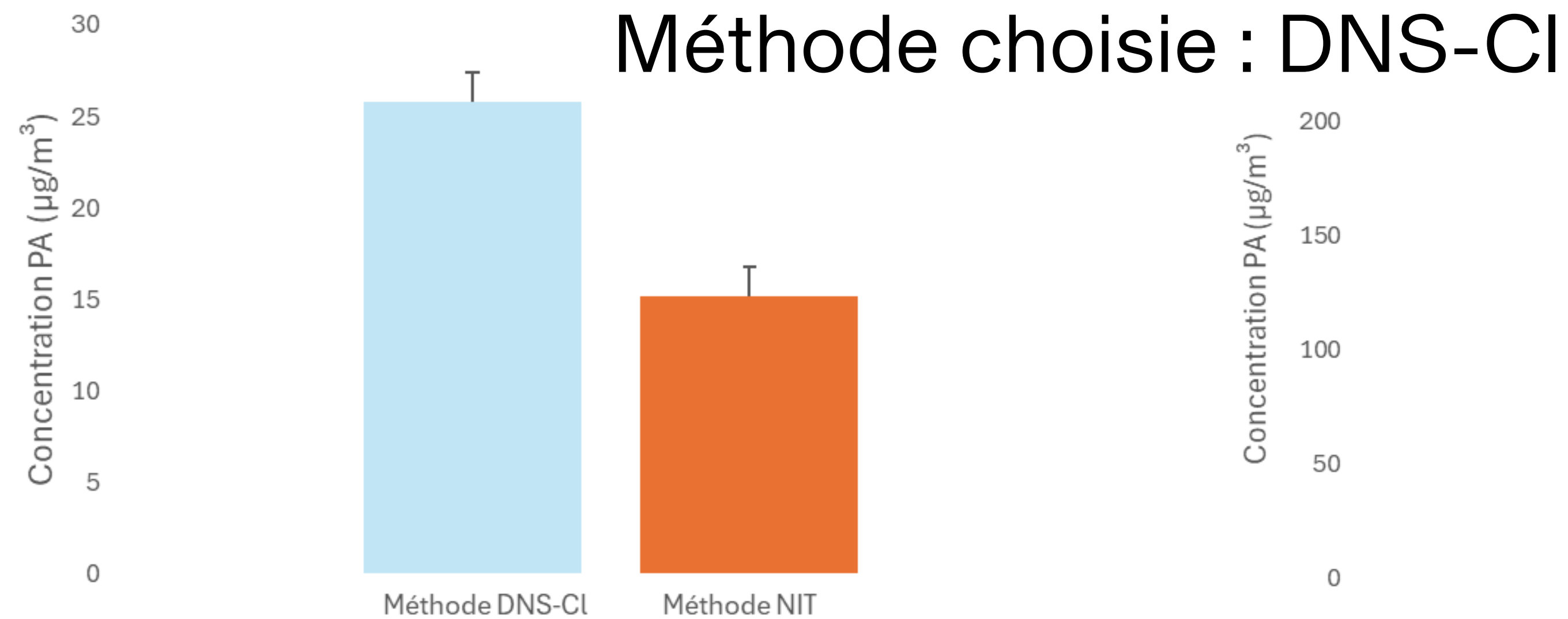


# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Établissement de la méthode optimale pour la suite

2 générations de PA (durée 20 min) à  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$

6 échantillonneurs par génération (n = 3 par méthode)



Concentrations de PA obtenues par les deux méthodes en génération d'air (plus de  $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Concentrations de PA obtenues par les deux méthodes en génération d'air (plus de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Observation : Méthode DNS mesure des concentrations de PA ~2x dans l'air plus grandes que la méthode NIT.

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Distribution granulométrique



Objectif : Établir la **distribution granulométrique** des émissions en laboratoire

Méthode : Utilisation d'un impacteur avec des filtres 34 mm lors d'une génération de PA et citrate

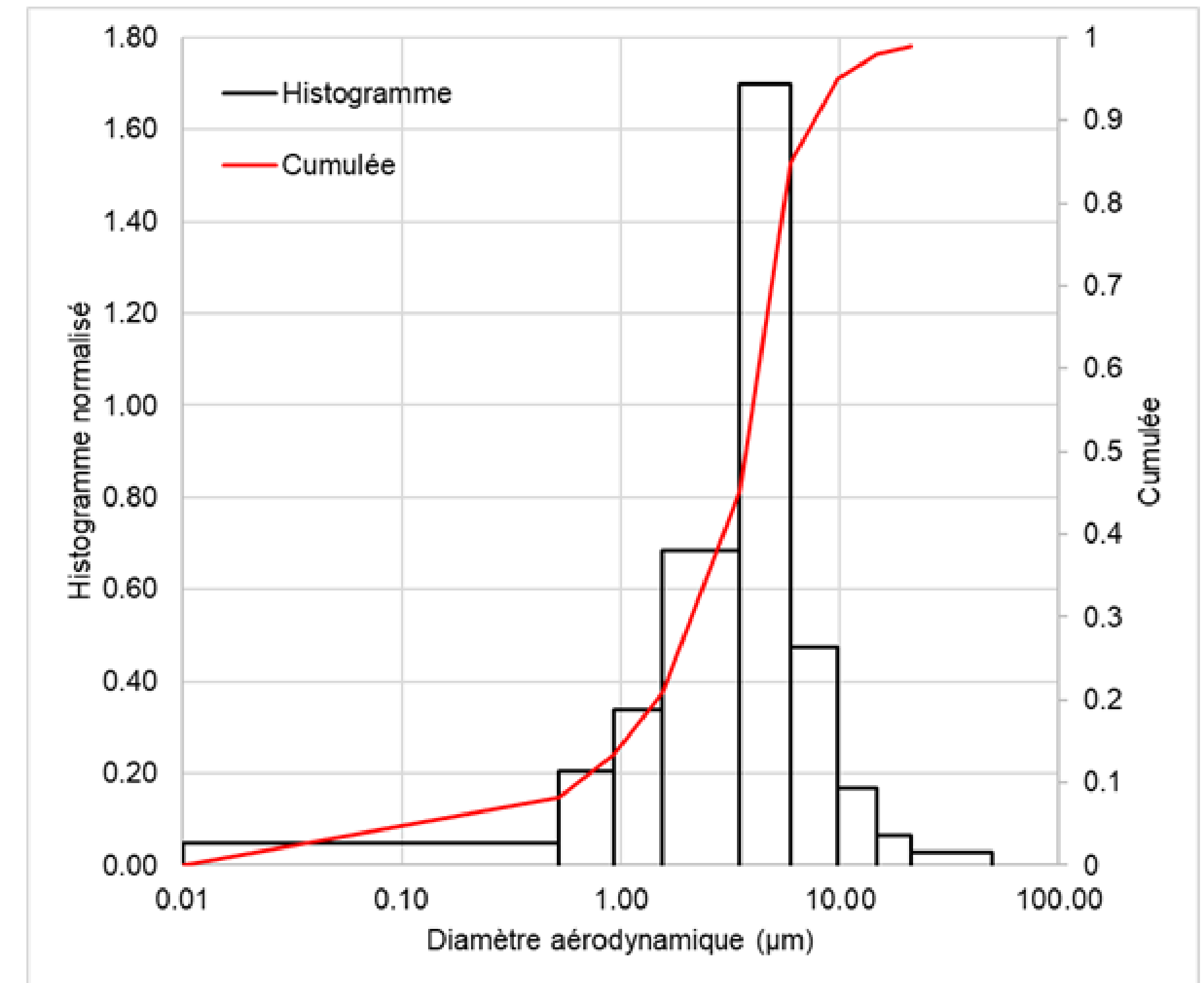
### Résultats obtenus

#### PA :

Trop volatile pour la méthode par impacteur  
Proportion importante vapeur et fines particules

#### Citrate :

→ Particules de tailles 1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  (mode entre 3,5 à 6  $\mu\text{m}$ ).



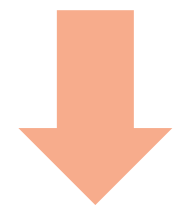
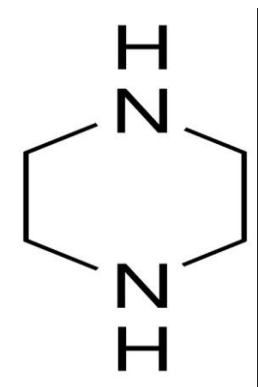
Distribution granulométrique du citrate à une concentration de 860  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Claquage



Objectif : Déterminer si la PA reste sur le filtre à la suite du passage d'air.



Masse attendue: 26,4 µg

Assemblage dans une cassette IOM + 2ième filtre en aval

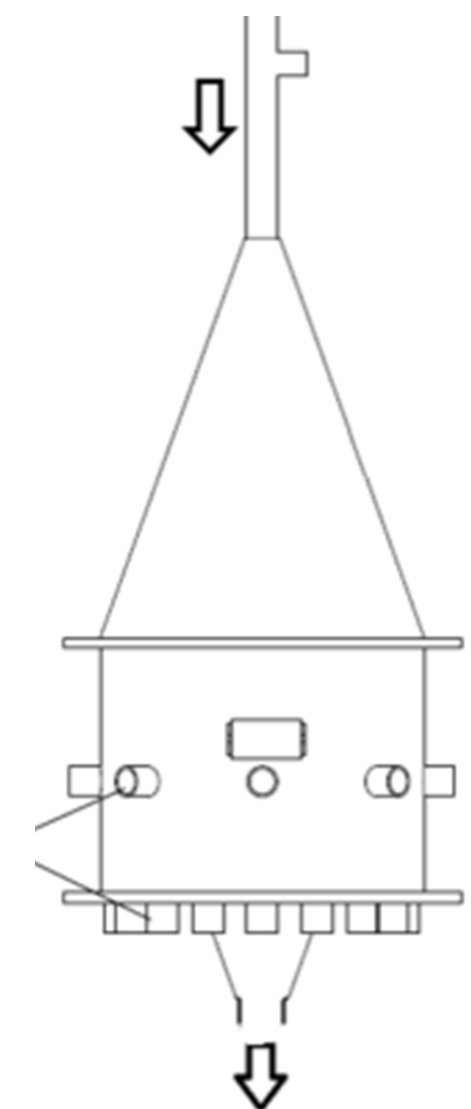


Type d'expérience	Composé	Masse récupérée - 1 <sup>er</sup> filtre (µg)	Masse récupérée - 2 <sup>e</sup> filtre (µg)	Claquage (%)
Ajout dosé sur le filtre	PA	Échantillon : 25 ± 2,7 (n= 3)	1,4 ± 0,3 (n= 3)	6
		Témoin : 22 ± 6,2 (n= 3)	1,3 ± 0,5 (n= 3)	6

### Ajout dosé

Le claquage observé est le même que pour le témoin.

→ Migration par contact, pas de claquage.



# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

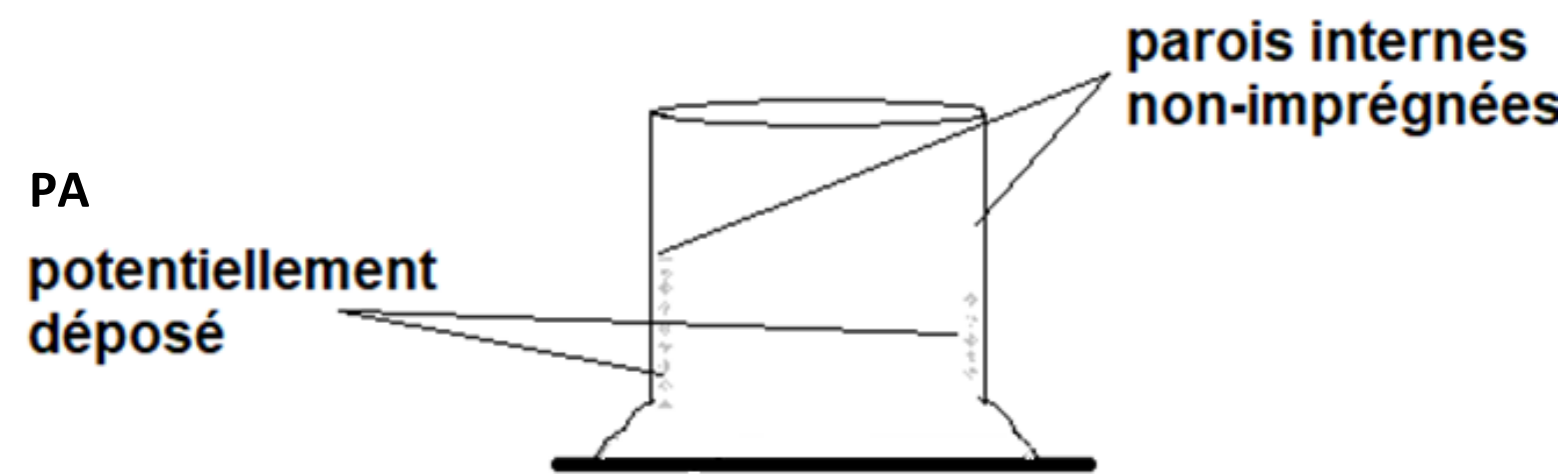
Évaluation de la stabilité du PA sur les parois du IOM



Objectif : Déterminer si la pipérazine reste stable si déposée sur les parois de la cassette.



Masse attendue : 26,4 µg



15 Minutes (20°C)

Extraction du filtre-cassette

Récupération de PA et ses sels sur les parois (%)

Composé	Pourcentage de PA récupérée sur parois (n= 3) (%)
PA	5,1 ± 2,2
Hexahydrate	94 ± 13
Adipate	96 ± 0,3

## Observations :

Sels récupérés à presque 100%  
Stable sur les parois de la cassette (volatilité faible)

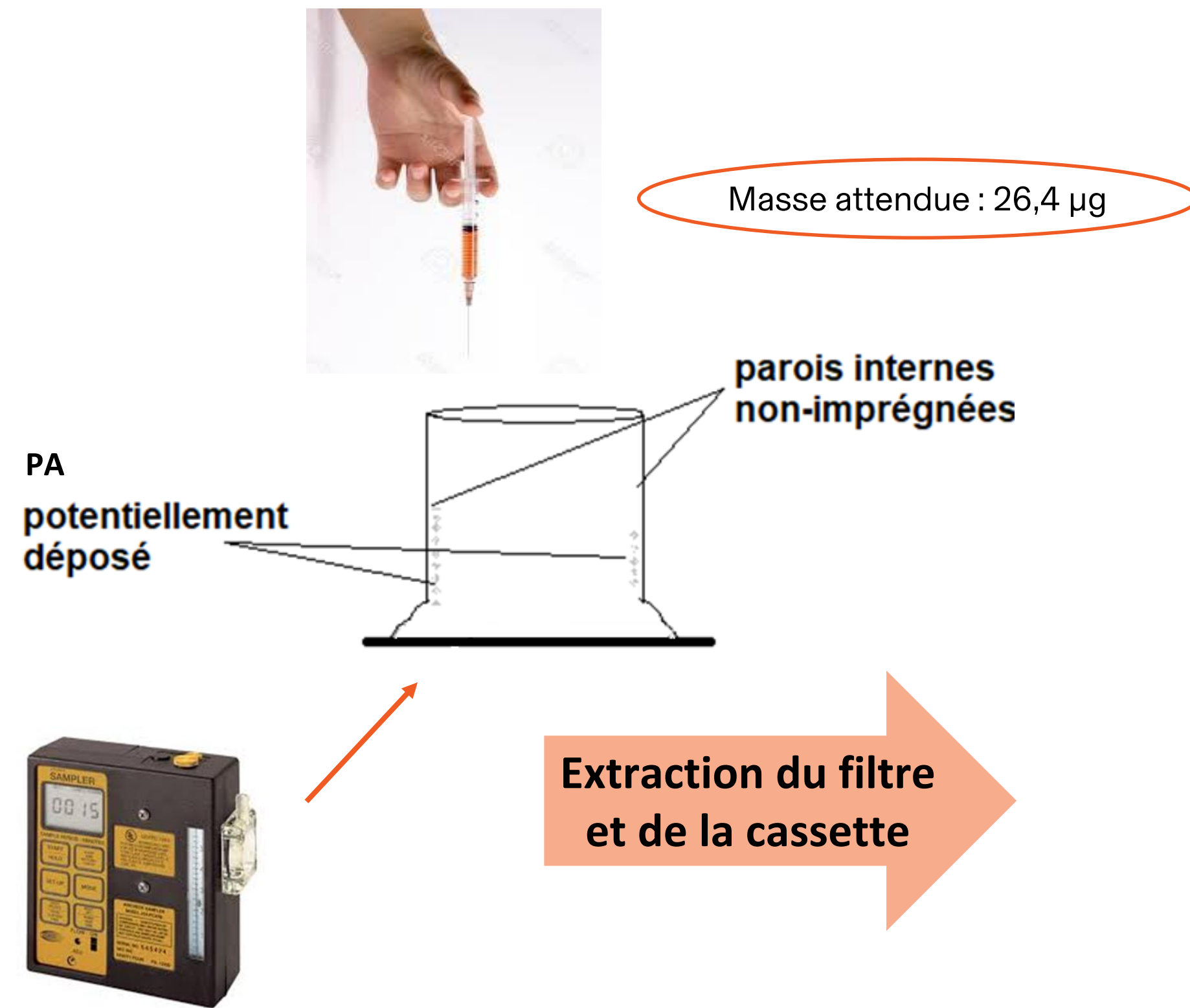
Faible % récupération PA sur parois (pertes);  
Possible évaporation puisque PA est volatile  
→ Sous-estimation lors de l'échantillonnage ?

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Évaluation de la stabilité du PA sur les parois du IOM



Objectif : Déterminer si la pipérazine qui s'évapore est captée par le filtre en aval.



Aspiration de 30 minutes.

Composé	Solvant de solution de PA	Pourcentage de PA récupérée sur parois (n = 3) (%)	Pourcentage de PA récupérée sur filtre (n = 3) (%)
PA	Eau	0,3	93 $\pm$ 1,3
	Méthanol	0,3	91 $\pm$ 3,4

### Observations:

Quasi-totalité de PA déposée sur la paroi est récupérée sur le filtre.

Évaporation confirmée

Stabilité PA ne serait pas un enjeu

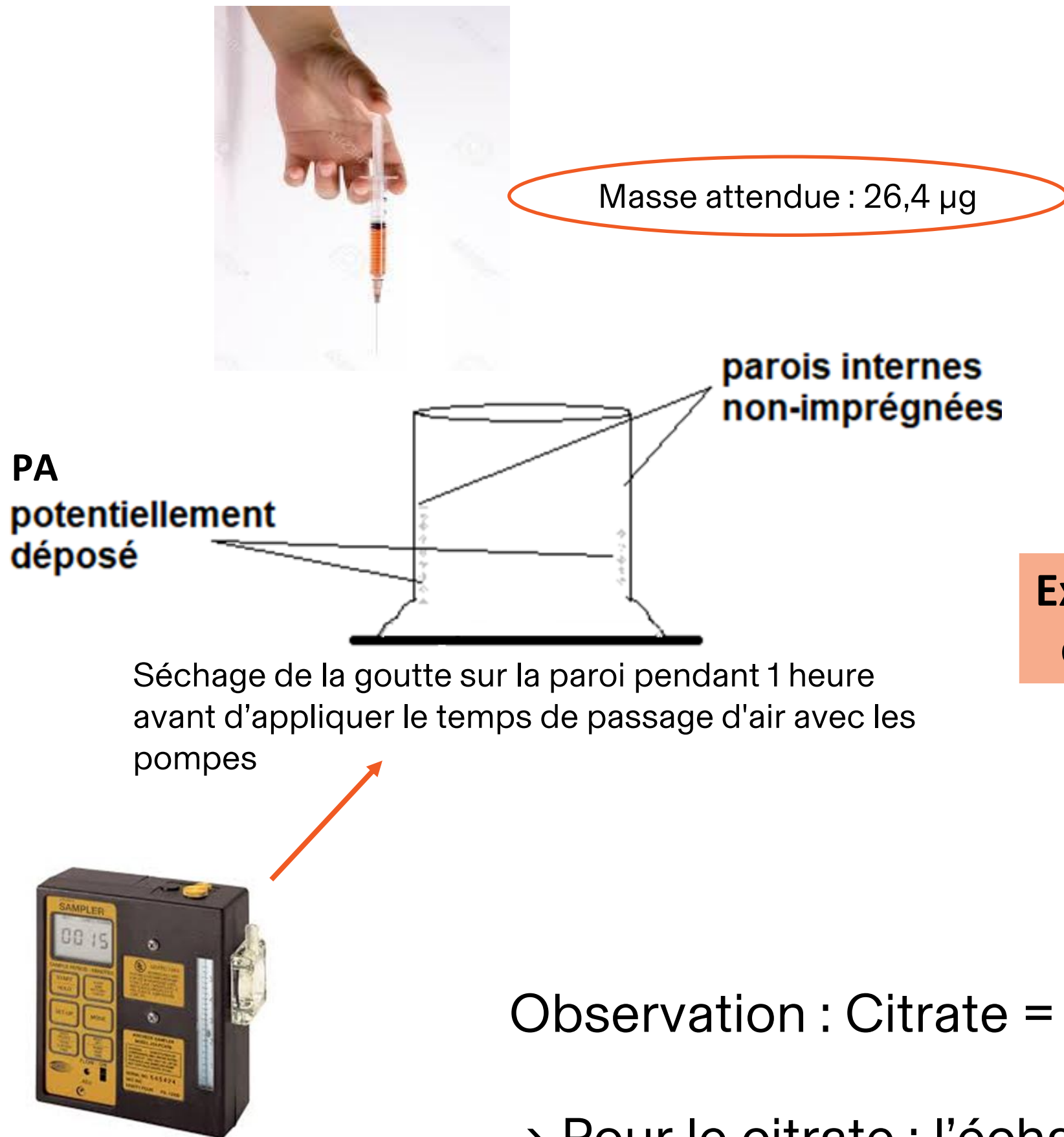
→ PA déposée sur paroi serait captée sur le filtre pendant l'échantillonnage

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Évaluation de la stabilité du PA sel sur les parois du IOM

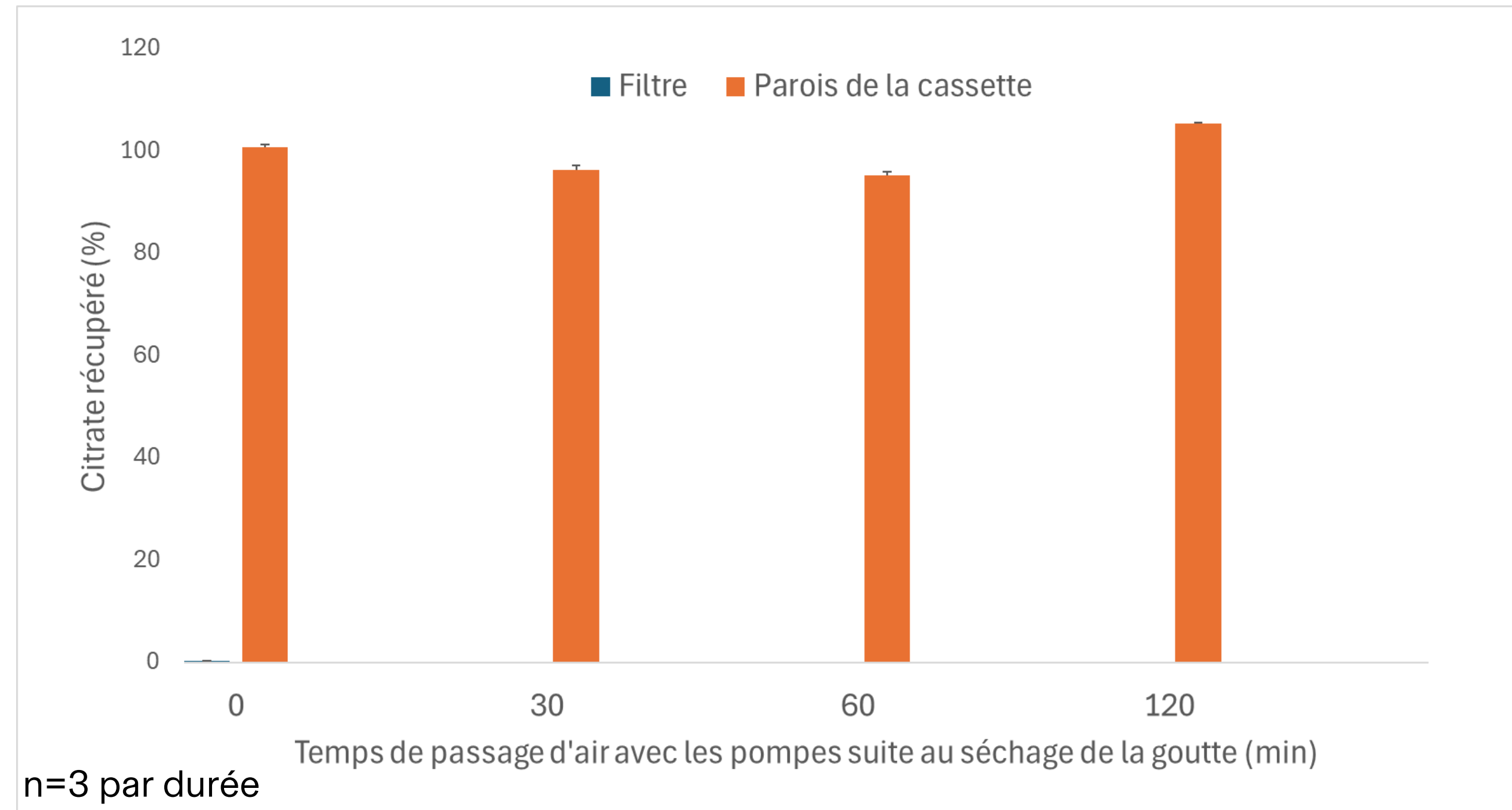


Objectif : Déterminer si le citrate reste stable sur les parois de la cassette en fonction du temps pendant l'échantillonnage.



**Extraction du filtre et de la cassette**

Citrate récupéré sur les parois (%) en fonction du temps.



Observation : Citrate = faible volatilité; il reste sur la paroi (aucune évaporation et stabilité).

→ Pour le citrate : l'échantillonneur IOM utilisé respecte la notation IFV.

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Stabilité de la PA sur le filtre (par ajout dosé)



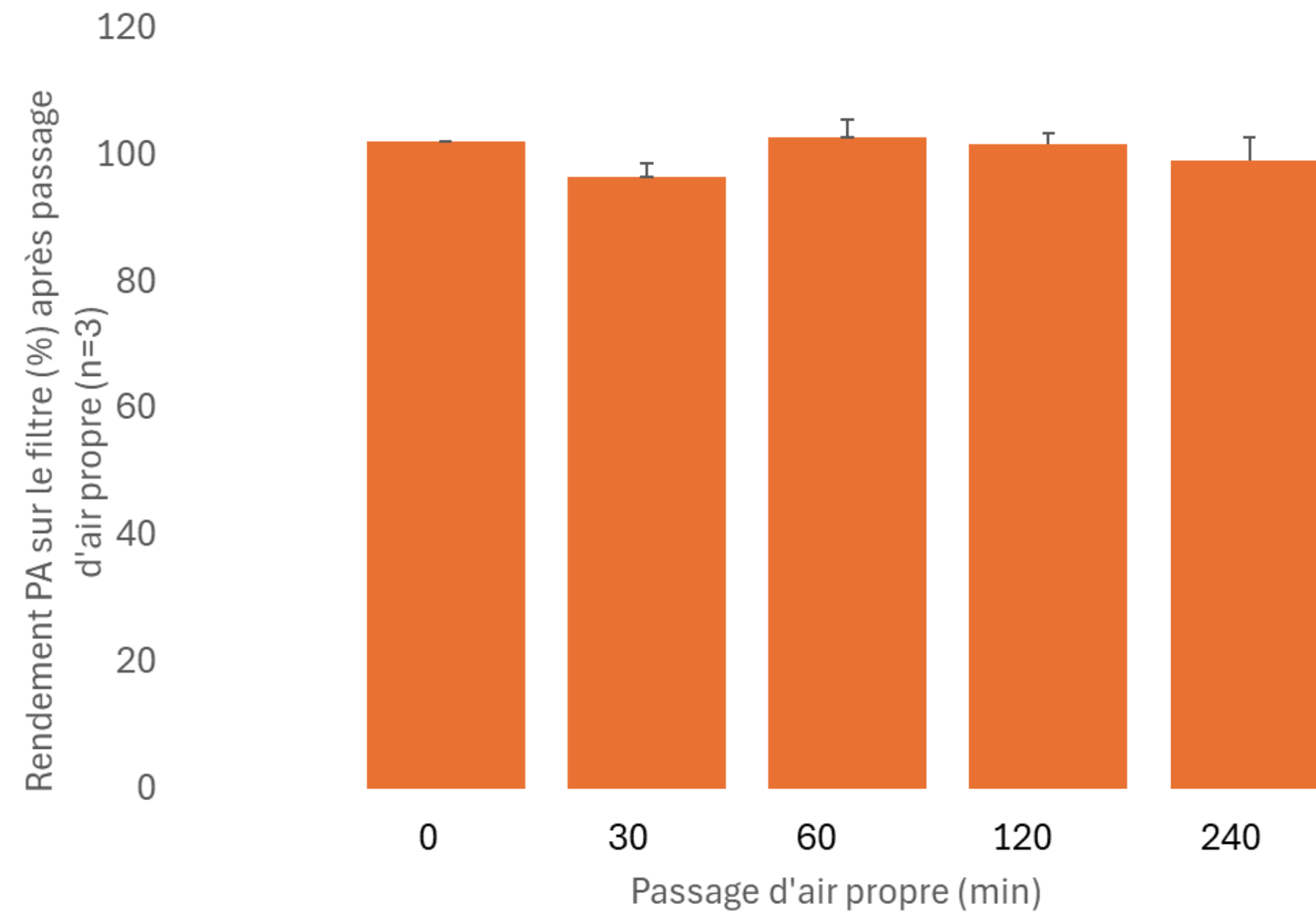
**Objectif :** Évaluer la stabilité de PA captée pendant l'échantillonnage sur le filtre.

**Méthode :** Dépôt quantitatif de PA sur le filtre et passage d'air propre jusqu'à 4h.



Extraction du filtre

Récupération de PA sur le filtre (%) en fonction du temps.



Observation:  
La PA sur le filtre est stable pendant les 4h testées.

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Occurrence de PA sur les parois du IOM

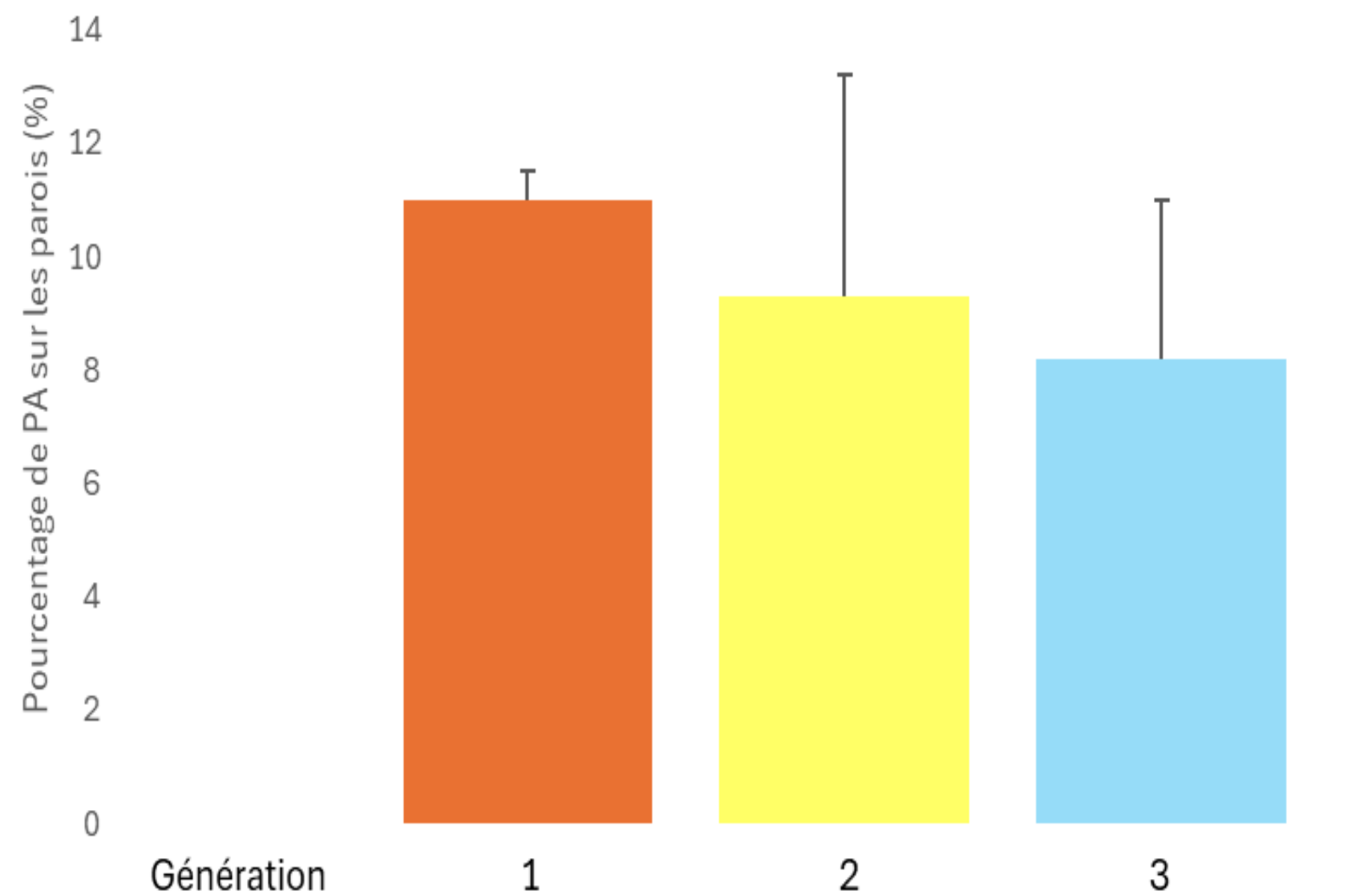


**Objectif :** Évaluer la quantité réelle de PA déposée sur les parois de la cassette pendant un échantillonnage d'air.

3 générations de 15 min à  $\sim 120 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de PA.

n=8 cassettes / génération

PA libre



### Observations :

PA libre : 8-10% de la concentration totale de PA est déposée sur les parois.

Cohérence avec résultats précédents ?

→ Passage air ambiant pendant 30 min :

Pour étudier l'évaporation de PA.

Diminution du % de PA sur les parois.

Citrate : < VMR sur parois (même à  $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ )

Donc 0% sur paroi.

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

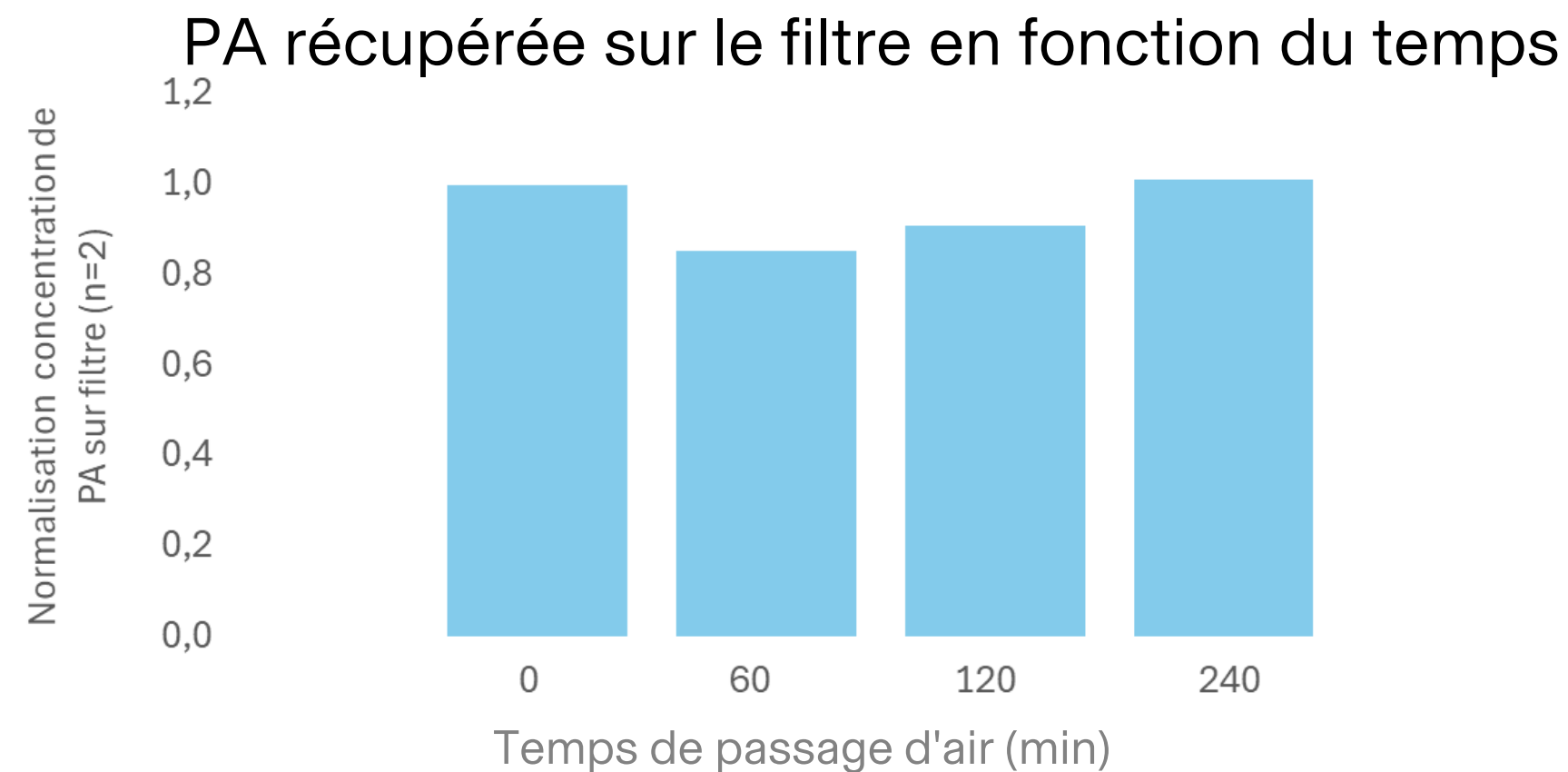
## Stabilité de PA et citrate dans l'ensemble du dispositif



**Objectif :** Évaluer la stabilité de PA et citrate pendant l'échantillonnage.

**Méthode :** Génération de 15 min et échantillonnage d'air ambiant pendant 4 heures.

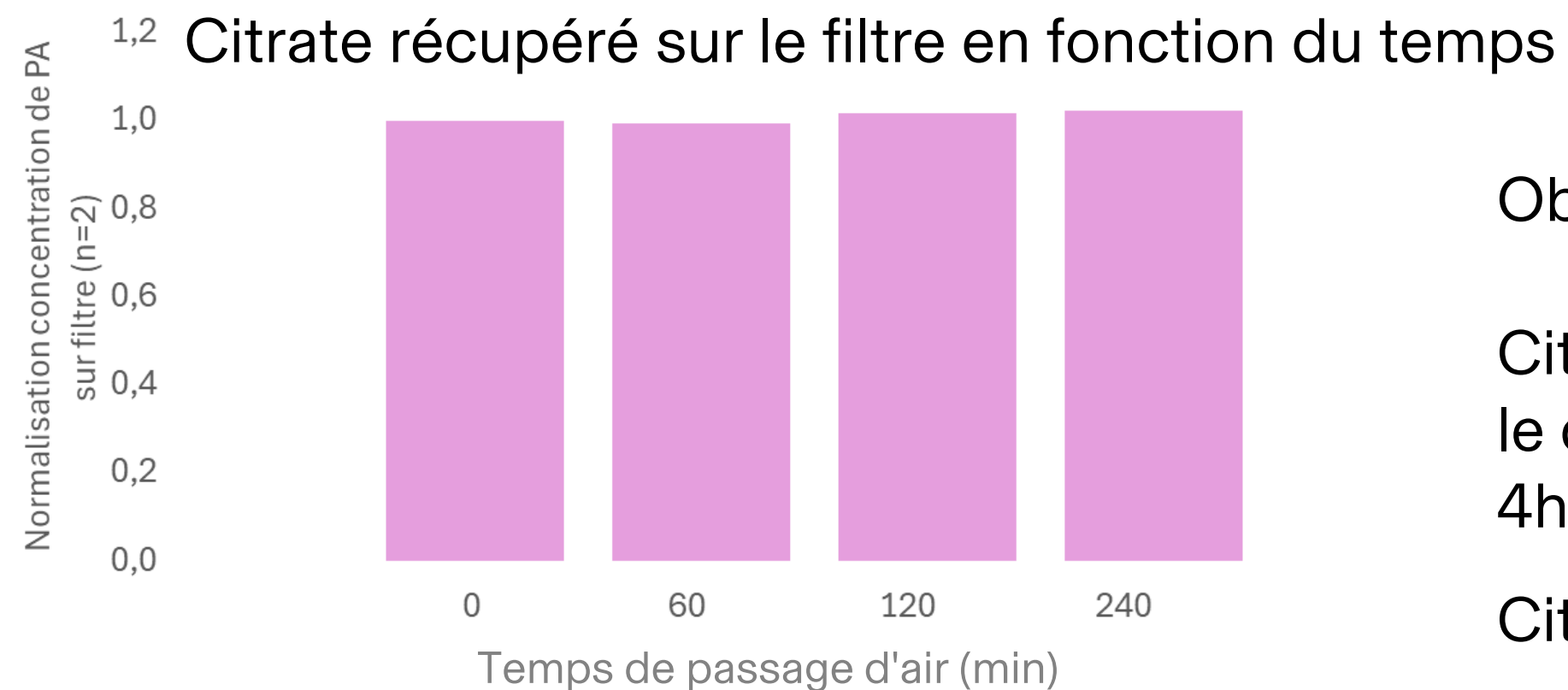
- PA : 2 générations à  $\sim 450 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ; 8 cassettes / génération
- Citrate : 2 générations à  $1100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ; 8 cassettes / génération



Observation :

PA libre est stable dans le dispositif pendant les 4h testées

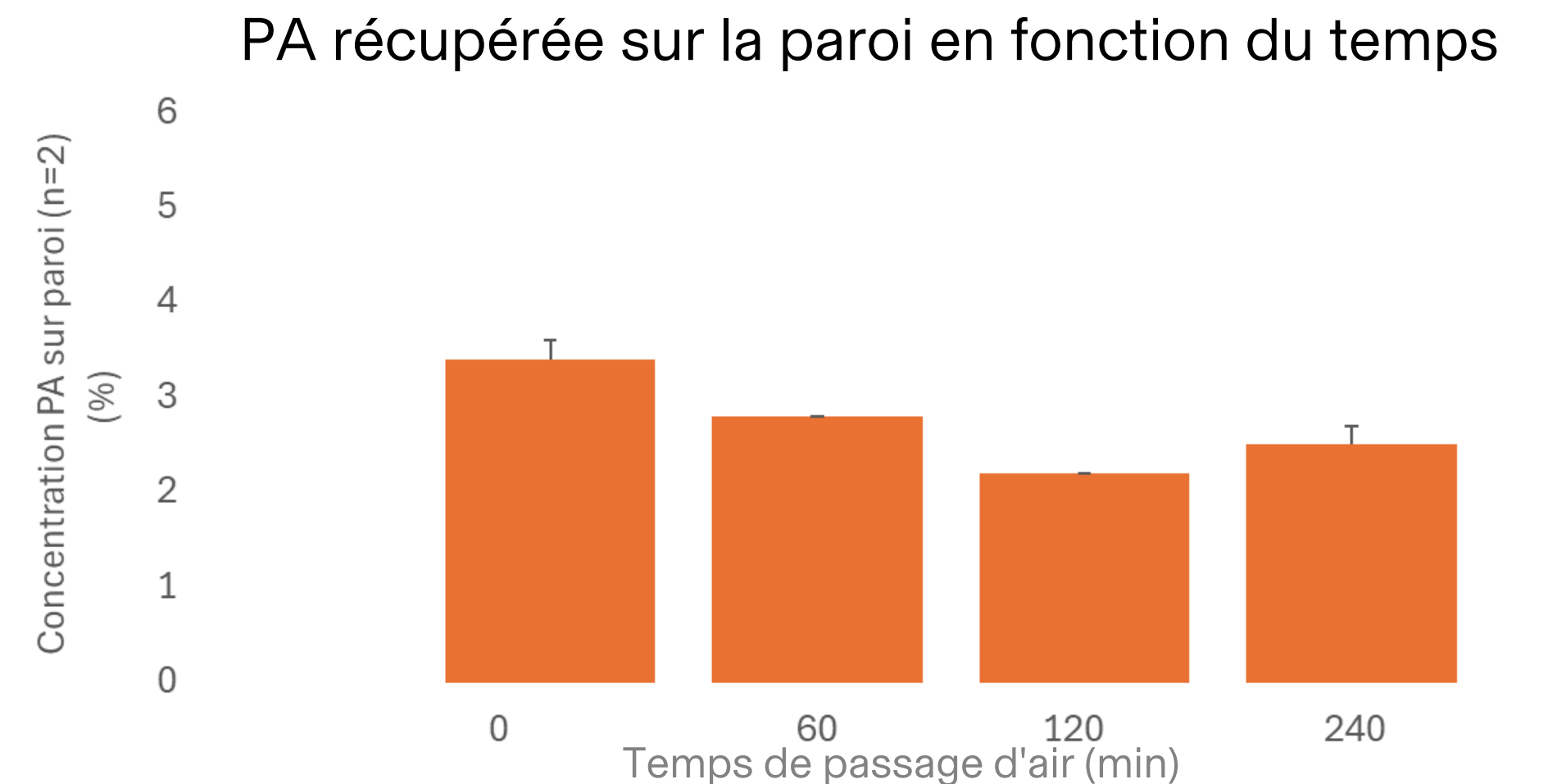
Paroi?



Observation :

Citrate est stable dans le dispositif pendant les 4h testées

Citrate sur parois : 0%



Observations :

- % PA sur paroi est constant en fonction du temps
- % PA sur paroi faible même à temps 0
- Faible %PA semble adhérer et y rester

→ Observation générale : Pertes négligeables liées à l'évaporation et à l'instabilité

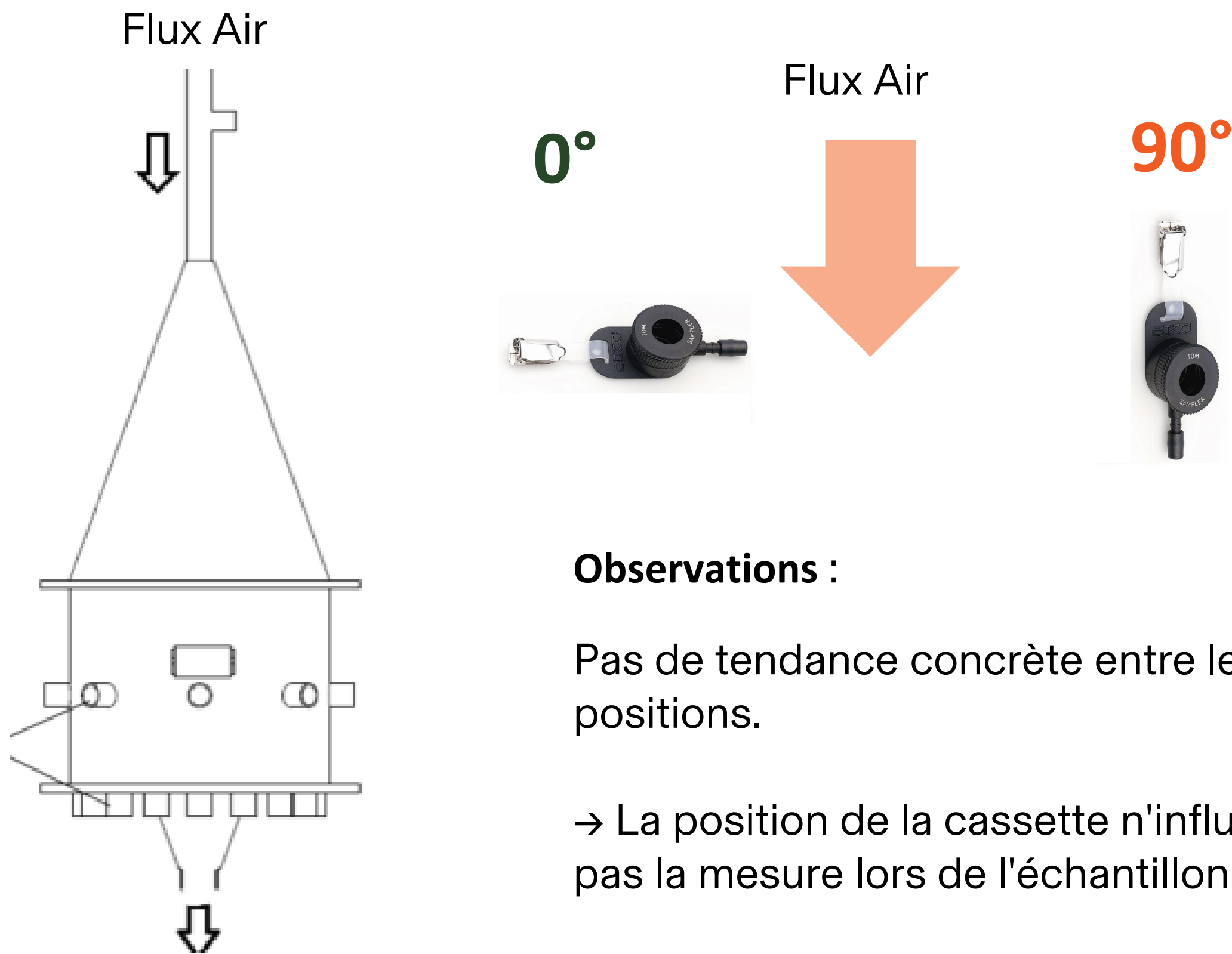
# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Influence de l'orientation

**Objectif :** Évaluer si l'orientation de l'échantillonneur a une influence sur la mesure de la PA.

Trois générations de 15 min à  $\sim 850 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de PA.

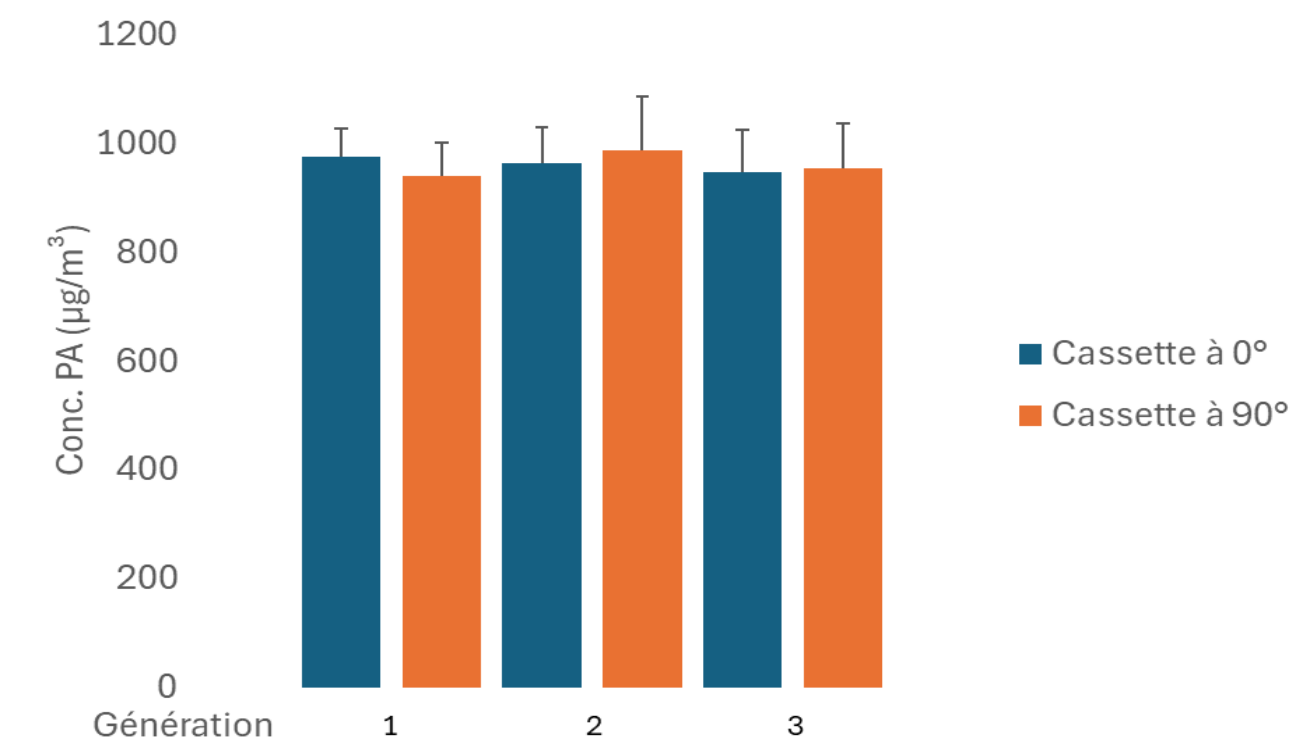
Deux orientations du dispositif par rapport au flux d'air (n=4).



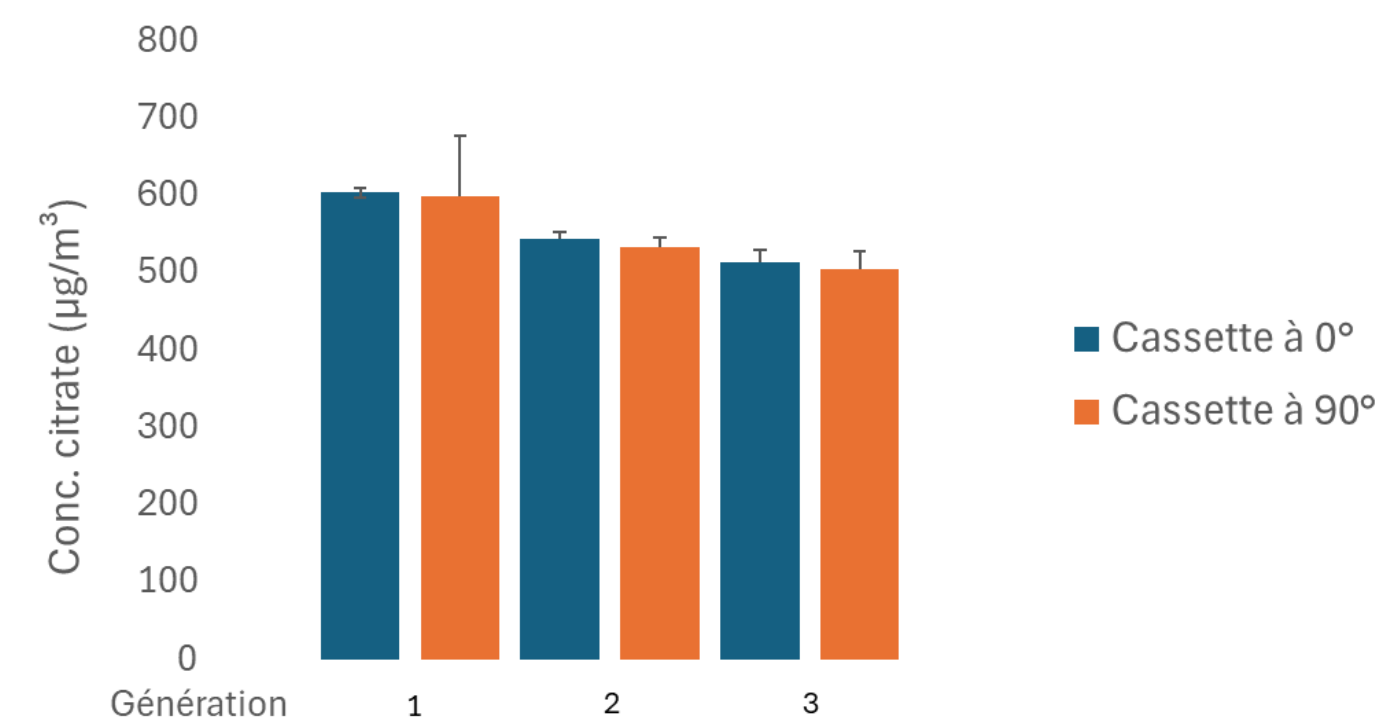
### Observations :

Pas de tendance concrète entre les deux positions.

→ La position de la cassette n'influence pas la mesure lors de l'échantillonnage.



Concentrations de PA en fonction de la position de la cassette



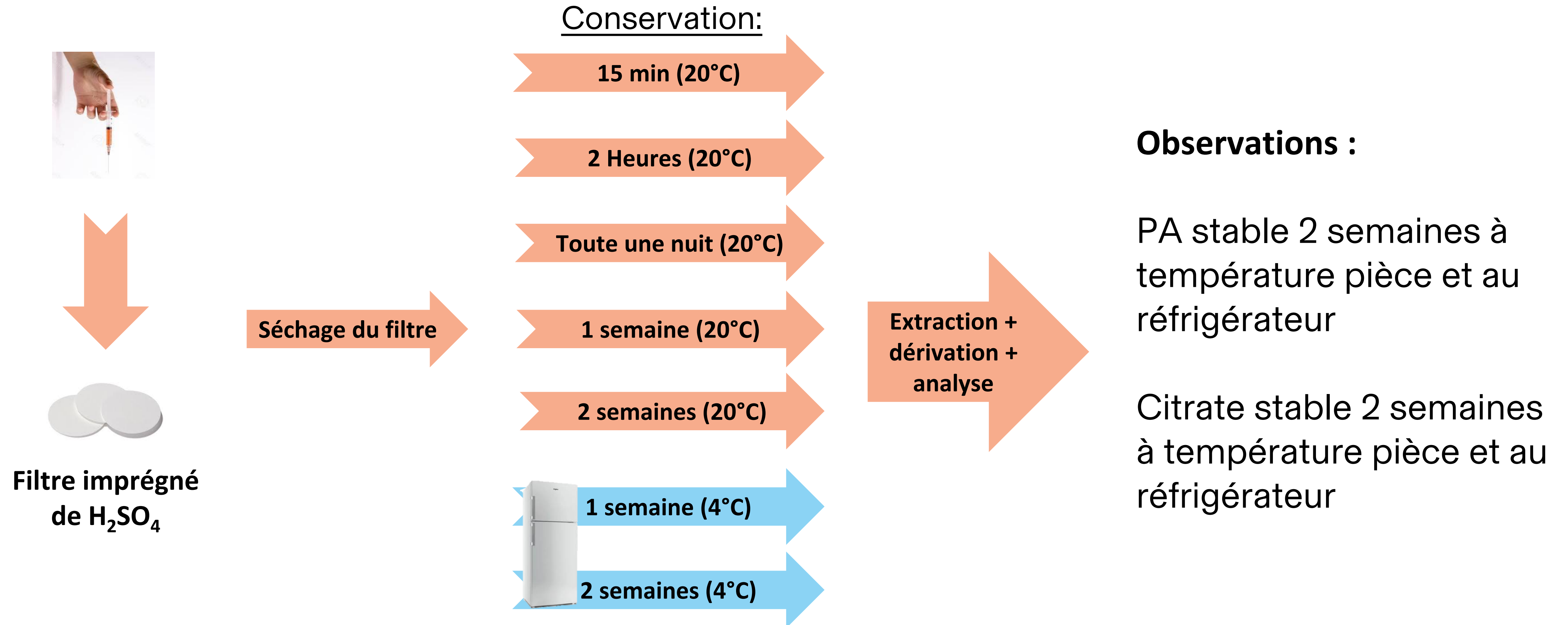
Concentrations de citrate en fonction de la position de la cassette

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

Évaluation de la stabilité de la pipérazine sur un filtre imprégné



Objectif : Déterminer la durée de stabilité de la pipérazine déposé sur le filtre.



# Objectif 3 : Mise à l'essai en milieu de travail

## Essai en milieu de travail



### 1<sup>er</sup> terrain :

Usine d'enrobage bitumineux (présence d'additif polyamines)

Durée échantillonnage : 30 min

Poste fixe seulement



Tous les échantillons < VMR  
<  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

### 2<sup>ème</sup> terrain :

Laboratoire d'essais (bitume et additifs polyamines)

Durée d'échantillonnage : 60-360 min

Poste fixe seulement



Tous les échantillons < VMR  
<  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

# Conclusions du projet

- Une nouvelle méthode a été développée et validée pour répondre à la nouvelle VEMP de la pipérazine et de ses sels.
- Le dispositif d'échantillonnage a été caractérisé en tant qu'échantillonneur IFV.
- Son applicabilité a été démontré en atmosphère contrôlée pour la pipérazine libre et ses sels.
- Son applicabilité a été démontré dans deux milieux de travail où la pipérazine est susceptible d'être présente.

# Perspectives



- Documenter l'applicabilité de la méthode pour d'autres procédés utilisant la pipérazine ou ses sels.
- Publier les résultats obtenus dans la littérature.
- Mettre en service la méthode et l'offrir à la clientèle.

# Remerciements



Philippe Juteau



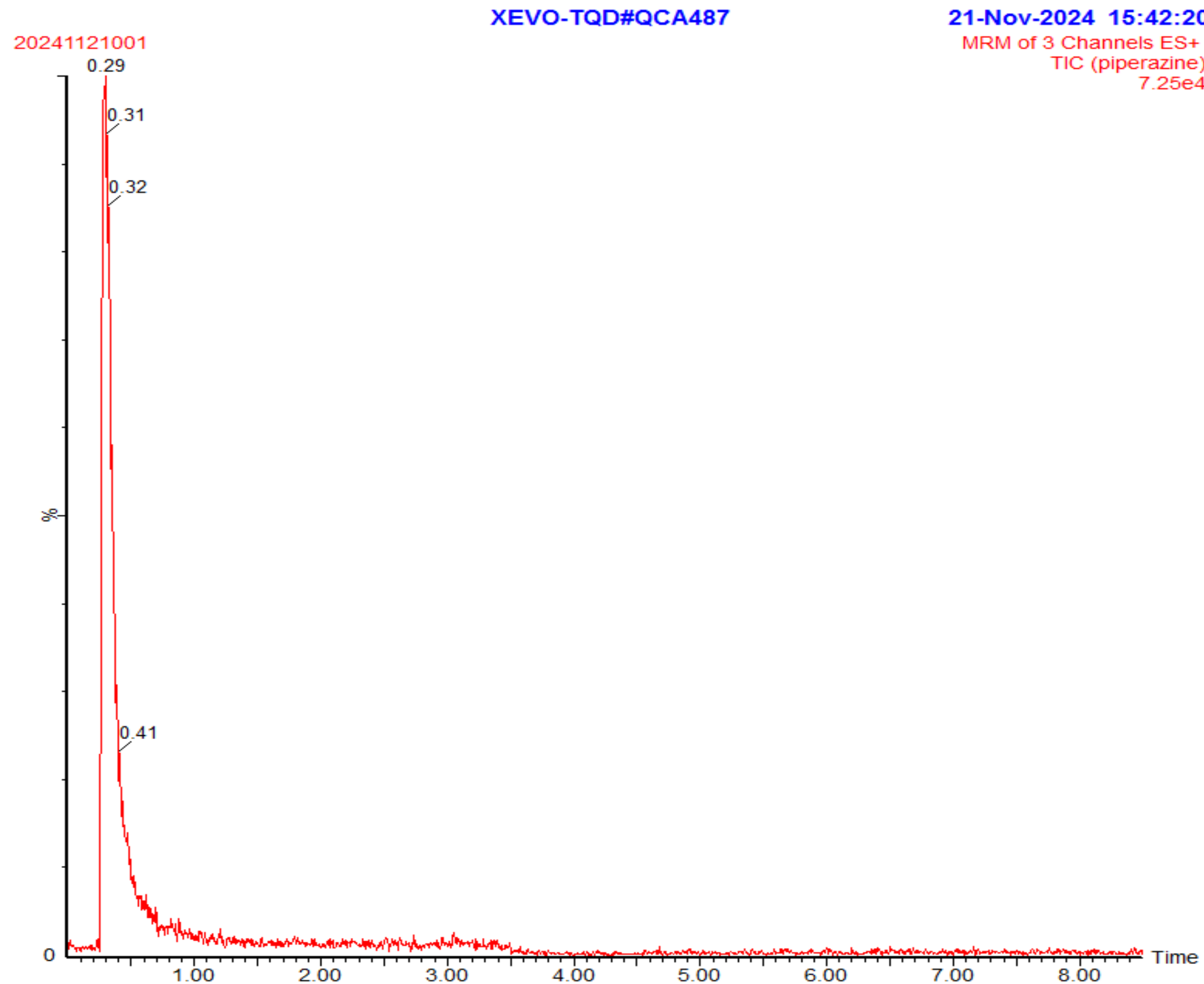
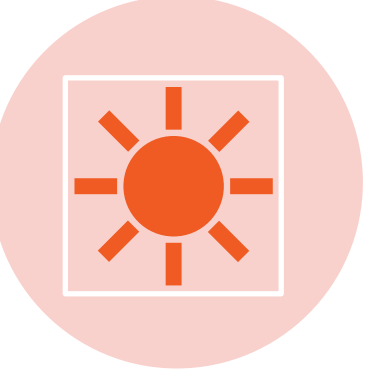
WorkSafeBC

# Questions



# Objectif 1 : Développement analytique

## Optimisation de l'analyse instrumentale (PA libre)



**Injection d'un étalon de PA libre sur ACQUITY UPLC  
HSS T3, 1,8  $\mu$ m, 50 mm X 2,1 mm D. I. à 40 °C**

### Observations:

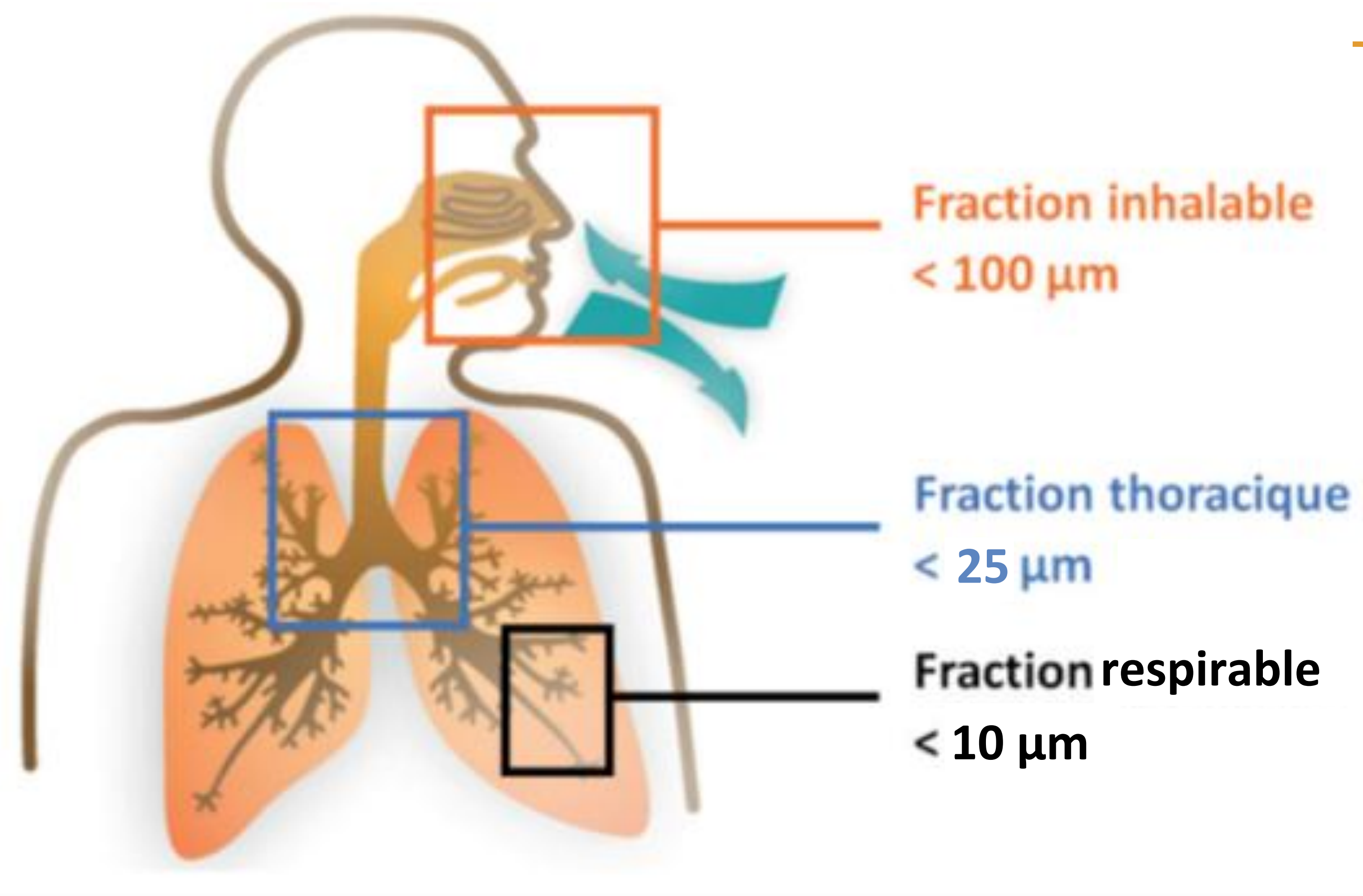
- La pipérazine non dérivée **est trop faiblement retenu en phase inverse.**
- Le **signal est faible** avec la pipérazine non dérivée.



**Dérivation nécessaire!!!**

# Introduction et mise en contexte

## Représentation de la fraction inhalable



**Fraction inhalable :**  
L'ensemble des particules pouvant pénétrer dans le système respiratoire

# Objectif 2 : Caractérisation du dispositif

## Restriction de l'air



Objectif : Déterminer si la restriction convient à l'utilisation d'une pompe haut débit (2L/min).



### Résultats obtenus

Méthode DNS 0,975 kPa

Méthode NIT 0,936 kPa

### Observations :

Norme ISO 13137: 1 kPa

Selon la norme; un 2<sup>ième</sup> filtre pourrait être utilisé.



Méthode DNS 1,06 kPa

Méthode NIT 1,06 kPa