

JOURNÉE TECHNIQUE
-
ETAT DES LIEUX DES MÉTHODES
DE DOSAGE DES HAP

Miguel CRUZ
09/12/2021



QU'EST-CE QUE C'EST ?

Les huiles minérales utilisées pour la formulation des fluides de coupe contiennent des traces d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAP**).

Si conditions d'usinage sévères



Enrichissement en HAP

(
Dégagements de fumée importants
Température de l'huile
Rougeoiement des copeaux
)

QUELS DANGERS ?

Le CIRC* classe une quinzaine de HAP comme cancérigène probable/potentiel (grpes 2A/2B). Huit HAPs sont classés comme cancérigène par le règlement CLP :

N° CAS	Nom	N° CAS	Nom
207-08-9	Benzo(k)fluoranthène	50-32-8	Benzo(a)pyrène
53-70-3	Dibenzo(a,h)anthracène	192-97-2	Benzo(e)pyrène
205-99-2	Benzo(b)fluoranthène	56-55-3	Benzo(a)anthracène
205-82-3	Benzo(j)fluoranthène	218-01-9	Chrysène

Sources : *Règlement (UE) No 1272/2013 concernant les HAP
*INRS, Dossier Fluides de coupe – Effets sur la santé

LES HAP

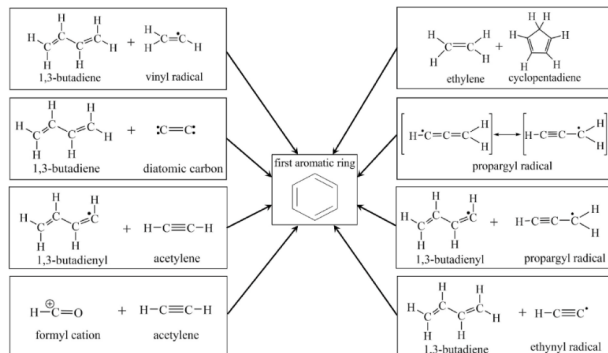
CAS DES HUILES ENTIERES → PROVENANCE DES HAP

► Huiles neuves

- Qualité de l'huile de base (sévérité du raffinage du distillat utilisé comme huile de base)

► Huiles en utilisation

- Enrichissement progressif → Schéma réactionnel
 - Température dans la zone de coupe (>600°C)
 - Catalyseur métallique



Source : *Formation and growth mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbons: A mini-review, [Chemosphere](#) Available online 8 November 2021, 13279

LES HAP

CAS DES HUILES ENTIÈRES → PROVENANCE DES HAP

▶ Huiles en utilisation

- Huiles minérales
- Huiles biosources – ester → peu d'études

Research article

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) produced in the combustion of fatty acid alkyl esters from different feedstocks: Quantification, statistical analysis and mechanisms of formation

Science of The Total Environment, 15 May 2017, ...

Alberto Llamas, Ana-María Al-Lal, ... Laureano Canoira

Research article

Palm oil biodiesel: An assessment of PAH emissions, oxidative potential and ecotoxicity of particulate matter

Journal of Environmental Sciences, 11 September 2020, ...

Silvana Arias, Francisco Molina, John R. Agudelo

LES HAP

MÉTHODE ANALYTIQUE POUR D'AUTRES APPLICATIONS

- ▶ Contamination des sols
- ▶ Denrées alimentaires
- ▶ Contamination de l'air



Composés	Teneurs maximales dans les alcools	Teneur Max Dans les huiles
Benzo(a)pyrène	0,1 µg/L	2 µg/Kg
Benzo(a)pyrène, Benzo(a)anthracène, Benzo(b)fluoranthène, Chrysène	Somme des 4 HAP < 1 µg/L	10 µg/Kg

*RÈGLEMENT (UE) n° 835/2011 DE LA COMMISSION du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) N°1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les denrées alimentaires

LES HAP

POINTS CLÉS LORS DE LA DÉFINITION D'UNE MÉTHODE ANALYTIQUE

Quel est le niveau de fiabilité de la méthode ?

Conservation
de
l'échantillon

Préparation

Séparation

Identification
et
quantification

▶ Reproductibilité du
procédé d'extraction

- ▶ Limite de détection
- ▶ Limite de quantification
- ▶ Répétabilité de la mesure
- ▶ Exactitudes et les coefficients de variation

Les phases de préparation
d'échantillons sont longues,
complexes et coûteuses.

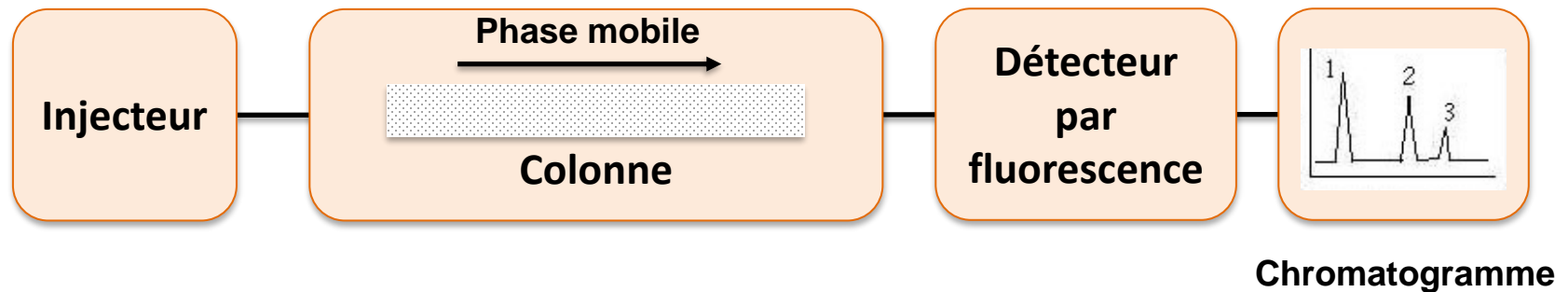
MÉTHODE DE DOSAGE DU BAP*

Méthode de référence des organismes de prévention français (INRS et CARSAT)

Recommandation en BaP :

- 20 – 30 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d'huile avant utilisation
- < 100 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d'huile en cours d'utilisation

Analyse par **Chromatographie Liquides Haute performances (CLHP)** :

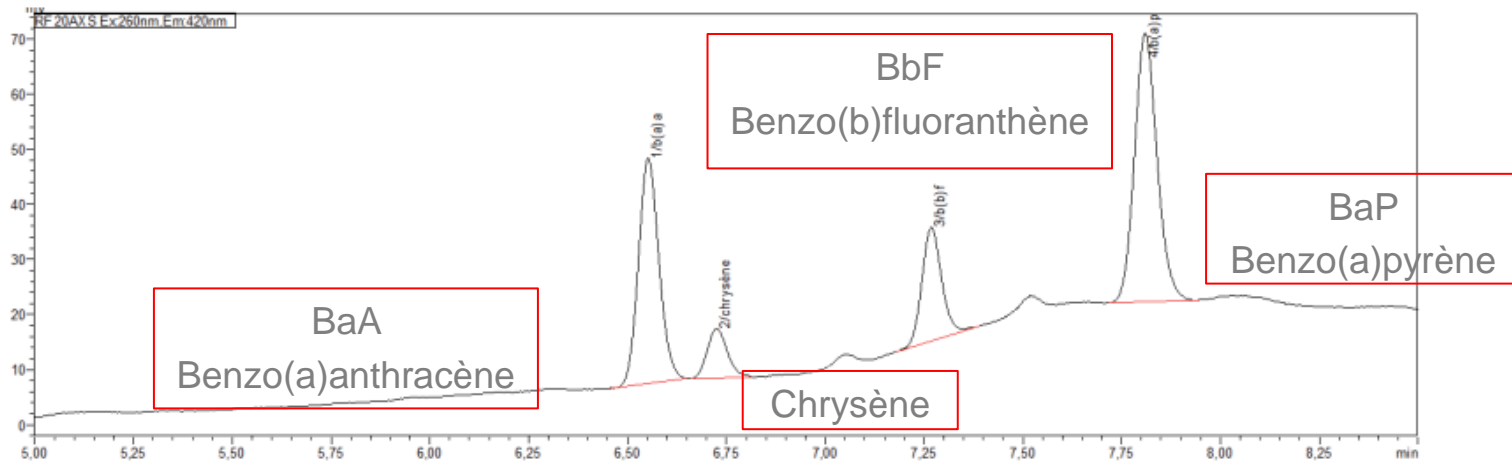


Sources : *Comité technique National des Industries de la Métallurgie, 2015. Recommandation R451 : Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux

*Rapport INRS, Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales régénérées

LES HAP

SPECTRE D'UNE HUILE



Chromatogramme obtenu par dopage d'huile (2,2 µg/Kg)

Composant	RT(mn)	LOD (µg/Kg)	LOQ (µg/Kg)	Recovery (± RSD%).n=30	
				2.2µg/Kg	5.5µg/Kg
B(a)A	6,6	0,1	0,3	94 (±4)	97 (±4)
Chrys	6,8	0,1	0,6	101 (±5)	104 (±6)
B(b)F	7,3	0,2	0,5	92 (±6)	97 (±7)
B(a)P	7,9	0,1	0,5	101 (±5)	104 (±5)

Validation statistique pour 2 huiles dopées : 2,2 µg/Kg et 5,5 µg/Kg

Sources : *Comité technique National des Industries de la Métallurgie, 2015. Recommandation R451 : Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux
*Rapport INRS, Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales régénérées

LES HAP

DIFFÉRENCE ENTRE CHROMATOGRAPHIE GAZ ET LIQUIDE

A noter : certains laboratoires proposent une analyse par chromatographie gazeuse pour l'analyse des fluides de coupe.

	Chromatographie liquide	Chromatographie gazeuse
Phase mobile	Liquide	Gaz
Méthode de séparation	Interaction entre corps dissous – support chromatographique	Interaction des points bouillants de molécules de corps dissous
Limites	Séparation de n'importe quel composé soluble	Séparation des composés volatils et mélanges gazeux
	Pour les composés sensibles à la chaleur	Pour les composés non sensibles/sensible à la chaleur
Temps d'analyse	Technique lente	Technique rapide
Solvant	Utilisation d'un solvant compatible avec la matrice	Utilisation d'un solvant qui se vaporise

Sources : *Comité technique National des Industries de la Métallurgie, 2015. Recommandation R451 : Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux
*Rapport INRS, Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales régénérées

MÉTHODE DMSO* - IP 346

Méthode globale IP 346 imposée par l'UE pour le contrôle des huiles de base neuves.

Règlementation :

Les huiles minérales ne sont pas classées comme cancérigène selon la réglementation européenne si elles contiennent moins de 3 % d'extrait par le DMSO.

Dosage gravimétrique de l'extrait DMSO : permet de trouver la quantité des HAP dans l'huile.

MÉTHODE DMSO* - UV

Méthode globale préconisée par la recommandation R451 en cas de doute sur le classement cancérigène d'une huile, applicable à la majorité des huiles minérales neuves, mais pas préconisée dans le cas des huiles usagées.

Règlementation :

Seuil de l'indice d'absorption : < 300

Détermination de la teneur en HAP totaux par mesure de l'absorption UV de l'extrait DMSO (NF T 60-6073), après prétraitement de l'échantillon

*Sources : *Comité technique National des Industries de la Métallurgie, 2015. Recommandation R451 : Prévention des risques chimiques causés par les fluides de coupe dans les activités d'usinage de métaux
Rapport INRS, Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales régénérées

LES HAP

RÉSUMÉ DES MÉTHODES

	Dosage BaP	Méthode DMSO - IP 346	Méthode DMSO - UV
Valeur seuil	20 – 30 µg/kg	3 %m/m	300
Type d'huile	Huile de base neuve Huile usagée Huiles régénérées	Huile de base neuve (avant formulation)	Huile minérale neuve Huiles formulées entière
Corrélation existante entre les méthodes	Oui pour les huiles de base neuves	Oui pour les huiles de base neuves	Oui pour les huiles de base neuves
	Oui pour les huiles minérales formulées entière		Oui pour les huiles minérales formulées entière

- ▶ Les trois méthodes peuvent donner des résultats différents → Difficile à trouver une corrélation entre les trois méthodes
- ▶ La méthode IP 346 ne permet de garantir l'absence de substances cancérigènes → elle n'est applicable qu'aux huiles de bases neuves. En principe, elle ne convient pas aux huiles contenant des additifs

Source : *Rapport INRS, Estimation du potentiel cancérigène des huiles minérales régénérées

LES HAP

DIFFICULTÉ DE MESURER LES HAP

- ▶ Matrice organique complexe
- ▶ Difficulté à extraire, isoler et purifier les HAP car ils sont très lipophiles
- ▶ Niveau de concentration très faible de chaque HAP à quantifier ($\mu\text{g}/\text{kg}$) → incertitudes de mesures
- ▶ Moyen analytique
- ▶ Coût

Peu de méthodes sont suffisamment spécifiques, sensibles et applicables en routine