

UNE NOUVELLE APPROCHE POUR LA QUALIFICATION ET LA QUANTIFICATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES MONOCYCLIQUES (HAM) DANS L'ATMOSPHÈRE DES LIEUX DE TRAVAIL

La détection sélective d'hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'atmosphère des lieux de travail est actuellement réalisée par la mise en œuvre de méthodes conventionnelles, à savoir un prélèvement sur support puis une analyse a posteriori en laboratoire. Le concept d'un nouveau type d'analyseur temps réel basé sur les recherches d'un laboratoire CEA/CNRS a été validé par l'INRS. Des travaux sont en cours pour la mise au point d'un prototype pré-industriel d'ici quelques années.

La détection et la quantification de la concentration des polluants dans l'atmosphère des lieux de travail reposent sur deux approches complémentaires.

En premier lieu, le recours aux méthodes conventionnelles – prélèvement des substances recherchées via un support puis analyse ultérieure en laboratoire – permet de quantifier précisément les polluants en présence et ainsi de se référer aux valeurs limites d'exposition professionnelle. Cependant, ces techniques nécessitent une durée

d'échantillonnage de plusieurs dizaines ou centaines de minutes et l'obtention des résultats n'est réalisée que plusieurs jours après le prélèvement.

En second lieu, l'utilisation de détecteurs temps réel autorise le suivi en continu de l'exposition d'un salarié pour l'étude de son poste de travail. La mise en œuvre de ces appareils requiert une grande prudence dès lors qu'un résultat chiffré est recherché, ces détecteurs étant en général non spécifiques ou sensibles à de nombreux interférents.

- Hydrocarbure aromatique monocyclique
- Air
- Détecteur

► Bruno GALLAND, Jennifer HENRARD, Patrick MARTIN, INRS, département Ingénierie des procédés

► Thu-Hoa TRAN-THI, Sabine CRUNAIRE, Charles RIVRON, CEA-Saclay/DSM/IRAMIS/SPAM/Laboratoire Francis Perrin URA CEA-CNRS 2453

A NEW APPROACH TO QUALIFYING AND QUANTIFYING MONOCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (MAH) IN WORKPLACE ATMOSPHERES

At present, monocyclic aromatic hydrocarbons are selectively detected in workplace atmospheres by implementing conventional methods: more specifically, sampling on a medium and conducting a posteriori analysis in the laboratory. The concept of a new real-time analyser, based on CEA/CNRS laboratory research, has been validated by INRS. Work is in progress to design a pre-industrial prototype in the next few years.

- Monocyclic aromatic hydrocarbon
- Air
- Detector

FIGURE 1

Monolithes mésoporeux transparent de forme circulaire



De manière générale, le chiffrage précis de l'exposition aux polluants et l'obtention d'un profil d'exposition ne peuvent être atteints en n'utilisant qu'une seule de ces deux techniques. Une solution serait alors de déployer un analyseur transportable de type chromatographe en phase gazeuse (CPG) ou infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Ceci étant, ces instruments analytiques présentent les inconvénients majeurs suivants : nécessité d'un personnel très qualifié, coûts d'achat et d'entretien élevés, nécessité d'un laboratoire pour développer les méthodes analytiques et enfin période d'échantillonnage d'une à plusieurs minutes.

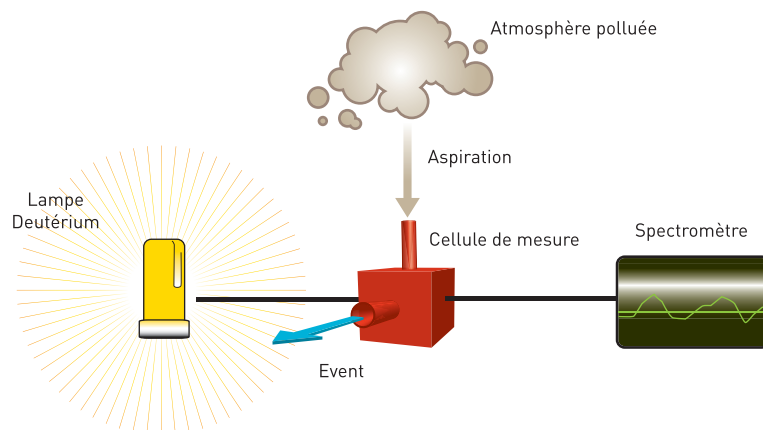
L'étude de l'exposition des salariés à des vapeurs d'hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) est typique de cette problématique. Les méthodes conventionnelles validées existent et sont disponibles, notamment via la base de données METROPOL [1]. De même, l'utilisation de détecteurs temps réel de type détecteur à photo-ionisation (PID) permet de suivre l'évolution de l'exposition [2]. Et enfin, l'utilisation d'un appareil analytique de type CPG ou encore IRTF est possible, bien qu'encore peu usitée dans le domaine de l'hygiène au travail en France.

Au regard de cette problématique, l'INRS a défini un cahier des charges pour un nouveau type d'analyseur d'aromatiques monocycliques devant répondre aux spécificités suivantes :

- Pouvoir discriminant : capacité à discerner dans un mélange d'aromatiques les vapeurs telles que benzène, toluène, xylène (BTX), même en présence d'autres vapeurs organiques comme les solvants industriels.

FIGURE 2

Principe du démonstrateur de mesure de HAM dans l'atmosphère



- Domaine de mesure jusqu'à 500 ppm¹ avec une limite de détection inférieure ou égale à 1 ppm_v et une résolution de l'ordre de 1 ppm_v.

- Période de mesure de une à cinq minutes, simplicité d'utilisation et coût d'utilisation raisonnable.

Après appel à candidatures, l'INRS a confié le développement de ce nouvel outil au laboratoire Francis Perrin (URA 2453 CEA / CNRS). Les travaux réalisés ont abouti à la mise au point d'un démonstrateur basé sur un concept novateur de capteur [3, 4]. Ce démonstrateur a été validé par l'INRS qui dispose de moyens de génération d'atmosphères contrôlées. Les résultats obtenus permettent d'espérer disposer d'ici 2 – 3 ans d'un prototype transportable de mesure de la concentration en aromatiques monocycliques en temps quasi-réel.

PRINCIPE DE MESURE

Le détecteur réalisé fonctionne sur la base d'un capteur chimique réversible. Ce capteur, ou matrice de piégeage, ou monolithe, se présente sous la forme d'un xérogel mésoporeux transparent (cf. Figure 1). Ces matrices ont été développées par le laboratoire Francis Perrin à partir d'un mélange de précurseurs silicés, le tétraméthoxylane (TMOS) et l'aminopropyle triéthoxysilane (APTES), selon le procédé sol-gel.

Le matériau ainsi obtenu présente une distribution de tailles de pores comprise entre 25 et 55 Angström : les molé-

cules gazeuses des polluants sont piégées sélectivement et rapidement dans cette matrice. Les monolithes fabriqués pour la validation du concept ont un diamètre moyen de l'ordre de deux millimètres et une épaisseur de quelques centaines de microns.

Le démonstrateur repose sur le principe de base de la Figure 2.

L'atmosphère est amenée jusqu'à la cellule de mesure, ou chambre à écoulement, via une pompe de prélèvement individuel. Les molécules piégées par la matrice mésoporeuse sont ensuite qualifiées et quantifiées par la mesure de leurs absorbances dans le domaine de l'ultraviolet (UV). Les molécules de gaz piégées sont évacuées en opérant un balayage en air propre.

En résumé, une détection est réalisée toutes les cinq minutes et se décompose comme suit :

- une minute de prélèvement (échantillonnage des polluants) à un débit de 0,1 L.min⁻¹ durant laquelle le spectrophotomètre réalise l'acquisition de spectres d'absorbance de la matrice ;

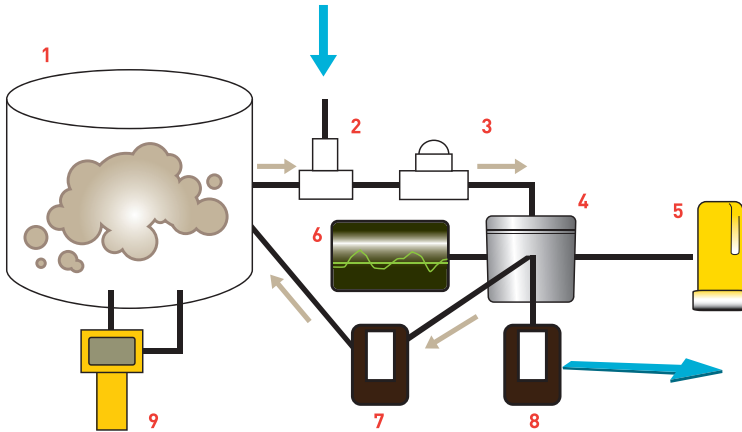
- quatre minutes de purge - air propre - à un débit de l'ordre de 3 à 4 L.min⁻¹.

Au final, la sélectivité aux HAM est réalisée à la fois par la nature et la distribution en taille des pores de la matrice et par le spectrophotomètre qui mesure l'absorbance de la matrice.

¹ ppm_v : partie par million volumique

FIGURE 3

Montage expérimental pour la qualification du démonstrateur



- | | |
|-------------------------------|--|
| 1 - enceinte de génération | 6 - spectrophotomètre |
| 2 - vanne 3 voies PTFE | 7 - pompe de prélèvement pour phase d'exposition |
| 3 - capteur à semiconducteurs | 8 - pompe de prélèvement pour phase de purge |
| 4 - cellule à écoulement | 9 - PID pour le suivi des générations de polluants |
| 5 - lampe | |

FIGURE 4

Photographie de la cellule à écoulement contenant le capteur

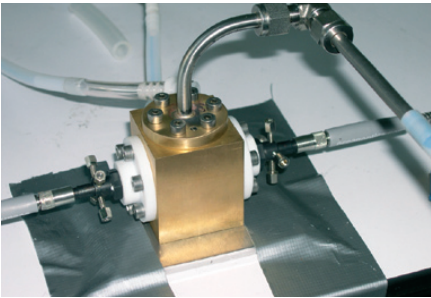


FIGURE 5

Enceinte de génération et PID de contrôle

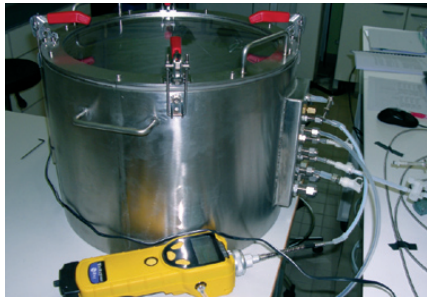
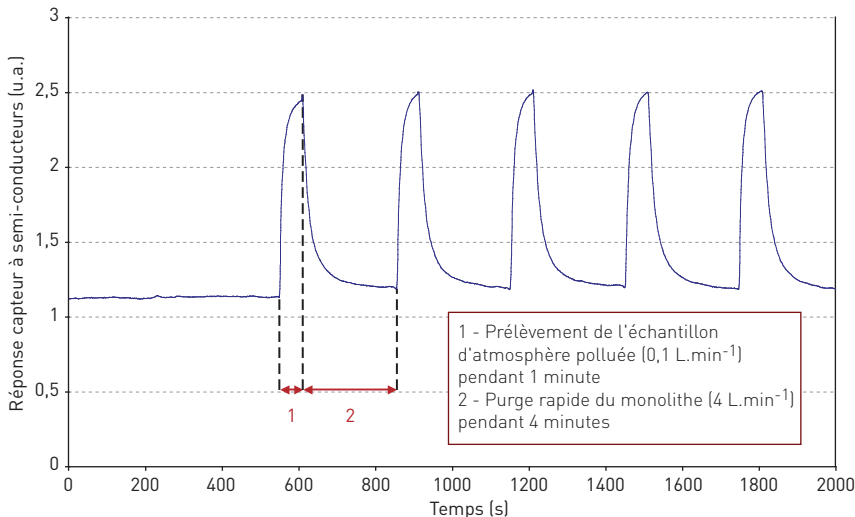


FIGURE 6

Réponse du capteur à semiconducteurs lors des phases d'exposition à 28 ppm_v de toluène. Succession des phases d'exposition et de purge

MOYENS EXPÉRIMENTAUX

Le montage expérimental (cf. Figure 3) comprend les éléments principaux suivants :

■ La cellule à écoulement milli-fluidique contenant le monolithe (cf. Figure 4).

■ Deux pompes de prélèvement individuelles, une dédiée à la phase d'échantillonnage, la seconde à la purge du système.

■ La lampe et le spectrophotomètre réalisant la mesure d'absorbance de la matrice poreuse.

■ Une enceinte de test de 42 L en inox équipée de connecteurs électriques et de raccords fluidiques et un PID pour le suivi des générations de polluants (cf. Figure 5).

Les vapeurs d'hydrocarbures et autres solvants organiques sont générés en injectant un volume connu de polluant – via une micro-seringue étalonnée – en phase liquide : un ventilateur interne assure le brassage de l'enceinte pour faciliter et homogénéiser l'évaporation des liquides. Un détecteur PID est relié à l'enceinte pour corroborer et surveiller la concentration expérimentale en vapeurs organiques. A noter que ce détecteur est calibré à l'aide d'une bouteille d'isobutylène de concentration 100 ppm_v, selon les règles de l'art [2].

Des conduits de prélèvements, exclusivement en PTFE, permettent de mettre le capteur en présence d'un flux de polluant. Un détecteur à oxyde métallique SnO₂ de type résistif est placé en amont du capteur expérimental afin de surveiller les phases d'exposition et celles de purge : la visualisation en temps réel de la réponse de ce capteur à semiconducteurs est réalisée via une carte d'acquisition USB connectée à un ordinateur portable.

Une fois la concentration du polluant stabilisée, il est procédé à une phase d'échantillonnage durant une minute, le spectrophotomètre faisant plusieurs acquisitions de l'absorbance du monolithe. S'ensuit la phase de purge durant quatre minutes. Cette succession de phases est renouvelée en moyenne entre 10 et 15 fois pour chaque palier de concentration du polluant : la Figure 6, réponse du détecteur à semiconducteurs, illustre ce principe.

RÉSULTATS

L'interprétation des résultats issus du spectromètre nécessite de définir au préalable des spectres de références des polluants recherchés à des concentrations connues et pour des épaisseurs connues de monolithes. Ces spectres (cf. Figure 7) permettront à terme d'étalonner le système de mesure afin d'automatiser la mesure. Ils mettent en évidence les longueurs d'onde caractéristiques de l'absorbance des diverses vapeurs par le monolithe.

Le laboratoire Francis Perrin a aussi validé les capteurs pour des hygrométries de 0 à 100 % : lors de ces essais, aucune altération significative du signal n'a pu être notée.

La Figure 8 est un exemple de résultats obtenus lors des tests effectués à l'INRS. La variation d'absorbance du monolithe lors des phases d'exposition et des phases de purge du capteur est bien visible. La pente de la partie croissante de chaque pic est directement proportionnelle à la concentration en polluant du flux traversant le capteur. Pour le moment, la détermination de cette pente est réalisée par un opérateur à l'aide d'un tableur informatique. Par convention, il a été choisi de travailler sur la pente maximale de cette partie de la réponse du capteur.

Ainsi, selon cette méthode, il est possible d'obtenir une courbe de réponse du monolithe en fonction d'une exposition. La Figure 9 est le résultat de divers essais lors de générations de toluène pour deux monolithes différents.

Cette courbe met en évidence la réponse linéaire des capteurs pour des concentrations de toluène de 5 à 80 ppm_v environ. Le suivi de la concentration est fourni par le détecteur à photo-ionisation : la concentration réelle en toluène est la moitié de celle lue en équivalent isobutylène².

Cette courbe illustre également une propriété importante de ce nouveau système de quantification des HAM : le rajout de divers interférents organiques (acétate d'éthyle, éthanol, 2-propanol, et cyclohexane), désignés par le terme de co-polluants sur

² Ainsi, une concentration de 80 ppm_v équivalent isobutylène correspond en fait à une concentration en toluène de 40 ppm_v.

FIGURE 7

Spectres des divers polluants obtenus par le laboratoire F. Perrin. Absorbance normalisée en fonction de l'épaisseur du monolithe et de la durée d'exposition pour un débit gazeux de 0,1 L.min⁻¹

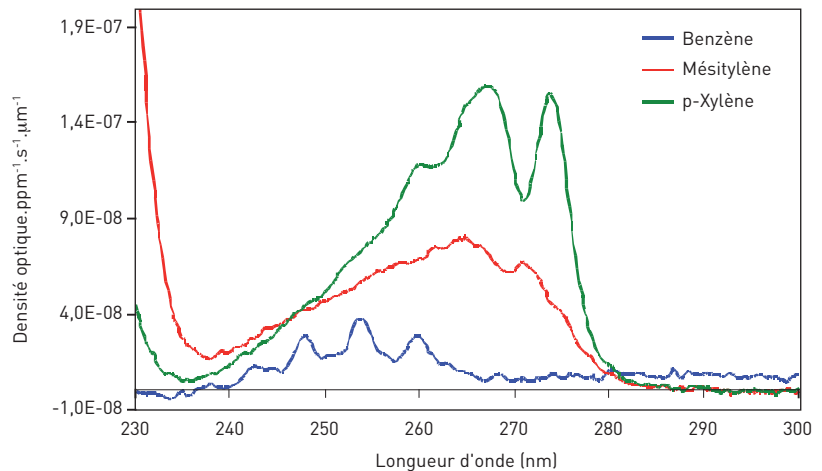


FIGURE 8

Variation d'absorbance du monolithe lors de trois expositions à des vapeurs de toluène, pour une concentration de l'ordre de 28 ppm_v

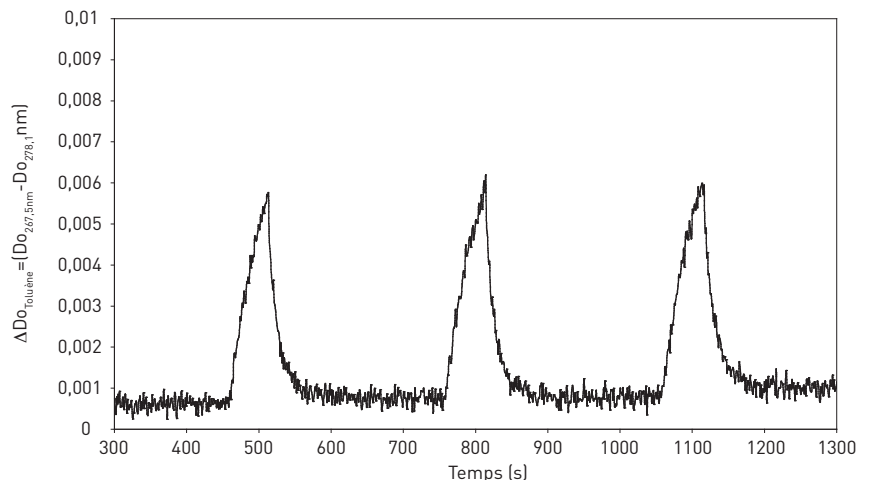


FIGURE 9

Réponse de deux capteurs en fonction de la concentration en toluène seul et avec co-polluants

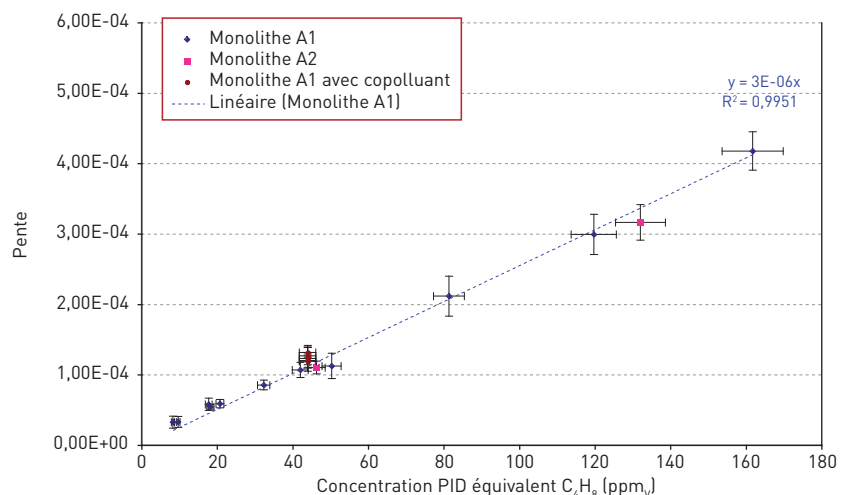
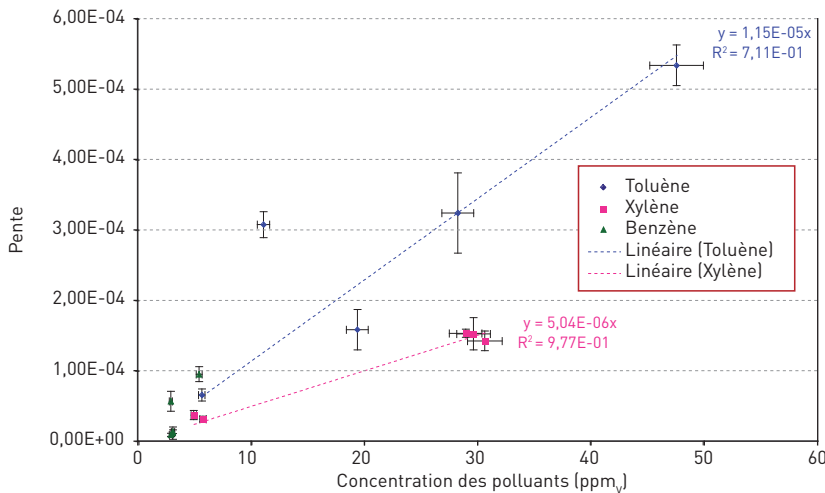


FIGURE 10

Réponse d'un monolithe à des mélanges de BTX



le graphique, ne modifie pas la lecture de la concentration en toluène.

Enfin, le recours à un banc de génération de BTX [5] a permis de confronter le démonstrateur à des atmosphères contenant un mélange de benzène, toluène et para-xylène : la capacité de discrimination du dispositif a été mise en évidence mais la quantification précise des divers produits nécessite de réaliser une déconvolution spectrale à partir des spectres de référence, données non disponibles au moment de la réalisation des essais à l'INRS. La Figure 10 met en évidence cette capacité discriminatoire des HAM. Les concentrations des polluants restent approximatives, les déconvolutions n'ayant pas été réalisées.

LIMITATIONS DU DÉMONSTRATEUR

Le démonstrateur actuel présente bien évidemment des limitations.

Le pilotage de la lampe et du spectrophotomètre – interface développée en Labview™ – n'est pas encore complètement stabilisé, le programme présentant certaines instabilités non expliquées. Ce problème de non-reconnaissance des périphériques apparaît de manière erratique.

Ensuite, la détermination des concentrations est encore obtenue de manière manuelle. La création d'un programme de calcul automatique ne

devrait pas présenter de difficultés majeures. Par contre, le développement d'un outil de déconvolution est indispensable pour permettre le calcul précis des concentrations de plusieurs HAM présents dans la même atmosphère.

De plus, pour le moment, le dispositif n'est pas facilement utilisable sur le terrain du fait du nombre de composants, de leur encombrement et de leur complexité.

Enfin, des expérimentations et des simulations ont mis en évidence que la cellule à écoulement milli-fluidique n'était pas optimisée. Le design de cette cellule ne permet pas l'utilisation des pompes de prélèvement individuelles, les pertes de charge occasionnées par le dispositif (capteur + cellule) étant trop importantes.

CONCLUSION / PERSPECTIVE

Cette nouvelle technologie de mesure des HAM dans l'atmosphère devrait permettre de disposer d'un outil novateur en termes de quantification de l'exposition des salariés. Le principe d'une mesure sélective des HAM toutes les cinq minutes, avec affichage immédiat des résultats, représente un progrès indéniable pour l'amélioration de la santé au travail.

Cependant, il reste de nombreuses modifications et améliorations à apporter au système. En premier lieu, la définition d'une nouvelle cellule à écoulement est indispensable, sur la base de

la compréhension des phénomènes fluidiques entrant en jeu. En parallèle, un travail sur les capteurs, notamment au niveau de leurs procédés de fabrication, est à mener pour aboutir à un monolithe de dimensions définies (diamètre et épaisseur) avant toute caractérisation métrologique.

D'une part, une caractérisation complète des capteurs en laboratoire devra être menée. Cela nécessite l'adaptation des moyens d'essais, particulièrement pour la génération de faibles concentrations de l'ordre du ppmV. La sensibilité, les effets de la température et de l'hygrométrie, le temps de réponse, la dynamique et l'influence des interférents seront des paramètres à déterminer précisément.

D'autre part, une réflexion sur la miniaturisation et la simplification du démonstrateur doit être une étape incontournable du développement du prototype. Cette phase inclut également le développement d'une interface de pilotage simple et stable.

Enfin, une étape de validation sur le terrain, en comparaison à la mise en œuvre de méthodes conventionnelles, est le point d'achèvement d'un prototype dont la vocation est bien de mesurer in situ des polluants.

Bien que les premiers résultats d'essais dans les laboratoires de l'INRS soient encourageants, certaines difficultés persistent et des améliorations restent nécessaires pour envisager de diffuser cette nouvelle technologie.

C'est pourquoi, toujours en collaboration avec le laboratoire F. Perrin (CEA/CNRS), l'INRS mènera des études complémentaires dans l'objectif de parvenir d'ici deux à trois ans à un prototype de terrain en vue d'une industrialisation. Ces études comprendront notamment des validations métrologiques complètes du dispositif, une intégration de tous les composants en un même module et enfin des essais sur le terrain en entreprises.

Facilité d'utilisation, rapidité de mise en œuvre, précision et coût (achat initial et exploitation) sont des notions fondamentales qui guideront les choix technologiques de ce futur prototype.

Reçu le : 20/11/2009

Accepté le : 16/12/2009

BIBLIOGRAPHIE

- [1] METROPOL, INRS, fiche 55.
- [2] Les détecteurs portables à photo-ionisation pour la sécurité et l'hygiène des lieux de travail. INRS, ED 6053, 2009.
- [3] Demande de brevet n°0854755 intitulé «détecteurs nanoporeux de composés aromatiques monocycliques et autres polluants» déposée par le CEA le 11 juillet 2008.
- [4] CALVO-MUNOZ M.-L., TRUONG T.-T. and TRAN-THI T.-T. «Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials: kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor», Sensors and Actuators B, vol. 87, pp. 173-183, 2002.
- [5] Validation d'un banc de génération d'atmosphère pour la réalisation d'échantillons d'un essai inter-laboratoires. INRS ND 2279, 2007.