



Conception d'un moyen de prélèvement passif pour la mesure de l'exposition des personnels à la trichloramine

F. GERARDIN

Département Ingénierie des Procédés
Journée technique - Prélèvement passif

11 octobre 2016

Paris, France



Institut national de recherche et de sécurité
pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles

Contexte

- ▶ Large utilisation du chlore pour ses propriétés bactéricides dans des secteurs d'activités très divers
 - Établissements nautiques
 - Industrie des légumes frais prêts à l'emploi
- ▶ Nombreuses plaintes d'employés, victimes d'irritations oculaires et respiratoires
- ▶ Produit responsable : pas le chlore mais un composé chloraminé : la trichloramine (trichlorure d'azote, NCl_3)



Contexte

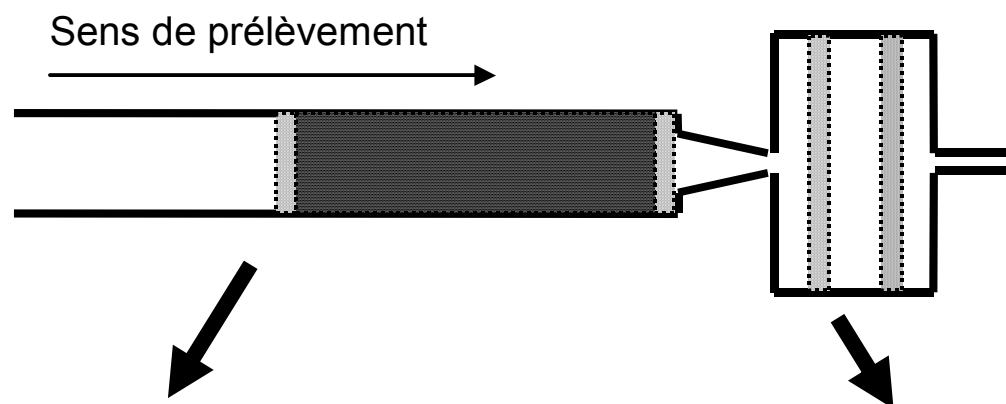
- ▶ Évaluation de l'exposition professionnelle à l'aide de la méthode développée par l'INRS (Héry et al., 1995)
⇒ Fiche Métropol n°007/V01

- ▶ Méthode adaptée aux atmosphères composées de gaz et d'aérosols

Contexte

► Principe de la méthode

> Le prélèvement



Tube contenant du gel de silice imprégné d'acide sulfamique

⇒ Aérosols liquides + HClO, mono et dichloramines

Cassette composée de filtres de quartz imprégnés de As_2O_3 et NaCO_3

⇒ Trichlorure d'azote

⇒ Échantillonnage entre 2 et 4h avec un débit de 0,5 à 2 L.min⁻¹

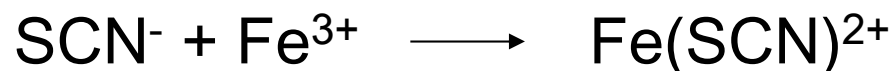
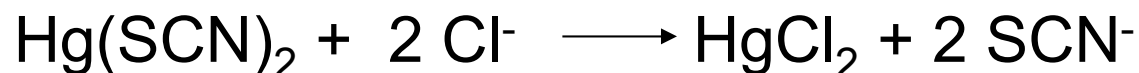
Contexte

- ▶ Dans le cas de prélèvements en piscine, le trichlorure d'azote représente 90% des espèces chloraminées dans l'air
 - ⇒ Possibilité d'utiliser une cassette seule (+ filtre hydrophobe)
- ▶ La méthode existante est fiable et largement reprise par les préventeurs français et étrangers
- ▶ L'aspect analytique de la méthode la rend inadaptée pour de la mesure en routine ou pour de l'auto-contrôle (en particulier pour l'analyse des filtres imprégnés)

Contexte

- ▶ Méthode colorimétrique pour l'analyse des filtres imprégnés
- ▶ Brevet INRS, valise Trikloram Licence à Syclope Elec.
 - > Désorption selon procédure habituelle
 - > Dosage des chlorures par la méthode de Zall

A pH acide,



Complexe rouge avec un maximum d'absorption à 480 nm

Valise Triklorame



**Matériels de prélèvements
et d'analyses**



Consommables (20 prélev.)

Valise Triklorame



Pompe de prélèvement et son support



Colorimètre pour analyse

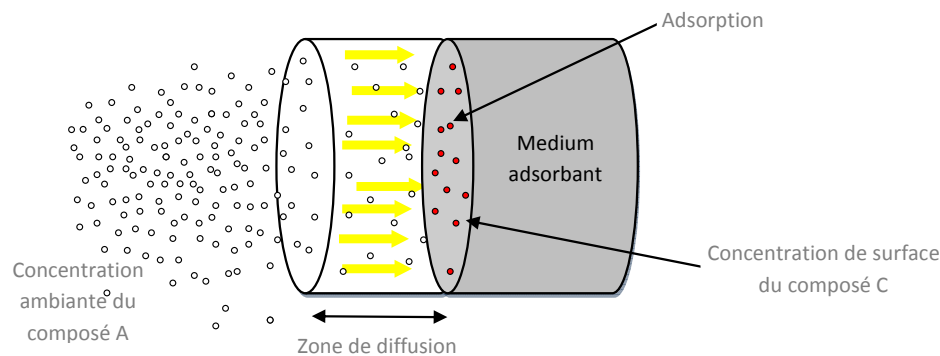
Valise Triklorame

- ▶ Technique rapide
- ▶ Méthode de prélèvement et de traitement des filtres inchangée
- ▶ Limite de quantification intéressante
- ▶ Coût réduit par rapport à la technique dite « de référence »
- ▶ Mise à disposition de l'outil auprès des exploitants et propriétaires de piscines (auto-contrôle)
- ▶ Nécessité de mettre en œuvre des réactifs
- ▶ Appropriation de la technique pas forcément commode pour des « non chimistes »
 - ⇒ Evolution et simplification de l'outil

Nouvel échantillonneur NCl_3

► Echantillonneur passif = badge de prélèvement

- > Technique largement employée pour la mesure de l'exposition professionnelle aux composés organiques volatils (COV)
- > Exemple de marques : Gabie, 3M, Radiello, Tenax, etc.
- > Intérêts :
 - Absence de pompe de prélèvement, simplicité de mise en œuvre
- > Limite :
 - Durée exposition > 1h
- > Principe
 - Diffusion moléculaire des polluants de l'ambiance vers un milieu adsorbant
 - Première loi de Fick : $j = -D_i \times \frac{\partial C}{\partial x}$



⇒ Désorption et quantification des composés piégés

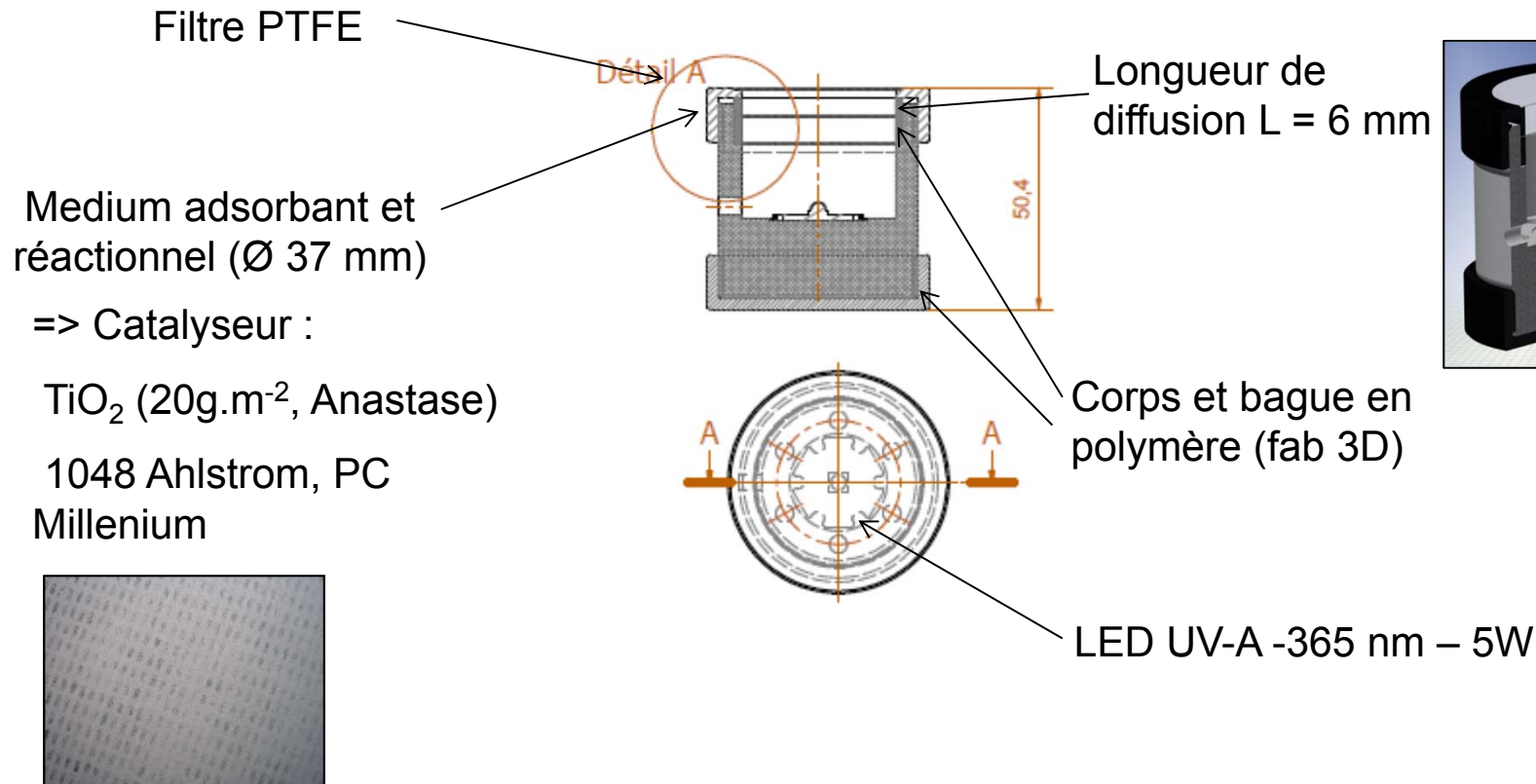
$$m_i = D_i \times \frac{A}{l} (C_i - C_0) \times t$$

⇒ m_i : masse pollutant adsorbés; D_i : coeff diffusion; A : surface adsorbant; l : longueur de diffusion; C_i et C_0 concentrations en pollutant; t : temps exposition

Echantillonneur passif

► Système de prélèvement pour la trichloramine

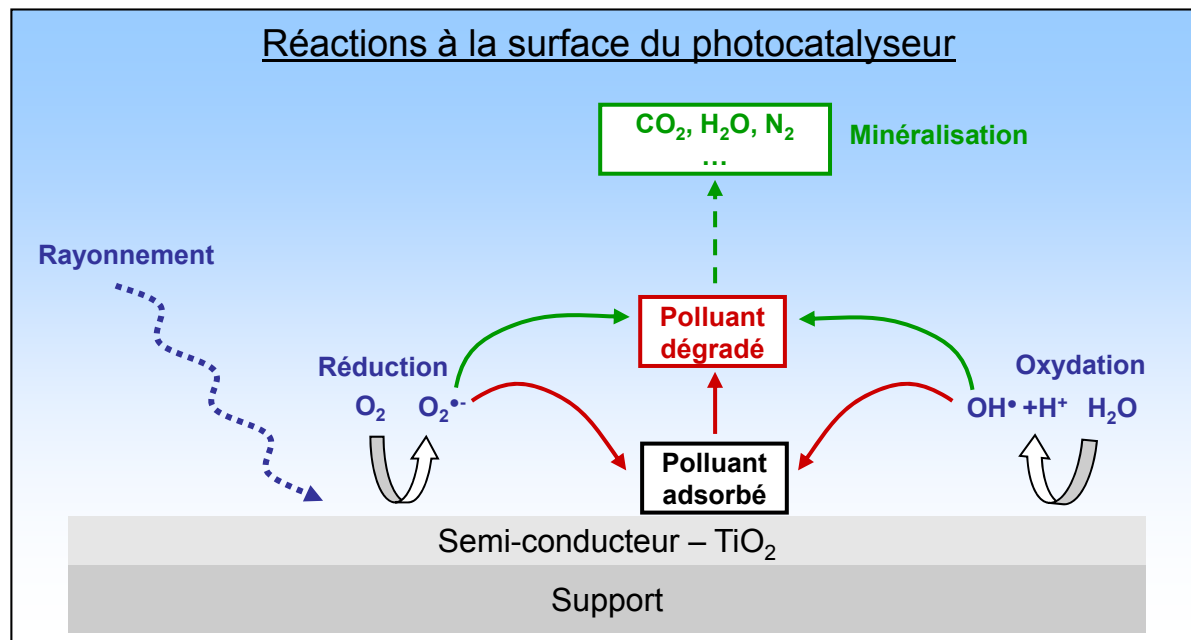
- > Principe proche des autres systèmes de prélèvements passifs
- > Diffusion de la trichloramine de l'ambiance vers un milieu adsorbant **couplée à une réaction chimique (photocatalytique)**



Echantillonneur passif

► Principe réactionnel mis en œuvre : la photocatalyse, procédé d'oxydation à pression normale et température ambiante

- Excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux
- TiO_2 activé pour $\lambda < 388 \text{ nm}$ (UV-A) (forme cristalline anatase principalement)
- Formation de radicaux
- Réactions d'oxydo-réduction à la surface → **Dégradation de la trichloramine adsorbée**



Dégradation complète



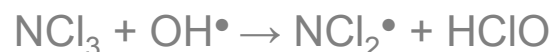
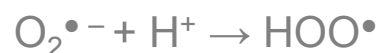
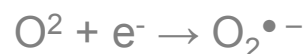
Minéralisation

Désorption et dosage des produits de réaction (chlorures, HClO , etc.) par conductimétrie

Echantillonneur passif

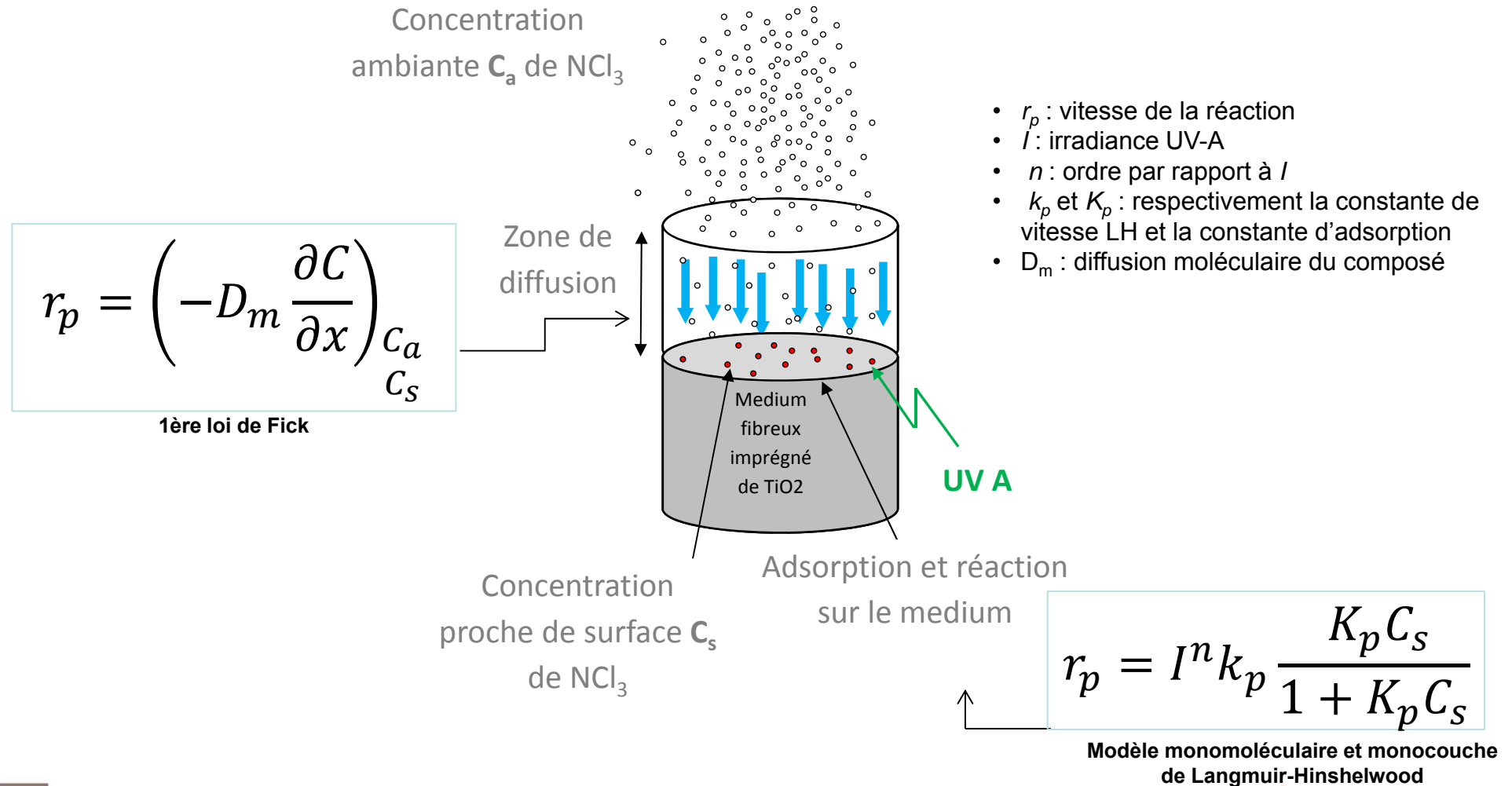
► Mécanisme réactionnel photocatalytique simplifié pour NCl_3

- > Réaction à la surface du médium
- > Médium tissé à base de fibres cellulosiques + dépôt particules de dioxyde de titane (TiO_2)
- > Intensité lumineuse UV-A (1 W.m^{-2}) = dégradation spécifique de la trichloramine



Echantillonneur passif

► Cinétiques physiques et chimiques en jeu



Echantillonneur passif

► Cinétiques physiques et chimiques en jeu

> Après intégration de la loi de Fick et sans terme d'accumulation

$$\overbrace{\frac{D_m}{L} (C_a - C_s)}^{\text{Terme diffusionnel}} = \overbrace{I^n k_p \frac{K_p C_s}{1 + K_p C_s}}^{\text{Terme réactionnel}}$$

$$C_a = \left(\frac{L I^n k_p K_p}{D_m} + 1 \right) C_s$$

$$r_p = I^n k_p \frac{K_p C_s}{1 + K_p C_s} = \frac{m}{S_m t} \rightarrow C_s \approx \frac{m}{I^n k_p K_p S_m t}$$

$$C_a = \left(\frac{L}{D_m} + \frac{1}{I^n k_p K_p} \right) \frac{m}{S_m t}$$

Obtenu par la mesure conductimétrique

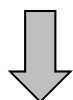
- L : longueur de diffusion
- S_m : surface du médium
- I : irradiance UV-A
- n : ordre par rapport à I
- k_p et K_p : respectivement la constante de vitesse LH et la constante d'adsorption
- D_m : diffusion moléculaire du composé
- C_a : concentration ambiante du composé;
- C_s : concentration au voisinage de la surface du médium
- m : masse en éq. chlorures sur le médium
- t : temps de prélèvement

Echantillonneur passif

► Essais de validation de l'échantillonneur

> Expérimentation en laboratoire

- Vitesse d'air : 0,2 et 0,4 m.s⁻¹
- Concentrations = 0,3 à 1 mg.m⁻³
- Humidité relative : 40 et 70%
- Intensité lumineuse : 0,5 et 3 W.m⁻²
- Interférence avec chloroforme
- Durée d'exposition : 2 à 6 h
- 5 badges



Désorption du médium dans 10 mL d'eau ultra pure

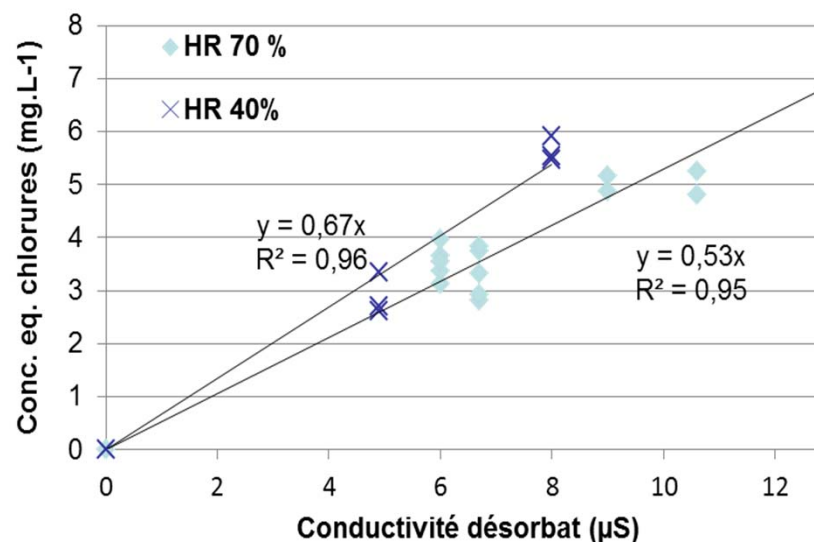
Conductivité électrique désorbat (µS)

Concentration éq. chlorures (mg.L⁻¹)
+ durée de prélèvement (min)

Concentration en trichloramine (mg.m⁻³)

⇒ Pas d'incidence notable de la vitesse d'air, de la concentration et de l'intensité lumineuse dans les gammes de mesures respectives choisies

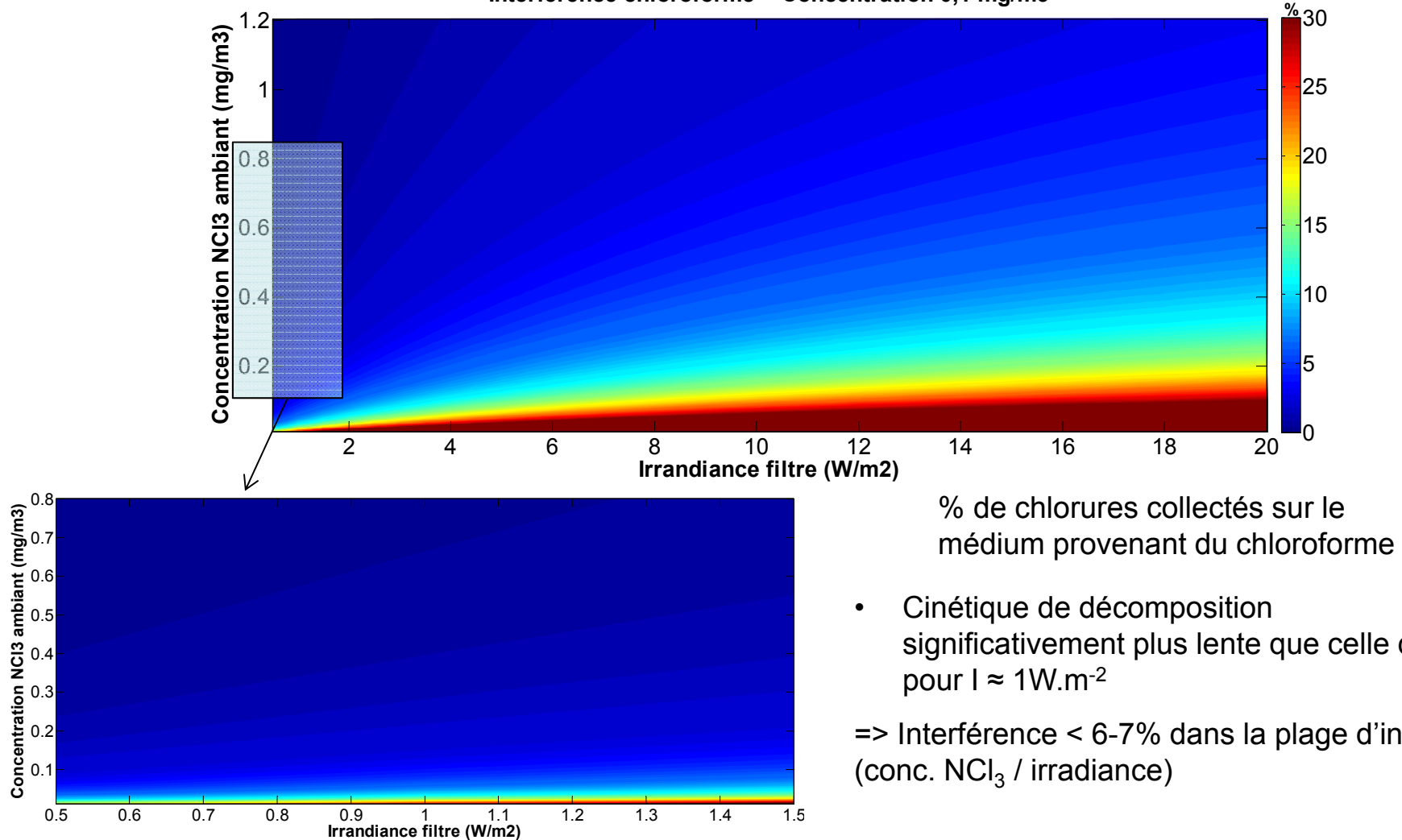
⇒ Influence de l'humidité relative?



Echantillonneur passif

► Incidence de la présence de chloroforme

Interférence chloroforme - Concentration 0,1 mg/m³



Echantillonneur passif

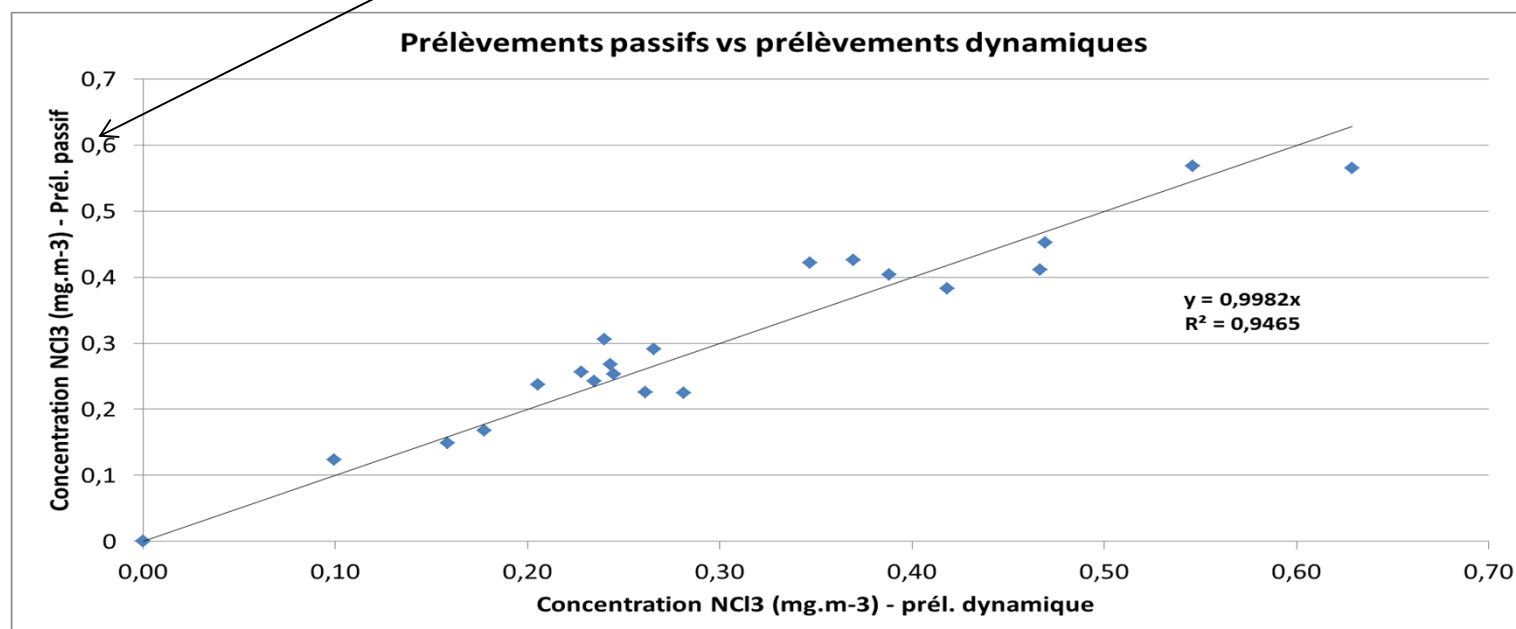
► Essais de validation de l'échantillonneur

> Expérimentation sur site

- Vitesse d'air > 0.2 m.s⁻¹
- Humidité relative : 55 et 75%
- Intensité lumineuse : 1 W.m⁻²
- Durée d'exposition : 1 à 8 h
- 5 badges
- 23 campagnes

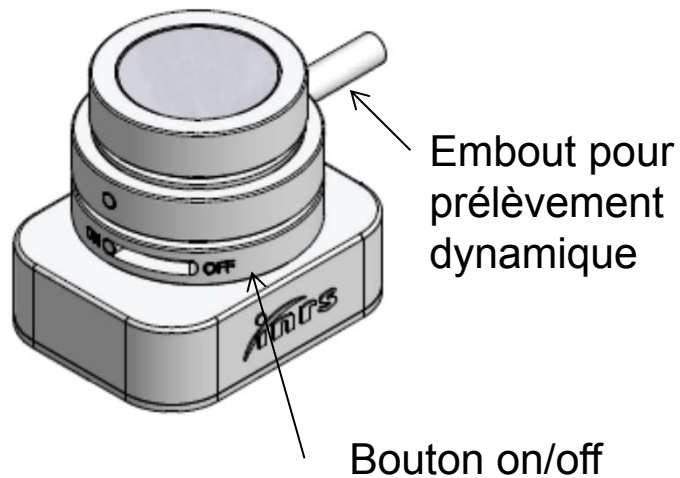
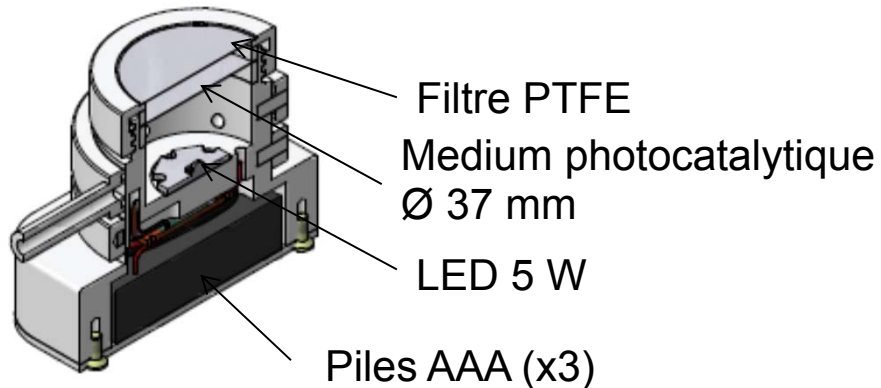
$$C_a = \left(\frac{L}{D_m} + \frac{1}{I^n k_p K_p} \right) \frac{m}{S_m t}$$

Obtenu par la mesure
conductimétrique



Echantillonneur passif

► Le prototype



Caractéristiques du prélèvement

- Durée : 1 à 8 h
- Irradiance UV-A : 1 W.m⁻²
- HR: 50-80 %

Caractéristiques de l'analyse

- Désorption médium dans 10 mL eau ultra pure
- Mesure conductivité du désorbat sans le médium avec un conductimètre portable
- ⇒ Conversion μS en mg.L^{-1} eq chlorures
- ⇒ Conc. atmo. en mg.m^{-3} de NCl_3 f(t)
- ⇒ Médium réutilisable > 20 fois
- ⇒ Autonomie >50h



Conductimètre

- Sonde 0,001-500 $\mu\text{S.cm}^{-1}$; 0,0-100°C
- Sonde compensation de température

Conclusion

- ▶ Application originale de la photocatalyse
- ▶ Mode opératoire sensiblement simplifié (adapté aux « non chimistes ») / valise Triklorame, absence de réactif
- ▶ Très bonne corrélation avec la méthode de référence
- ▶ Sélectivité par rapport au chloroforme
- ▶ Bonne sensibilité, durées de prélèvement qui s'étendent de 1h à 8h

- ▶ Système de prélèvement passif mais pas encore forcément ambulatoire (miniaturisation possible)
- ▶ Possibilité de mesurer la concentration en chloroforme en agissant sur l'irradiance