

→ V. Oury, A. Peltier,
service Evaluation et prévention
du risque chimique,
Centre de recherche de l'INRS,
Nancy

Prélèvement et dosage du dioxyde de chlore par piégeage spécifique

Mise au point d'une méthode applicable aux ambiances de travail

SAMPLING AND DETERMINATION OF CHLORINE DIOXIDE BY SPECIFIC TRAPPING.

DEVELOPMENT OF A METHOD APPLICABLE TO WORKPLACE ATMOSPHERES

Laboratory tests led to the selection of a chlorine dioxide trapping method that makes personal measurements easier: the sampling filter is impregnated with triethanolamine, with immediate desorption of the filter in water. The resulting solution can be analysed up to three or four weeks later, by ion chromatography. This sampling method has been made available to the occupational risk prevention departments of the CRAM regional health insurance funds, which have to monitor work stations where chlorine dioxide is used as a disinfectant. The method may also be used in the presence of other chlorine derivatives, by adding specific traps.

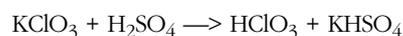
● chlorine dioxide ● sampling

Les résultats des essais réalisés au laboratoire ont permis de sélectionner un mode de piégeage du dioxyde de chlore facilitant notamment les mesures individuelles : l'échantillonnage est réalisé sur filtre imprégné de triéthanolamine avec désorption immédiate du filtre dans l'eau. La solution résultante peut être analysée en différé trois ou quatre semaines plus tard par chromatographie ionique.

Cette méthode de prélèvement est mise à la disposition des services Prévention des CRAM qui sont confrontés au suivi des postes de travail où l'on met en œuvre du dioxyde de chlore comme agent de désinfection. Elle peut être utilisée en présence d'autres dérivés chlorés par association de pièges spécifiques.

● prélèvement ● dioxyde de chlore

Le dioxyde de chlore a été découvert en 1815 par Davy [1], par action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potassium. L'équation de la réaction est la suivante :



Gazeux dans les conditions normales, il est soluble dans l'eau [18]. A moins de 0,1 ppm, il a un fort pouvoir bactéricide utilisé dans la stérilisation de l'eau potable. De nombreuses études toxicologiques ont montré que le pouvoir désinfectant du dioxyde de chlore dans le traitement de l'eau n'entraînait pas de risque significatif pour la santé de l'homme.

C'est un agent de blanchiment incomparable pour les matières les plus diverses telles que pulpes à papier, produits alimentaires, graisses, huiles, farines, tissus...

L'utilisation du chlore tend à être sup-

plantée par celle du dioxyde de chlore qui a un rapport d'oxydation plus important que dans la réaction de chloration. De surcroît, ClO_2 évite la formation des trihalométhanes (chloroforme suspecté d'être cancérigène [2]).

Cette nouvelle utilisation est à l'origine de fréquentes demandes d'analyses notamment en provenance des CRAM. En effet, ce produit est irritant pour la peau, les muqueuses et les voies respiratoires, et la prévention de tout risque d'intoxication chronique ou accidentelle doit être organisée dans les activités où on l'utilise.

C'est pourquoi le laboratoire de caractérisation de la pollution minérale de l'INRS, s'est attaché à mettre au point une méthode de dosage du dioxyde de chlore par piégeage spécifique sur filtre imprégné. Fiable et d'utilisation aisée, elle remplace les prélèvements par barbotage préconisés par la méthode de référence de l'OSHA

(Occupational safety and health administration, Etats-Unis) et facilite notamment les prélèvements individuels au niveau des voies respiratoires.

1. Toxicité et valeurs limites d'exposition professionnelle

1.1. Toxicité

Le dioxyde de chlore (ClO_2), gaz d'odeur désagréable, explose en cas de choc ou en présence d'une lumière vive. Il réagit violemment avec les matières organiques, le phosphore et la potasse [3, 4].

A la concentration de 10 % dans l'air, il est spontanément explosif surtout en atmosphère sèche et chaude (45 °C).

Outre ces risques physiques, c'est un irritant respiratoire dont les effets ont été étudiés chez le rat et le lapin [3, 4]. A forte concentration (10-15 ppm) chez l'animal, on a observé des bronchites et bronchiolites, des lésions alvéolaires et des infiltrations péribronchiques. Ces atteintes perdurent 15 jours après l'arrêt de l'exposition.

Plus irritant que le chlore, il provoque chez l'homme de l'asthme, des écoulements du nez et des yeux, des toux, des céphalées, des bronchites, des vomissements et des œdèmes pulmonaires [20].

Il est perceptible dans l'air à des concentrations de l'ordre de 9,4 ppm [17]. Il engendre, à 5 ppm, des irritations définitives du nez et de la gorge et, à 19 ppm, il entraîne la mort.

1.2. Valeurs limites d'exposition professionnelle

En France [5], le ministère du Travail a fixé pour le dioxyde de chlore une valeur limite d'exposition (VLE) à 0,8 mg/m³ (0,3 ppm), et une valeur limite de moyenne d'exposition (VME) à 0,3 mg/m³ (0,1 ppm).

Aux Etats-Unis [6], l'ACGIH (American conference of governmental industrial hygienists) propose une valeur limite de courte durée (TLV-STEL) de 0,83 mg/m³ (0,3 ppm), et une valeur moyenne pondérée (TLV) de 0,28 mg/m³ (0,1 ppm).

2. Matériel et méthodes

Dans les années 1980, l'ouvrage de W.J. Masschelein [3] consacré au dioxyde de chlore recense les méthodes analytiques qualitatives ou quantitatives dans la littérature. On relève des méthodes titrimétriques, colorimétriques, spectrophotométriques, polarographiques avec des limites de détection acceptables en «macroanalyse» (plusieurs mg par litre), mais insuffisantes pour mesurer de très faibles concentrations. La chromatographie en phase gazeuse est citée pour mémoire, mais n'est pas technique de référence à l'époque pour doser des gaz minéraux.

En hygiène industrielle, l'OSHA propose une méthode «Determination of chlorine dioxide in workplace atmosphere - Method ID-202». La version révisée en 1991 [7] propose de prélever le dioxyde de chlore par barbotage dans une solution d'iodure de potassium (KI) à 0,02 % dans un tampon 1,5 mM carbonate/bicarbonate de sodium, l'ion chlorure formé étant dosé par chromatographie ionique (IC).

Pour mémoire, on notera que la méthode OSHA remplace celle proposée par le NIOSH (National institute for occupational safety and health) dans les années 80, utilisant une technique spectrophotométrique basée sur la décoloration du rouge de chlorophénol [8].

La méthode OSHA a été optimisée en 1994 par M. Hekmat et coll. [9], mais les contraintes imposées par le prélèvement du dioxyde de chlore par barbotage n'ont pas été supprimées : sur le terrain, ce mode de piégeage rend difficile les mesures individuelles.

C'est pourquoi le laboratoire de l'INRS a souhaité mettre au point une méthode mettant en œuvre des supports filtrants imprégnés par un agent séquestrant permettant une rétention optimale.

Des capteurs électrochimiques PAC (personal air control) sont commercialisés par la société Draeger mais ils sont sensibles au chlore gazeux, ce qui les rend inutilisables en papeterie où le chlore et le dioxyde de chlore peuvent être présents simultanément.

(¹) Selon les normes NF EN 481 [9] et NF X 43-257 [11], la fraction inhalable est la fraction de la concentration massique totale des particules de l'aérosol susceptibles de pénétrer dans l'appareil respiratoire lors de l'inspiration. Cette terminologie a été révisée lors des travaux concertés entre le Comité européen de normalisation (CEN), l'International standards organization (ISO) et l'ACGIH.

2.1. Génération contrôlée de dioxyde de chlore

Le dioxyde de chlore peut être libéré par acidification d'un chlorite selon la réaction :



Un banc de génération représenté *figure 1* décrit le montage utilisé pour générer des quantités contrôlées de ClO_2 .

2.2. Choix des méthodes de prélèvement et d'analyse

Dans les conditions du terrain, une grande partie du dioxyde de chlore est dissoute dans l'eau présente sous forme d'aérosol. C'est pourquoi la méthode choisie prélève à la fois le gaz et la fraction aérosol.

Méthode de prélèvement

La fraction inhalable (¹) de l'aérosol est prélevée en utilisant un capteur de type cassette Millipore, équipé d'un filtre de diamètre 37 mm, avec un orifice d'entrée de 4 mm et une pompe régulée à un débit de 1 l/min.

Ce débit est compatible avec le prélèvement des polluants gazeux pour de faibles vitesses d'air. Sur le terrain, il est possible de prélever simultanément ClO_2 sur un support spécifique, ainsi que des polluants solides et liquides (chlorés ou non) retenus sur un filtre perméable aux gaz et placé en amont dans la même cassette.

Méthode d'analyse retenue

La méthode de dosage pour chromatographie ionique préconisée par l'OSHA [7] n'a pas lieu d'être remise en question, et a donc été reprise.

Les conditions de dosage sont décrites en annexe.

Dans les conditions du laboratoire, l'incertitude sur les résultats a été estimée à 7 % pour les prélèvements sur des filtres type fibre de quartz non lavés imprégnés ou non.

2.2.1. Essais préliminaires

Ils ont été réalisés sur différents supports filtrants utilisés au laboratoire pour prélever d'autres polluants (acides, bases, cyanures...) :

- filtre papier Durieux bande grise lavé et imprégné de Na_2CO_3 à 10 %,
- filtre fibre de quartz QMA Whatman non imprégné,

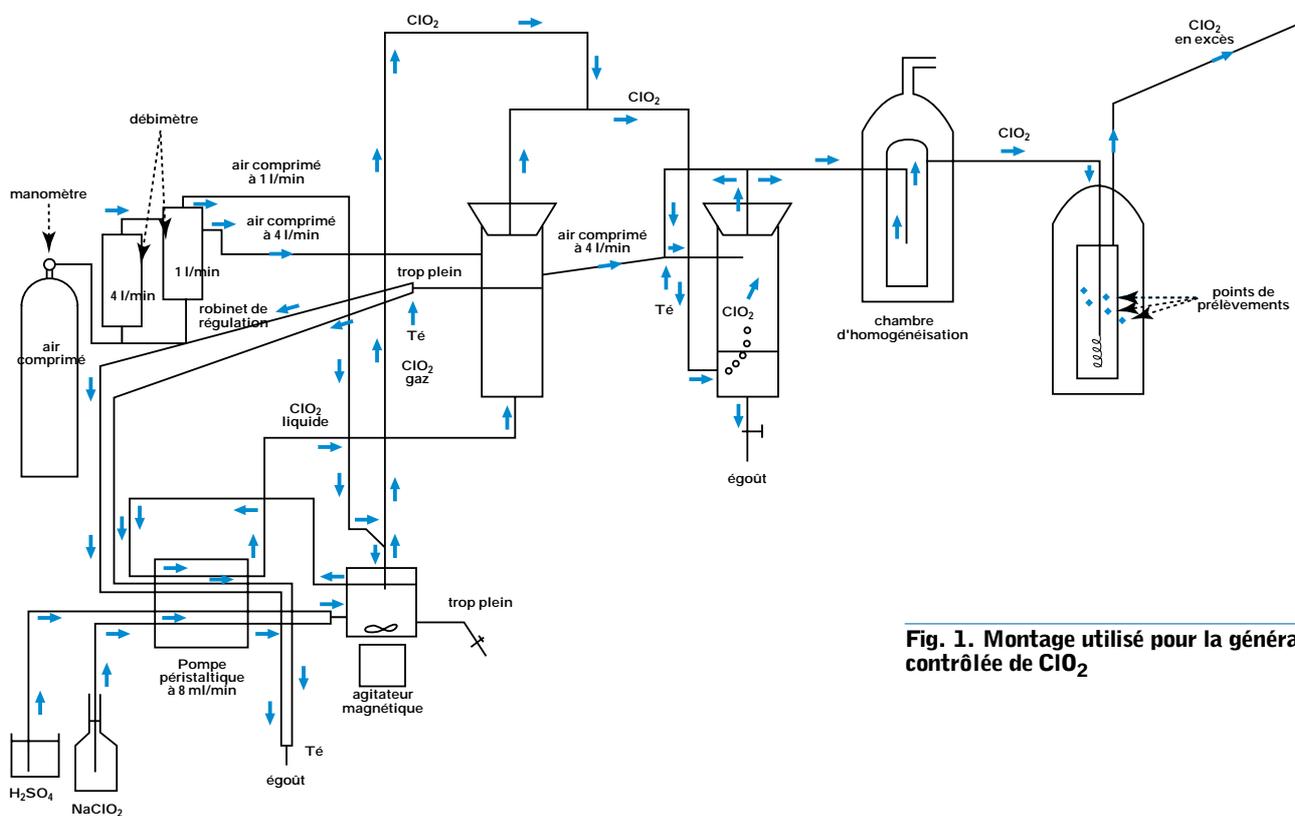


Fig. 1. Montage utilisé pour la génération contrôlée de ClO_2

- filtre fibre de quartz QMA Whatman imprégné de soude à 400 g/l,
- filtre fibre de quartz QMA Whatman imprégné de $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ en présence de glycérol,
- filtre Whatman 542 imprégné de Na_2CO_3 ...

Derrière chaque cassette porte-filtre est placé un barboteur contenant une solution de KI 0,2N dans lequel le dioxyde de chlore non retenu oxyde l'iodure incolore en iode brun [12].

Lors de ces essais, on a vérifié que ClO_2 n'était retenu par aucun des filtres précités, et qu'il réagissait systématiquement avec la solution d'iodure dans le barboteur.

2.2.2. Méthodes de la littérature

Une revue de la littérature a permis de relever des méthodes de piégeage du dioxyde d'azote, du dioxyde de chlore et des chlorates sur supports filtrants imprégnés par des amines, notamment :

- imprégnation par l'éthylènediamine [12, 13],
- imprégnation par la triéthanolamine [14, 15, 16].

Des essais ont donc été entrepris pour adapter ces méthodes au piégeage du

dioxyde de chlore. Deux autres agents d'imprégnation - la diéthanolamine et l'iodure de potassium - ont été inclus dans ce programme d'essais. Le support imprégné choisi est le filtre QMA Whatman (en fibre de quartz) habituellement préconisé au laboratoire pour prélever des polluants industriels minéraux.

Quelques essais préliminaires ont montré que le piégeage de ClO_2 sur ces supports est effectif puisqu'il n'y a pas de réaction dans la solution d'iodure de potassium contenue dans un barboteur placé en série.

2.2.3. Homogénéité de la concentration générée

Les solutions de réactifs ont été préparées de manière à obtenir une concentration de ClO_2 à 2 g/l environ et une concentration de 3 ml/l en H_2SO_4 concentré.

Quatre cassettes Millipore équipées d'un filtre de quartz imprégné de diéthanolamine ont été préparées selon les modalités décrites en annexe.

Elles sont placées sur la chambre de prélèvement et reliées individuellement à une pompe de prélèvement réglée à un débit de l'ordre de 1 l/min mesuré avec précision.

Les filtres sont analysés le jour même des essais. Les résultats des mesures de la concentration en ClO_2 générée sur deux essais sont donnés dans le *tableau 1*. Les quantités de ClO_2 mesurées sont similaires, quelle que soit la position des cassettes sur la chambre de prélèvement.

Les essais prévus dans le cadre de la mise au point de méthode de prélèvement seront réalisés sur ce banc de génération stabilisé.

TABLEAU I

MESURES DES CONCENTRATIONS EN ClO_2 GÉNÉRÉES SUR DEUX ESSAIS

Nos des cassettes	Concentration [mg.m ⁻³]	Moyenne (écart-type)
<i>Premier essai</i> (durée de prélèvement = 30 min)		
N° 1	22,9	23,4 (± 0,5)
N° 2	23,6	
N° 3	24	
N° 4	24	
<i>Deuxième essai</i> (durée de prélèvement = 100 min)		
N° 1	17	16,8 (± 0,6)
N° 2	17,3	
N° 3	16	
N° 4	16,8	

3. Résultats des essais

Le descriptif de préparation des différents types de supports de rétention et les conditions de dosage par chromatographie ionique sont donnés en annexe.

Deux séries d'essais ont été réalisées afin de vérifier la méthode de référence de l'OSHA.

Les prélèvements à un débit de 0,5 l/min ont duré 2 heures. Les solutions jaugées à 20 ml ont été conservées à température ambiante et dosées au jour J et suivants.

Première série d'essais (tableau IIA)

La génération de dioxyde de chlore est obtenue avec un mélange de ClO_2 à 0,02 g/l et 0,1 ml/l d'acide sulfurique concentré.

Les concentrations générées sont de l'ordre de VME/2. Les solutions de barbotage sont conservées à température ambiante jusqu'à J+27.

Deuxième série d'essais (tableau IIB)

La génération de dioxyde de chlore est obtenue avec un mélange de ClO_2 à 0,04 g/l et 0,1 ml/l d'acide sulfurique concentré.

Dans ces conditions, les concentrations générées sont de l'ordre de 1,5 VME. Les solutions de barbotage sont conservées au réfrigérateur jusqu'à J+27.

Conclusion

Après un mois de conservation, on ne peut que noter la bonne tenue des échantillons prélevés par barbotage dans une solution d'iodure de potassium : on retrouve les conclusions des essais de conservation de la méthode OSHA.

3.1. Essais sur filtres imprégnés d'éthylènediamine (EDA)

Des prélèvements de ClO_2 ont été réalisés en série avec un barboteur contenant une solution d'iodure de potassium.

A l'analyse, les quantités de ClO_2 piégées dans chaque barboteur sont indécélabiles, mais il est impossible de doser par chromatographie ionique le ClO_2 retenu sur les filtres imprégnés (présence de pics parasites au même temps de rétention que le dioxyde de chlore).

Ce mode d'imprégnation a été écarté.

3.2. Essais sur filtres imprégnés de diéthanolamine (DEA)

Des essais préliminaires ont montré une bonne capacité de rétention de ces filtres qui ont donc été utilisés pour des essais de piégeage maximal (plus de 100 fois la VME) assortis d'essais de conservation dans différentes conditions de température et de milieu (désorbés ou non dans l'eau).

Des prélèvements de ClO_2 générés à forte teneur (entre 100 et 300 fois la VME) ont été effectués sur le banc d'essais.

3.2.1. Conservation des filtres dans leur cassette support

■ à température ambiante

Les conditions opératoires d'une première série d'essais étaient les suivantes :

- génération :
- ClO_2 à 2 g/l (à partir du sel NaClO_2 , H_2O), H_2SO_4 à 3 ml/l

- débit de prélèvement = 1 l/min

- durée du prélèvement = 15 min

Les filtres ont été analysés à J, J+3, J+10 et J+25.

Le [tableau IIIA](#) rend compte des concentrations mesurées en mg/m^3 pour les filtres conservés à température ambiante.

Ces concentrations extrêmes étant peu probables en conditions réelles, une autre série d'essais similaires a été réalisée avec des concentrations générées proches du seuil de détection olfactif (autour de $26 \text{ mg}/\text{m}^3$).

Le mélange utilisé pour cette génération est à 1 g/l de ClO_2 en solution (préparée avec du chlorite de sodium) et 2 ml/l d' H_2SO_4 concentré.

Le [tableau IIIB](#) rend compte des concentrations de ClO_2 piégé sur des filtres conservés à température ambiante.

De toute évidence la conservation des cassettes à température ambiante n'est pas à préconiser si les dosages sont réalisés en temps différé.

■ au réfrigérateur

Deux séries d'essais ont été réalisées avec génération de fortes concentrations de (plus de 200 fois la VME et 100 fois la VME). Les filtres dans leur cassette ont été conservés au réfrigérateur.

Le [tableau IV](#) rend compte des concentrations mesurées exprimées en mg/m^3 de ClO_2 . Les résultats sont plus satisfaisants lorsque les filtres sont conservés à froid mais la perte d'une partie de ClO_2 subsiste.

Précédemment, on a vérifié que les échantillons obtenus par barbotage dans une solution d'iodure de potassium selon les conditions de la méthode OSHA se conservent parfaitement à froid pendant un mois. De nouveaux essais de conservation ont donc été entrepris en utilisant cette particularité.

3.2.2. Conservation des solutions obtenues après désorption des filtres dans l'eau

■ à température ambiante

Des essais de génération ont été réalisés dans des conditions similaires aux précédentes. Les filtres prélevés ont été désorbés dans l'eau et les solutions conservées jusqu'à J+25.

Les résultats des essais de conservation à température ambiante sont donnés dans le [tableau VA](#).

■ au réfrigérateur

De même les résultats des essais de conservation à la température du réfrigérateur des solutions de désorption des filtres sont donnés dans le [tableau VB](#).

3.2.3. Discussion

Pour de fortes teneurs piégées sur des filtres imprégnés avec de la diéthanolamine, la conservation des échantillons est bien meilleure à froid qu'à température ambiante. Elle est encore meilleure quand on désorbe les filtres dans l'eau extemporanément. Dans ce cas, il n'y a pas de différence entre la conservation des solutions à froid ou à température ambiante.

Il faut noter que ces résultats ont été obtenus dans des conditions de concentrations très élevées (plus de 100 fois la VME).

Au terme de ces premières observations, il a été décidé de ne plus utiliser de diéthanolamine comme agent d'imprégnation car c'est un solide compact peu commode d'emploi. Une autre amine liquide, préconisée dans la littérature, a été choisie comme produit de remplacement pour les essais suivants [14 à 16].

TABLEAU II

Essais par barbotage selon la méthode ID-202 (OSHA) (mg/m³ de ClO₂)

A - Première série d'essais					B - Deuxième série d'essais				
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
J	0,12	0,15	0,14	0,13	J	0,49	0,45	0,46	0,42
J+1	0,13	0,16	0,15	0,13	J+3	0,47	0,43	0,45	0,41
J+4	0,12	0,17	0,14	0,13	J+6	0,46	0,43	0,43	0,40
J+7	0,12	0,18	0,14	0,12	J+20	0,45	0,41	0,42	0,38
J+21	0,11	0,15	0,14	0,11	J+27	0,46	0,43	0,43	0,39
J+28	0,14	0,18	0,17	0,14	Moyenne	0,46	0,43	0,43	0,40
Moyenne	0,12	0,17	0,15	0,13	Ecart-type	0,01	0,01	0,01	0,01
Ecart-type	0,01	0,01	0,01	0,01					

TABLEAU III

ESSAIS AVEC DES FILTRES IMPRÉGNÉS DE DIÉTHANOLAMINE :
CONSERVATION DES FILTRES DANS LEUR CASSETTE SUPPORT A TEMPÉRATURE AMBIANTE (mg/m³ de ClO₂) (1)

A - Première série d'essais						B - Deuxième série d'essais							
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
J	161,3	187,7	91	81,9	76,8	J	23,4	16,3	24,7	29,2	22	25,1	25
J+3	133,8	148,5	78,6	61,5	44,1	J+3	22	23,5	23,6	21,2	20,8	16,6	26,5
J+10	94,3	110,6	49	36,3	11,2	J+10	8,2	8,3	10	6,7	9,4	8,1	9,6
J+25	30,6	48	16,4	6,6	8,4	J+25	0,1	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1
Moyenne	105,0	123,7	58,8	46,6	35,1	Moyenne	13,4	12,1	14,6	14,3	13,1	12,5	15,3

(1) Conditions de génération : première série : ClO₂ à 2 g.l⁻¹, H₂SO₄ à 3 ml.l⁻¹ ; deuxième série : ClO₂ à 1 g.l⁻¹, H₂SO₄ à 2 ml.l⁻¹.

TABLEAU IV

ESSAIS DE CONSERVATION À FROID AVEC DE HAUTES CONCENTRATIONS DE ClO₂ (mg/m³ de ClO₂) (2)

A - Première série d'essais						B - Deuxième série d'essais							
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
J	64,5	68,5	69,2	74,1	78,1	J	31,5	26,1	25,7	27,2	26,5	27	20,5
-	-	-	-	-	-	J+3	28	27,1	27,7	27,5	27,5	25,4	28,4
J+10	77,4	77,4	77	73,4	89	J+10	28,2	24,8	29,7	29,7	26,7	23	24,2
J+25	63,3	62,2	69	67,2	68,4	J+25	22,6	21	22,5	21,4	21,1	19,6	20,5
Moyenne	68,4	69,4	71,7	71,6	78,5	Moyenne	27,6	24,8	26,4	26,5	25,5	23,8	23,4
Ecart-type	7,8	7,6	4,6	3,8	10,3	Ecart-type	3,7	2,7	3,1	3,1	2,9	3,2	3,8

(2) Première série : plus de 200 fois la VME ; deuxième série : 100 fois la VME.

TABLEAU V

ESSAIS DE CONSERVATION DES SOLUTIONS OBTENUES APRÈS DÉSORPTION DES FILTRES DANS L'EAU (mg/m³ de ClO₂) (3)

A - Première série d'essais						B - Deuxième série d'essais					
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 5	Essai 6	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 6	Essai 7
J	161,3	187,7	91	81,9	76,8	J	64,5	68,5	69,2	74,1	78,1
J+3	176,5	200,9	98,1	89,7	83,3	J+3	70	74,4	72,9	80	83,6
J+10	190,8	225,3	110,2	98,9	93,7	J+10	78,5	82,2	80,5	89	94,7
J+25	147,8	169,8	81,7	73,7	70,7	J+25	59,3	62,6	64,4	65,9	71,1
Moyenne	169,1	159,9	95,3	86,1	81,1	Moyenne	68,1	71,9	71,8	77,3	81,9
Ecart-type	18,6	23,4	12,0	10,8	9,8	Ecart-type	8,2	8,4	6,8	9,7	10,0

(3) Première série : à température ambiante ; deuxième série : au réfrigérateur.

3.3. Essais sur filtres imprégnés de triéthanolamine (TEA)

3.3.1. Conservation des filtres en cassette

Les conditions de génération ont été prévues de telle sorte que les concentrations en ClO₂ mesurées soient proches de la VME (ClO₂ est à 0,2g/l avec H₂SO₄ concentré à 0,4 ml/l).

Les modalités d'imprégnation des filtres sont décrites en annexe.

Les prélèvements sont réalisés à 0,5 l/min pendant 15 min. Les cassettes prélevées sont conservées à température ambiante et analysées à J, J+3, J+10, et J+25.

Le *tableau VIA* rend compte des concentrations mesurées en mg/m³ de ClO₂. De toute évidence, il est préférable de ne pas laisser les filtres dans leur cassette si l'analyse n'est pas réalisée le jour du prélèvement.

D'autres essais ont été entrepris avec désorption des filtres dans l'eau juste après le prélèvement.

3.3.2. Conservation des solutions de désorption

Une série d'essais a été effectuée avec désorption immédiate des filtres dans l'eau déionisée. Les solutions ont été conservées à température ambiante et analysées à J, J+3, J+10, et J+25.

Le *tableau VIB* rend compte des mesures des concentrations en mg/m³ de ClO₂. On ne peut que relever la bonne conservation à température ambiante des solutions de désorption des filtres imprégnés de triéthanolamine pour des concentrations en ClO₂ proches de la VME.

3.3.3. Saturation des filtres

La génération a été effectuée à partir d'une solution de ClO₂ à 2 g/l (à partir du sel NaClO₂, H₂O) et d'une solution d'acide sulfurique à 3 ml/l.

Trois filtres imprégnés de TEA ont été placés en série dans une cassette Millipore. Celle-ci a été reliée à un barboteur contenant une solution d'iodure de potassium lui-même relié à une pompe de prélèvement. Quatre montages de ce type ont été raccordés à la chambre de prélèvement.

Après six heures de prélèvement à un débit de 0,5 l/min, il n'y a pas virage de l'incolore au brun dans le barboteur par transformation de l'iodure en iode.

Tous les filtres analysés montrent que dans chaque cassette, seul le filtre en amont a retenu le dioxyde de chlore à raison de 3,5 mg par filtre environ.

Compte tenu de la mise en œuvre incontournable de la désorption des supports filtrants dans l'eau quel que soit l'agent d'imprégnation, des essais ont été entrepris avec imprégnation de ceux-ci par de l'iodure de potassium.

3.4. Essais sur filtres imprégnés d'iodure de potassium (KI)

Les filtres sont conditionnés selon les modalités décrites en annexe.

La génération est réalisée à partir d'une solution à 0,3 g/l de ClO₂ (préparée avec NaClO₂, H₂O) et d'une solution d'acide sulfurique concentrée à 0,4 ml/l.

Les prélèvements sont réalisés à 0,5 l/min pendant 30 minutes. Les filtres prélevés sont conservés dans leur cassette à température ambiante et analysés à J, J+3 et J+11. Les résultats de ces essais sont donnés dans le *tableau VIIA* et exprimés en mg/m³ de ClO₂.

On constate la mauvaise conservation des échantillons prélevés sur filtres imprégnés de KI et conservés tels quels à température ambiante.

TABLEAU VI

ESSAIS SUR FILTRES IMPRÉGNÉS DE TRIÉTHANOLAMINE (mg/m³ de ClO₂) (4)

A - Première série d'essais						B - Deuxième série d'essais						
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6
J	0,5	0,59	0,69	0,72	0,76	J	0,78	0,69	0,77	0,73	0,79	0,84
J+3	0,44	0,58	0,57	0,57	0,64	J+3	0,71	0,74	0,79	0,75	0,76	0,84
J+10	0,22	0,48	0,38	0,6	0,68	J+10	0,69	0,74	0,78	0,68	0,69	0,75
J+25	0	0	0	0	0	J+25	0,83	0,74	0,75	0,73	0,8	0,91
Moyenne	0,29	0,41	0,41	0,41	0,52	Moyenne	0,75	0,73	0,77	0,72	0,76	0,84
						Ecart-type	0,06	0,02	0,02	0,03	0,05	0,07

(4) Première série : essais de conservation des filtres en cassette ; deuxième série : essais de conservation des solutions de désorption des filtres.

TABLEAU VII

ESSAIS SUR FILTRES IMPRÉGNÉS D'IODURE DE POTASSIUM (mg/m³ de ClO₂) (5)

A - Première série d'essais								B - Deuxième série d'essais							
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
J	3,67	3,3	3,1	2,87	2,6	1,6	1,7	J	3,67	3,3	3,1	2,87	2,6	1,6	1,7
J+3	1,65	1,5	1,63	1,44	1,35	0,94	0,86	J+3	3,65	3,22	2,84	2,77	2,63	1,49	1,66
J+11	0,83	0,78	0,83	0	0	0	0	J+11	3,44	3,07	2,84	2,74	2,52	1,55	1,62
								J+25	3,34	3,06	2,81	2,76	2,25	1,53	1,61
Moyenne	2,05	1,86	1,85	1,44	1,32	0,85	0,85	Moyenne	3,53	3,16	2,90	2,79	2,50	1,54	1,65
								Ecart-type	0,16	0,12	0,14	0,06	0,17	0,05	0,04

(5) Première série : Conservation des filtres à température ambiante ; deuxième série : désorption, puis conservation à température ambiante.

Une nouvelle série d'essais a été réalisée avec désorption immédiate des filtres dans l'eau et conservation à température ambiante. Le *tableau VIII* donne les concentrations mesurées dans ces conditions et exprimés en mg/m^3 de ClO_2 .

Ces essais pour des concentrations en ClO_2 comprises entre 5 et 10 fois la VME confirment la nécessité de désorber les filtres dans l'eau en cas d'analyse non extemporanée des échantillons prélevés.

3.5. Premières conclusions

Trois modes de prélèvements donnent satisfaction

Parmi les différents modes de prélèvement proposés dans ces essais, trois d'entre eux donnent des résultats satisfaisants :

- prélèvements par barbotage dans une solution d'iodure de potassium (méthode OSHA). Elle a été écartée pour son manque de commodité;
- prélèvements sur filtre imprégné de triéthanolamine, désorption immédiate des filtres dans l'eau et dosage possible en temps différé par IC;
- prélèvements sur filtre imprégné d'iodure de potassium, désorption immédiate des filtres dans l'eau et dosage possible en temps différé par IC.

Le mode d'imprégnation du filtre n'influence pas la courbe d'étalonnage (dosage par IC)

Des courbes d'étalonnage de ClO_2 dans la matrice : eau, eau + filtre imprégné de TEA, eau + filtre imprégné de KI ont été établies.

La *figure 2* montre qu'il n'y a pas de modification de la pente de la courbe d'étalonnage selon la nature de la matrice d'étalonnage.

La comparaison des capacités de rétention des filtres imprégnés à la triéthanolamine et ceux imprégnés d'iodure de potassium est en faveur des premiers

Les résultats des essais effectués à faibles et fortes concentrations sont donnés ci-après.

- Les filtres FQ imprégnés par 0,6 ml de solution (500 mg KI + 397,5 mg Na_2CO_3 + 315 mg NaHCO_3 et jaugé à 100 ml) sont appelés K.
- Les filtres FQ imprégnés par 0,6 ml de solution (25 g triéthanolamine + 4 g glycérol + 25 ml acétone et jaugé à 100 ml) sont appelés T.
- Le gaz ClO_2 est généré à partir du mélange de ClO_2 à 0,04g/l + 100 $\mu\text{l/l}$ H_2SO_4 concentré et prélevé pendant 2 heures. Les solutions sont jaugées dans 20 ml et conservées à température ambiante (*tableau VIII, colonnes A et B*).
- Des concentrations plus élevées de ClO_2 sont générées à partir du mélange de ClO_2 à 0,2g/l + 0,4 ml/l H_2SO_4 concentré. La durée du prélèvement est de 15 min. Les filtres sont repris dans 20 ml d'eau (*tableau VIII, colonne C*).

Selon les résultats, les ordres de grandeur mesurés sont comparables, avec un rendement légèrement supérieur quand les filtres sont imprégnés par de la triéthanolamine.

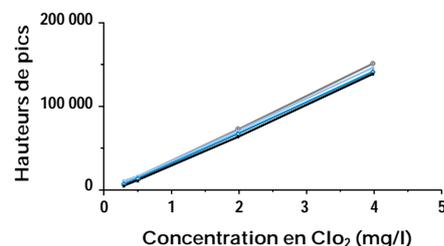


Fig. 2. Effet de matrice sur la droite d'étalonnage

Gamme de concentrations, limite de détection, limite de quantification, sensibilité

Cette méthode a été validée sur une gamme de concentrations comprise entre 0,5 et 4 mg/l en ClO_2 . Un volume de 240 l et un débit de 1 l/min furent utilisés. La durée de l'échantillonnage fut de 240 min.

La limite de détection est calculée par rapport au point bas de la gamme d'étalonnage :

$$\text{LD} = 3 \times \text{BF}/\text{H} \times \text{Conc. du point bas}$$

BF = (bruit de fond)

H = (hauteur du pic du point bas)

Dans le cas présent la limite de détection calculée est de 0,03 mg/l et la limite de quantification est de 0,06 mg/l .

La sensibilité de la méthode d'analyse est déterminée par le calcul de la pente de la partie linéaire de la courbe d'étalonnage (0,5 à 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$ en chlorite).

La sensibilité est 2.10^6 unités de hauteur pour 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ en utilisant les conditions opératoires mentionnées en annexe.

TABLEAU VIII

COMPARAISON DES CAPACITÉS DE RÉTENTION DE FILTRES IMPRÉGNÉS AVEC LA TEA ET AVEC KI

Filtres	Concentrations ClO_2 [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$]		
	(A)	(B)	(C)
TEA	0,6	0,57	4,2
TEA	0,61	0,63	4,2
KI	0,49	0,48	3,6
KI	0,59	0,89	3

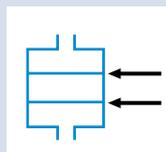
(A) et (B) : mélange de génération : ClO_2 0,04 g/l + H_2SO_4 100 $\mu\text{l/l}$, prélèvement 2 h.

(C) : mélange de génération : ClO_2 0,2 g/l + H_2SO_4 0,4 ml/l, prélèvement 15 min.

DESCRIPTION DE CAPTEURS SPECIFIQUES DE COMPOSES CHLORES

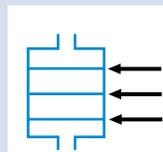
Le prélèvement simultané du dioxyde de chlore et d'autres composés chlorés présents dans l'air des ateliers est possible par association de capteurs spécifiques dont la mise en œuvre est décrite ci-dessous.

Prélèvement d'acide chlorhydrique



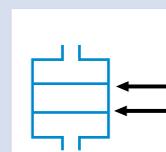
← Filtre en téflon qui retient les aérosols liquides et particulaires
← Filtre de quartz imprégnés de Na_2CO_3 à 10 %

Prélèvement de chlore, chloramines, hypochlorites et dioxyde de chlore



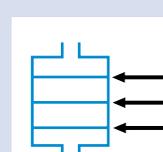
← Filtre en téflon qui retient les aérosols liquides et particulaires
← Filtre de quartz imprégnés de $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
← Filtre de quartz imprégné de triéthanolamine

Prélèvement de chlore, chloramines, hypochlorites



← Filtre en téflon qui retient les aérosols liquides et particulaires
← Filtre de quartz imprégnés de $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Prélèvement d'acide chlorhydrique, et de dioxyde de chlore



← Filtre en téflon qui retient les aérosols liquides et particulaires
← Filtre de quartz imprégnés de Na_2CO_3
← Filtre de quartz imprégné de triéthanolamine

4. Essais en situation réelle

Ils ont été réalisés dans une entreprise qui conditionne des légumes par lyophilisation. En début de chaîne les légumes sont lavés avec de l'eau contenant du dioxyde de chlore pour détruire les organismes vivants indésirables.

C'est dans ce secteur que des prélèvements ont été effectués :

Des cassettes contenant un filtre imprégné de triéthanolamine (filtre T) ou d'iode de potassium (filtre K) ont été prélevées en parallèle à différents endroits de l'atelier. Les filtres ont été désorbés dans l'eau le jour même des mesures et les solutions analysées à J+5.

Dans ces conditions, les quantités de ClO_2 mesurées aux différents postes de travail sont comprises entre moins de $0,1 \text{ mg/m}^3$ et près de 10 mg/m^3 selon la nature des produits traités et selon que les prélèvements ont été effectués à proximité de la source d'émission de ClO_2 ou qu'ils en étaient éloignés.

Les résultats de ces mesures permettent de sélectionner trois gammes de concentrations :

$0 < \text{Conc.} < 0,1 \text{ mg/m}^3 \text{ ClO}_2$

$0,1 < \text{Conc.} < 1 \text{ mg/m}^3 \text{ ClO}_2$

$1 < \text{Conc.} < 10 \text{ mg/m}^3 \text{ ClO}_2$

Les solutions de désorption des filtres K et T ont été conservées et analysées à J+5, J+12, J+19 et J+25 (période de conservation des échantillons préparés par génération au laboratoire).

TABLEAU IX

ANALYSES EFFECTUÉES SUR LES SOLUTIONS PROVENANT D'ÉCHANTILLONS RÉELS

A $0 < \text{Conc. ClO}_2 < 0,1 \text{ mg/m}^3$							
Filtres K				Filtres T			
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3
J+5	0,040	0,040	0,060	J+5	0,040	0,070	0,080
J+12	0,030	0,030	0,045	J+12	0,032	0,060	0,080
J+19	-	-	-	J+19	0,032	0,062	0,080
J+25	0,0026	0,0026	0,038	J+25	0,032	0,062	0,053
Moyenne	0,024	0,024	0,048	Moyenne	0,034	0,063	0,071
Ecart-type	0,019	0,019	0,011	Ecart-type	0,004	0,004	0,012

B $0,1 < \text{Conc. ClO}_2 < 1 \text{ mg/m}^3$							
Filtres K							
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
J+5	0,100	0,160	0,170	0,300	0,430	0,710	0,310
J+12	0,100	0,0140	0,0160	0,260	0,380	0,700	0,290
J+19	0,088	0,140	0,160	0,260	0,380	0,680	0,290
J+25	0,095	0,140	0,150	0,240	0,380	0,680	0,270
Moyenne	0,102	0,145	0,160	0,265	0,392	0,692	0,290
Ecart-type	0,006	0,010	0,008	0,025	0,025	0,015	0,016

Filtres T							
Date	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5	Essai 6	Essai 7
J+5	0,0110	0,260	0,280	0,410	0,450	0,300	0,480
J+12	0,100	0,250	0,250	0,400	0,440	0,280	0,490
J+19	0,100	0,240	0,250	0,420	0,440	0,280	0,500
J+25	0,097	0,240	0,250	0,400	0,440	0,280	0,470
Moyenne	0,102	0,250	0,260	0,410	0,440	0,290	0,480
Ecart-type	0,006	0,010	0,015	0,010	0,006	0,012	0,012

C $1 < \text{Conc. ClO}_2 < 10 \text{ mg/m}^3$										
Filtres K					Filtres T					
Date	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
J+5	1,20	2,40	3,10	3,50	3,00	5,20	8,20	8,30	1,50	-
J+12	1,20	2,40	3,10	3,45	2,90	5,30	8,40	8,40	1,60	5,80
J+19	1,33	2,76	3,20	3,50	2,85	5,30	8,40	8,40	1,60	5,90
J+25	1,20	2,40	2,85	3,12	2,30	5,00	7,80	7,90	1,50	5,60
Moyenne	1,23	2,49	3,06	3,39	2,76	5,20	8,20	8,25	1,55	5,76
Ecart-type	0,07	0,18	0,15	0,18	0,31	0,14	0,28	0,24	0,06	0,15

Les résultats des analyses effectuées sur les solutions provenant d'échantillons réels sont donnés dans les *tableaux IXA à C*.

● Pour des **teneurs en ClO₂ inférieures à 0,1 mg/m³**, il semble préférable d'utiliser des filtres imprégnés de triéthanolamine dont les solutions de désorption se conservent plus longtemps du fait du rôle stabilisant de cette amine.

● Pour des **teneurs en ClO₂ supérieures à 0,1 mg/m³** la conservation des solutions de désorption avant analyse est correcte, que les filtres soient imprégnés de triéthanolamine ou d'iodure de potassium.

Compte tenu des observations au laboratoire, il semble que l'on ait avantage à préférer la triéthanolamine à l'iodure de potassium comme agent d'imprégnation.

Des analyses effectuées à J+35 sur ces mêmes solutions de désorption ont permis de mettre en évidence des pertes pouvant dépasser 30% de la concentration d'origine en ClO₂. L'attente avant analyse ne doit pas excéder trois à quatre semaines, ce qui est compatible avec les délais d'expédition en provenance des CRAM.

CONCLUSION

Les résultats des essais réalisés au laboratoire ont permis de sélectionner un mode de piégeage du dioxyde de chlore facilitant notamment les mesures individuelles : l'échantillonnage est réalisé sur filtre imprégné de triéthanolamine avec désorption immédiate du filtre dans l'eau.

La solution résultante peut être analysée en différé trois ou quatre semaines plus tard par chromatographie ionique.

Cette méthode de prélèvement est mise à la disposition des services prévention des CRAM qui sont confrontés au suivi des postes de travail où l'on met en oeuvre du dioxyde de chlore comme agent de désinfection. Elle peut être utilisée en présence d'autres dérivés chlorés par association de pièges spécifiques.

Reçu en avril 1998, accepté en août 1998

BIBLIOGRAPHIE

1. Le chlore. Le bioxyde de chlore. In : PASCAL P. - Nouveau traité de chimie minérale. Tome XVI, resp. pp. 151 et 266.
2. ALAZARD J.P., PICOT A. - Instabilité de dérivés oxygénés du chlore : chlorite, chlorates et perchlorates. *L'Actualité Chimique*, 1995, 1 (jan. - fév.).
3. GRENQUIST B. - Respiratory effects of industrial chlorine and chlorine dioxide exposure. *Helsinki, Norden Institute of Occupational Health, University of Finland*, 1983.
4. MASSCHELEIN W.J. - Chlorine dioxide - Chemistry and Environmental Impact of Oxochlorine Compounds. *Ann Arbor, Ann Arbor Science Publishers*, 1979.
5. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Paris, INRS, 1993 (mise à jour déc. 1996), ND 1945, 20 p.
6. Valeurs limites d'exposition professionnelle aux substances dangereuses de l'ACGIH aux Etats-Unis et de la Commission MAK en Allemagne. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1996, 163, pp. 197-227.
7. Method ID-202. In : OSHA Analytical methods manual, 2^e éd. Part 2 - Inorganic substances, Vol. 2. Salt Lake City, US Department of Labor - Occupational Safety and Health Administration, août 1991.
8. FOWLER W.K., DILLON H.K. - NIOSH Methods development for sampling and analysis of chlorine, chlorine dioxide, Bromine and Iodine. *Research Report for Chlorine Dioxide. Birmingham, Southern Research Institute*, 1982.
9. HEKMAT M., SMITH R., FUNG P. - An evaluation of the OSHA Method for the determination of chlorine dioxide in workplace atmosphere. *American Industrial Hygiene Association. Journal*, 1994, 55, 11, pp. 1087-1089.
10. NF EN 481 - Atmosphères des lieux de travail. Définition des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air. Paris - La Défense, AFNOR, 1993, 11 p.
11. NF X 43-257 - Qualité de l'air. Air des lieux de Travail. Prélèvement individuel de la fraction inspirable de la pollution particulaire. Paris - La Défense, AFNOR, 1988, 11 p.
12. HAUTMANN D.P., BELYARD M. - Analysis of oxhalide disinfection by products and other anions of interest in drinking water by ion-chromatography. *Journal of Chromatography*, 1992, 602, pp. 65-74.
13. DIETRICH A.M., LEDDER T.D., GALLAGHER D.L., GRABEEL M.N., HOEHN R.C. - Determination of chlorine and chlorate in chlorinated and chloraminated drinking water by Flow injection analysis and Ion chromatography. *Analytical Chemistry*, 1992, 64, pp. 496-502.
14. WILLEY M.A., McCAMMON C.S. Jr, DOEMENY L.J. - A solid sorbent personal sampling method for the simultaneous collection of nitrogen dioxide and nitric oxide in air. *American Industrial Hygiene Association. Journal*, 1997, 38, p. 358-363.
15. VINJAMOORI D.J., LING C.S. - Personal monitoring method for nitrogen dioxide and sulfur dioxide with Solid sorbent sampling and Ion chromatographic determination. *Analytical Chemistry*, 1981, 53, pp. 1681-1691.
16. SICKLES J.E., GROHSE P.M. et coll. - Development of a method for the sampling and analysis of sulfur dioxide and nitrogen dioxide from ambient Air. *Analytical Chemistry*, 1990, 62, pp. 310-346.
17. ROUSSELIN X., BOSIO E., FALCY M. - Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. *Cahiers de Notes Documentaires - Hygiène et Sécurité du Travail*, 1994, 156, pp. 315-328.
18. Chlorite de sodium. *Levallois-Perret, Atochem - Elf-Aquitaine*, 1991, document n° 1466FJ09, 15 p.
19. 2,2',2''-Nitrioltriéthanol (triéthanolamine). Paris, INRS, 1991, Fiche toxicologique n° FT 148, 4 p.
20. Chlorine dioxide. In : Base de données CHEMINFO. Hamilton, Canadian Center of Occupational Health and Safety, 1997, Record Number 568.

ANNEXE

A-1 Conditions de dosage par chromatographie ionique

Appareil de chromatographie ionique = DIONEX DX100.
Colonne de garde = AG9-SC [4 x 50 mm]
Colonne de séparation = AS9-SC [4 x 250 mm].
Colonne de suppression = ASRS-I utilisée en mode externe.
Eluant = 1,8 mM Na₂CO₃ + 1,7 mM NaHCO₃.
Débit = 2 ml/min.
Régénérant = 0,5 N en H₂SO₄.
Débit = 2 ml/min.
Gamme d'étalonnage = 0,3 à 4 mg/l.

A-2 Modalités de préparation des filtres imprégnés avec de la dié- thanolamine

Cassettes Millipore de diamètre intérieur 37 mm.
Filtres de quartz Whatman QMA-37 non lavés.
Solution d'imprégnation =
25 g de diéthanolamine,
4 g de glycérol.
Le tout est mis dans 25 ml d'acétone et jaugé à 100 ml avec de l'eau déionisée.
0,6 ml de solution d'imprégnation sont déposés sur le filtre de quartz qui est séché à 50 °C pendant 1 heure en étuve ventilée.

ANNEXE (suite)

A-3
**Modalités de préparation
des filtres imprégnés
avec de la triéthanolamine**

Cassettes Millipore de diamètre intérieur 37 mm.

Filtres de quartz Whatman QMA-37 non lavés.

Solution d'imprégnation =
25 g de triéthanolamine,
4 g de glycérol.

Le tout est mis dans 25 ml d'acétone et jaugé à 100 ml avec de l'eau déionisée.

0,6 ml de solution d'imprégnation sont déposés sur le filtre de quartz qui est séché à 50 °C pendant 1 heure en étuve ventilée.

A-4
**Modalités de préparation
des filtres imprégnés
avec de l'iodure de potassium**

Cassettes Millipore de diamètre intérieur 37 mm.

Filtres de quartz Whatman QMA-37 non lavés.

Solution d'imprégnation =
500 mg de KI
397,5 mg de Na_2CO_3
315 mg de NaHCO_3

Le tout est dissout et jaugé dans 100 ml d'eau

déionisée.

Cette solution d'imprégnation a été calculée par rapport aux concentrations en Na_2CO_3 et NaHCO_3 dans l'éluant pour éviter une différence de conductivité au moment de l'injection de l'échantillon sur la colonne.

L'OSHA dans ID-202 préconise cette façon de faire.

0,6 ml de solution d'imprégnation sont déposés sur le filtre de quartz qui est séché à 50 °C pendant 1 heure en étuve ventilée.

A-5
**Modalités de préparation
des barboteurs préconisés dans la
méthode ID-202 de l'OSHA**

Une solution tampon

1,5 mM Na_2CO_3 / 1,5 mM NaHCO_3
et du KI à 0,02 %

permet de piéger le dioxyde de chlore.

[Dissoudre 0,2 g de KI; 0,159 g de Na_2CO_3 ; 0,126 g de NaHCO_3 dans de l'eau déionisée et jauger à 1 l].

15 ml de cette solution sont prélevés et mis dans le barboteur.

