

Trichlorure d'azote (trichloramines) et autres composés chlorés M-104

Prélèvement : Actif sur cartouche de silice imprégnée ; cassette avec filtres imprégnés

Analyse : potentiométrie α chromatographie ionique avec suppression de détection conductimétrique

Données de validation _____ Validation complète

Numéro de la méthode _____ M-104

Ancien numéro de fiche _____ 007

Substances

Informations générales

Nom
Trichlorure d'azote

Nom	Numéro CAS	Formule Chimique	Masse molaire
Trichlorure d'azote	10025-85-1	NCl_3	120,36

Substance	données de validation
Trichlorure d'azote	Validation_179

Famille de substances

- CHLORAMINES

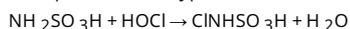
Principe et informations

Cette méthode permet la détermination de façon indépendante du trichlorure d'azote, du chlore et autres dérivés chlorés (résultats exprimés en équivalent chlore Cl_2).

Cette méthode permet de doser les dérivés du chlore (acide hypochloreux, hypochlorite, chloramines...) présents dans l'atmosphère des halls de piscine par exemple ou de tout autre lieu utilisant des composés chlorés pour la désinfection des eaux (agro-alimentaire...). La formation respective des différentes chloramines dépend du pH et du rapport chlore/azote.

Le gel de silice retient les composés chlorés (chlore, acide hypochloreux, monochloramine et dichloramine) avec une efficacité supérieure à 95 %. La réaction est une réaction du type :

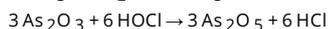
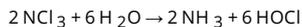
Exemple de l'acide hypochloreux



Les filtres imprégnés collectent la fraction de chloramines la plus volatile (trichlorure d'azote NCl_3) avec une efficacité proche des 100 %.

Le principe est basé sur la décomposition à pH élevé, grâce au carbonate de sodium, du NCl_3 en ammoniac et hypochlorite.

L'hypochlorite formé est ensuite réduit en chlorures par le trioxyde de diarsenic, selon les réactions :



Pour les prélèvements dans les atmosphères de halls de piscines par exemple où le trichlorure d'azote peut représenter 95 % des espèces chlorées présentes, une cassette seule peut être utilisée.

L'utilisation d'une cassette seule permet également la détermination de tous les composés chlorés sans distinction.

Pour déterminer la teneur en chloramines et dérivés chlorés sans distinction, les prélèvements sont effectués uniquement avec une cassette contenant un filtre membrane, placé avant le premier filtre imprégné, en PVC ou PTFE par exemple (pour la pollution particulière) et les trois filtres imprégnés (pour la pollution gazeuse), le dernier servant à objectiver un éventuel claquage.

Précautions particulières :

- Le trioxyde de diarsenic est un composé très toxique par ingestion, inhalation et contact cutané. Toutes précautions devront être prises lors de sa manipulation et son élimination pour limiter l'exposition au plus bas niveau possible.
- La manipulation des supports de collecte** à toutes les étapes, de l'imprégnation à l'extraction, doit être réalisée **avec un maximum de précautions**, avec utilisation de gants, pinces et sous sorbonne, **pour éviter toute pollution**.

Principe de prélèvement et d'analyse

Etat physique _____ Aérosols (mélange de gaz ou vapeurs / particules)

Type de prélèvements _____ Actif

Principe général et mise en œuvre pratique du prélèvement ¹

¹ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-prelevement-principe/metropol-prelevement-principe.pdf>

Nom du dispositif _____ cartouche de silice imprégnée ; cassette avec filtres imprégnés

Technique analytique _____ POTENTIOMETRIE;CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVEC MEMBRANE DE SUPPRESSION

Injecteur _____ PASSEUR AUTOMATIQUE

Détecteur _____ ELECTRODE SPECIFIQUE;CONDUCTIMETRIE

Domaine d'application

Substance	Quantité minimum sur le dispositif	Quantité maximum sur le dispositif	Concentration minimum	Concentration maximum	Volume prélevé
Trichlorure d'azote	13 µg	450 µg	0,03 mg/m ³	1,05 mg/m ³	480 L

Liste des réactifs

- ACETATE DE SODIUM
- ACIDE ACETIQUE
- ACIDE SULFAMIQUE
- CARBONATE DE SODIUM
- EAU
- GLYCEROL
- IODATE DE POTASSIUM
- IODURE DE POTASSIUM
- SOLUTION ETALON 1g/L
- TRIOXYDE DE DIARSENIC

Consignes de sécurité pour les manipulations en laboratoire ²

² <https://www.inrs.fr/media.html?refINRS=ED%20953>

Méthode de prélèvement

Nombre d'éléments (dispositifs) composant le dispositif en série _____ 2

Dispositif de prélèvement

- Type de dispositif _____ ■ CARTOUCHE
- Support ou substrat de collecte _____ ■ GEL DE SILICE IMPREGNE
- Quantité de support dans la plage de mesure (mg) _____ 1000
- Quantité de support dans la plage de garde (mg) _____ 500

Préparation du substrat :

100 g de gel de silice sont lavés à l'eau ultra-pure et séchés à 60°C. Ensuite ils sont mélangés à 200 mL de solution **acide sulfamique** à 25 g/L et séchés à 60°C.

Perte de charge du dispositif au débit de prélèvement __ 2,5 kPa

Commentaires, conseils, consignes :

Les deux plages sont séparées par un fritté 20 µm.



Dispositif de prélèvement

- Type de dispositif _____ ■ CASSETTE 37 mm 4 pièces
- Support ou substrat de collecte _____ ■ 3 FILTRES EN FIBRE DE QUARTZ IMPREGNES

Préparation du substrat :

- Préparation de la solution d'imprégnation :
 - Solubiliser **8 g de carbonate de sodium** dans de l'eau ultrapure. **Ajouter 0,8 g de trioxyde de diarsenic** et passer la solution **1 heure aux ultrasons** puis sous **agitation minimum 24h**. Cette étape permet une meilleure solubilisation de As_2O_3 . La présence d'un léger trouble ou de petites particules non solubilisées peut subsister, le réactif étant en excès. Ajouter **4 mL de glycérol et compléter à 100 mL** avec de l'eau ultra pure.

Cette solution peut être conservée jusqu'à 1 an dans un local exempt de toute pollution.

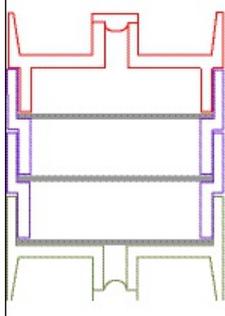
- Imprégnation des filtres :
 - Les filtres sont imprégnés avec 500 µL de solution d'imprégnation.

Le séchage est réalisé sous sorbonne pendant 24 h dans un local exempt de toute pollution. Les cassettes sont ensuite fermées et conservées dans ce local jusqu'à leur utilisation.

Perte de charge du dispositif au débit de prélèvement __ 0,75 kPa

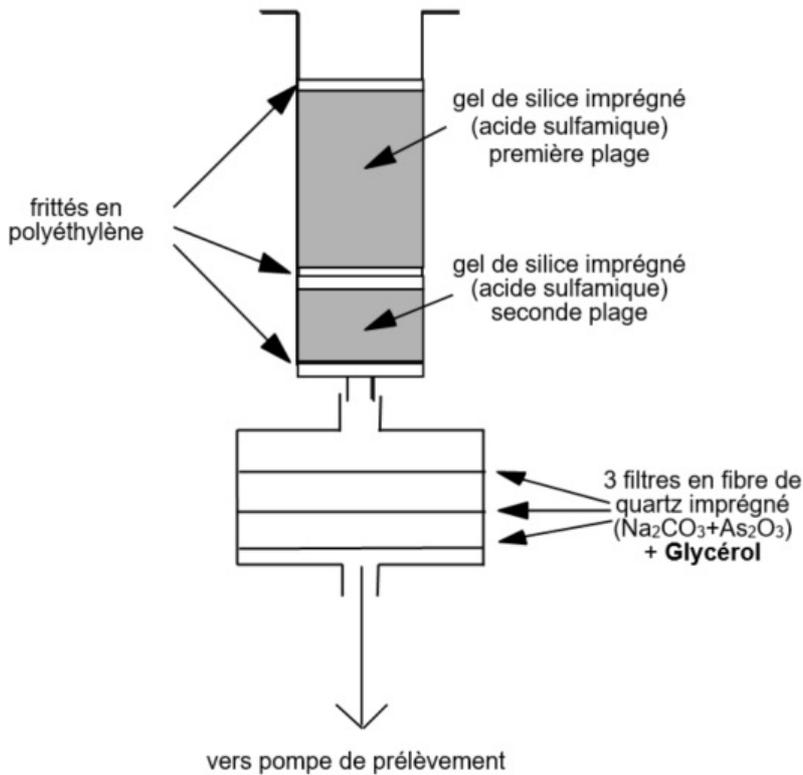
Commentaires, conseils, consignes :

Les 3 filtres imprégnés sont répartis comme suit :



Note : Les 2 premiers filtres imprégnés sont désorbés ensemble. Le troisième filtre est désorbé seul pour objectiver un éventuel claquage (voir essais réalisés en piscine dans les données de validation).

Schéma du dispositif en série



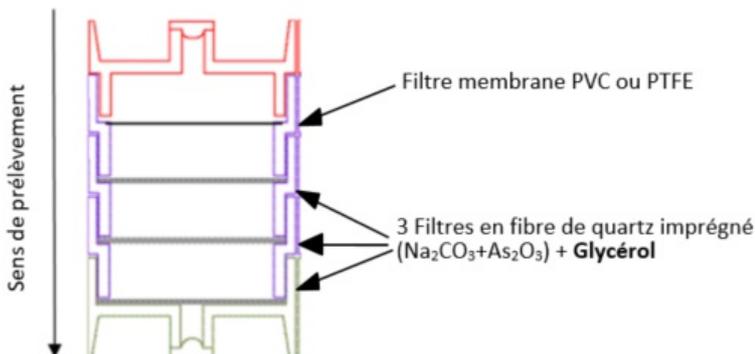
Note : Les 2 premiers filtres imprégnés sont désorbés ensemble. Le troisième filtre est désorbé seul pour objectiver un éventuel claquage.

Perte de charge du dispositif en série : 3,16 kPa

Utilisation de la cassette seule :

La cassette seule peut être utilisée **dans les piscines** par exemple où le **trichlorure d'azote peut représenter 95 %** des espèces chlorés. Pour déterminer la teneur en chloramines et dérivés chlorés sans distinction, les prélèvements sont effectués uniquement avec une cassette contenant un filtre membrane, placé avant le premier filtre imprégné, en PVC ou PTFE par exemple (pour la pollution particulaire) et trois filtres imprégnés (pour la pollution gazeuse).

Les filtres imprégnés sont répartis comme suit :



Notes :

- Les 2 premiers filtres imprégnés sont désorbés ensemble. Le troisième filtre est désorbé seul pour objectiver un éventuel claquage (voir essais réalisés en piscine dans les données de validation).
- La désorption et l'analyse du filtre membrane seront réalisées séparément des filtres imprégnés et uniquement si l'on souhaite doser les composés chlorés sous forme de sels (ce filtre membrane ne retient pas le trichlorure d'azote gazeux), mais ces résultats ne doivent pas être ajoutés aux résultats obtenus pour les filtres imprégnés qui captent les composés gazeux.

Conditions de prélèvement

Débit (L/min) _____ 1

15 minutes (VLEP-CT possible dans ces conditions) _____ oui

Temps de prélèvement maximum _____ 8

Pompe de prélèvement

- Pompe à débit de 0,1 à 3,5 L/min

Conditionnement particulier

Choix conditionnement particulier _____ Désorption immédiate

Description :

Les tubes devront être désorbés le jour du prélèvement. Après les prélèvements, les plages de gel de silice sont désorbées séparément dans 10 mL de solution d'acide sulfamique à 1 g/L.

Si les prélèvements sont effectués dans des piscines, éviter l'utilisation de récipients en verre.

Compléments

- Contrôler régulièrement la pompe pour éviter les problèmes de perte de charge.

Préparation des dispositifs de prélèvement en vue d'une intervention en entreprise³

³<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-intervention-preparation/metropol-intervention-preparation.pdf>

Méthode d'analyse

Principe général de l'analyse en laboratoire⁴

⁴<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-principe/metropol-analyse-principe.pdf>

Préparation de l'analyse

Conditions de conservation testée et validée pour les prélèvements :

- Avant prélèvement :

La durée de conservation des filtres vierges imprégnés est fixée à 6 mois. L'absence d'interfèrent peut être vérifiée en traitant quelques filtres selon la méthode d'analyse habituellement utilisée au laboratoire.

Les tubes de gel de silice imprégné peuvent être conservés également 6 mois (sous réserve de vérification du potentiel oxydant du gel en réalisant une mesure du gel de silice dans l'acide sulfamique par potentiométrie (pollution possible lors du stockage)).

- Après prélèvement :

Les tubes devront être désorbés le jour du prélèvement et analysés dans les 10 jours.

Les cassettes pourront être conservées 30 jours sans perte de polluant.

Séparation des dispositifs _____ oui

Séparation des plages _____ oui

Nombre d'étapes de préparation _____ 2

Commentaires sur les étapes :

La première étape décrit le traitement des tubes. Les solutions seront dosées par potentiométrie.

La deuxième étape décrit le traitement des cassettes. Les solutions d'extraction seront dosées par chromatographie ionique.

Conditions de conservation testée et validée pour les échantillons préparés :

Les solutions de désorption des cassettes se conservent à température ambiante pendant 30 jours.

2 étapes de préparation :

Étape de préparation n° 1

Technique analytique _____ ■ POTENTIOMETRIE
 Détecteur _____ ■ ELECTRODE SPECIFIQUE

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

Analyse par potentiométrie

Les réactions mises en jeu en milieu acide et en présence d'iodure de potassium sont les suivantes :

$\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{I}_2 + 6\text{OH}^-$	(1) pour les étalons
$\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$	(2) pour les tubes désorbés

(1) : n moles de IO_3^- + 5n moles de I^- (provenant du KI) libèrent 3n moles de I_2 .

(2) : l'iode réagit complètement avec le chlore pour former de l'iode, n moles de Cl_2 donnent n moles de I_2 .

La méthode consiste à mesurer l'iode libéré par potentiométrie à l'électrode spécifique chlore résiduel.

D'après (1) et (2), n moles Cl_2 (présentes dans les solutions désorbées) équivalent à (n/3) moles IO_3^- (étalons), comme :

masse molaire $M(\text{Cl}_2) = 71 \text{ g/mol}$,

masse molaire $M(\text{KIO}_3) = 214 \text{ g/mol}$,

Une quantité m (exprimée en mg/L) de KIO_3 donne la même réponse potentiométrique que la même quantité m (en mg/L) de Cl_2 . L'étalonnage effectué à l'aide de KIO_3 permet donc d'établir une courbe d'étalonnage directement exprimée en Cl_2 .

Condition analytique n° 2

Les conditions analytiques utilisées lors du développement de la méthode sont fournies avec les données de validation.

Technique analytique _____ ■ CHROMATOGRAPHIE IONIQUE AVEC MEMBRANE DE SUPPRESSION
 Injecteur _____ ■ PASSEUR AUTOMATIQUE
 Colonne _____ ■ COLONNE A SUPPRESSION
 ■ ECHANGEUSE D'IONS
 Détecteur _____ ■ CONDUCTIMETRIE

Commentaires, conseils ou conditions particulières :

Autres méthodes utilisables pour le dosage des solutions de désorption des filtres :

Chromatographie ionique sans suppression, détection conductimétrique ou électrophorèse capillaire (**Voir les méthodes d'analyse des Anions minéraux**).

Etalonnage et expression des résultats

La méthode d'étalonnage indiquée est celle utilisée lors du développement. Elle n'a cependant pas de caractère obligatoire

Méthodes d'étalonnage pour la quantification des polluants⁵

⁵ <https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-analyse-et-alonnage/metropol-analyse-et-alonnage.pdf>

Principe d'étalonnage _____ externe
 Solvant de l'étalon _____ ■ Même solvant que celui des échantillons

Commentaires :

Tubes de gel de silice par potentiométrie :

L'étalonnage effectué à l'aide de KIO_3 permet d'établir une courbe d'étalonnage directement exprimée en Cl_2 .

- Préparer une solution-mère à 1 g/L de KIO_3 dans l'acide sulfamique (soit 0,1 g de KIO_3 dans 100 mL d'acide sulfamique à 1 g/L). Les solutions étalon de KIO_3 doivent être préparées le jour de l'analyse.
- Préparer une solution à 100 mg/L de KIO_3 par dilution de cette solution-mère au 1/10 (10 mL/100 mL d'eau).
- Préparer une gamme d'étalonnage (par exemple de 1 à 20 mg/L en KIO_3) par dilutions de la solution à 100 mg/L (par exemple 0,1- 0,5- 1- 1,5 et 2 mL dans 10 mL d'acide sulfamique (1 g/L)).
- Ajouter dans chacun des étalons une mesure de gel de silice imprégné, équivalent à la quantité dans un tube, puis 0,1 mL de KI (0,5 M), agiter et, 2 minutes plus tard, 1 mL de solution tampon pH 4,5.
- Effectuer les mesures potentiométriques dans les 30 minutes suivant l'ajout du tampon.

Filtres imprégnés par chromatographie :

Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu en milieu alcalin sur les filtres imprégnés (décrite dans le principe) montre que la méthode consiste en final à doser les chlorures.

Une gamme d'étalons est préparée, dans la même matrice, par dilution dans de l'eau, de la solution étalon de chlorure à 1 g/L.

Calcul de la quantité de substance sur le dispositif :

Cas des tubes de gel de silice : potentiométrie

- La concentration C exprimée en équivalent-chlore sera :
 - soit calculée à partir de la formule donnée sur le manuel d'instructions fourni avec les électrodes utilisées,
 - soit déterminée sur une courbe d'étalonnage $E = f(\log C)$ établie à l'aide des solutions étalon.
- La concentration, dans l'atmosphère, en **composés dérivés du chlore (autres que NCl_3)** est donnée par :

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = (C_{\text{Cl}_2} - C_b) \times \frac{V}{v}$$

avec :

C_{Cl_2} (mg/L)	concentration de l'échantillon en équivalent-chlore
C_b (mg/L)	concentration moyenne des blancs de laboratoire en équivalent-chlore
V (L)	volume d'air prélevé
v (mL)	volume de reprise des échantillons

Cas des filtres : analyse chromatographique

- La concentration des échantillons est déterminée sur la courbe d'étalonnage.
- La concentration du polluant dans l'atmosphère, exprimée en **NCl_3** , est donnée par :

$$C(\text{mg}/\text{m}^3) = (C_{\text{Cl}^-} - C_b) \times \frac{v}{V} \times \frac{1}{3} \times \frac{\text{PM}_P}{\text{PM}_I}$$

avec :

C_{Cl^-} (mg/L)	concentration de l'ion Cl^- dans l'échantillon
C_b (mg/L)	concentration moyenne de l'ion Cl^- dans les blancs de laboratoire
v (mL)	volume de reprise des échantillons
PM_P (g/mol)	masse molaire du polluant, ici trichlorure d'azote (120,5 g/mol)
PM_I (g/mol)	masse molaire de l'ion, ici Cl^- (35,5 g/mol)
V (L)	volume d'air prélevé
1/3	rapport entre le nombre de moles Cl^- dosées et le nombre de moles NCl_3 effectivement présentes sur les filtres

Calcul de la concentration atmosphérique⁶

⁶<https://www.inrs.fr/dms/inrs/PDF/metropol-resultat-calcul-concentration/metropol-resultat-calcul-concentration.pdf>

Contacts

metropol@inrs.fr

Bibliographie

- [1] Chlorine in Workplace Atmospheres. Method ID-101, in OSHA Analytical Methods Manual, 1981, 23 p.
- [2] BARBEE S.J., THACKARA J.W. and RINEHART W.E. - Acute inhalation toxicology of nitrogen trichloride. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* 44, 1983, pp. 145-146.
- [3] GAGNAIRE F., AZIM S., BONNET P., HECHT G. and HERY M. - Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. *Appl. Toxicol.* 14, 1994, pp. 405-409.
- [4] HAILIN G.E., WALLACE G.G. and O'HALLORAN R.A.J. - Determination of trace amounts of chloramines by liquid chromatographic separation and amperometric detection. *Analyt. Chim. Acta.* 237, 1990, pp. 149-153.
- [5] HERY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., REBUFFAUD J. - Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. *Ann. Occup. Hyg.* 39, 1995, pp. 427-439.
- [6] Henry's law constants for flashoff. HOLZWARTH G., BALMER R.G. and SONY L. - The fate of chlorine and chloramines in cooling towers. *Water Res.* 18, 1984, pp.1421-1427.
- [7] MASSIN N., BOHADANA A., WILD P., HERY M., TOAMAIN J.P. and HUBERT G. - Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine*, 55, 1998, pp. 258-263.
- [8] SANDERSON W.T., WEBER A. and ECHT A. - Case reports : epidemic eye and upper respiratory irritation in poultry processing plants. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 10, 1995, pp. 43-49.
- [9] HERY M., HECHT G., GERBER J.M. et coll. - Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine. *Cahiers de notes documentaires*, 1994, 156, ND 1963, pp. 285-292.
- [10] HERY M., GERBER J.M., HECHT G., SUBRA I., POSSOZ C., AUBERT S., DIEUDONNE M., ANDRE J.C. - Exposure to chloramines in a green salad processing plant. *Annals of Occupational Hygiene*, vol. 42, 1998, n° 7, pp. 437-451.
- [11] GERARDIN F., SUBRA I. - Mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse du trichlorure d'azote en phase gazeuse. *Cahiers de notes documentaires*, 2004, 194, ND 2205-194-04, pp 39-50.

Historique

Version	Date	Modification(s) faisant l'objet de la nouvelle version	Paragraphes concernés
007	Jusqu'au 25/01/2006	Création + mises à jour	
007/V01	25/01/2006	Nouvelle présentation La procédure décrite ne comprend plus un mouillage des filtres par du glycérol Désorption dans 5 à 20 mL d'eau Ajout d'un historique en fin de fiche	Réactifs Préparation des dispositifs de prélèvement Désorption des filtres imprégnés
007/V01.01	17/10/ 2007	Référence bibliographique [3] Montage simplifié pour les prélèvements en hall de piscine. Conditions d'analyse (réactions mises en jeu) Référence bibliographique [9]	Substances mesurables Principe Analyse des filtres imprégnés Annexe 2
007/V01.02	2013	Principe de prélèvement (équations chimiques) Modification des schémas Révision de la terminologie	Principe Annexe 1 Toute la fiche
M-104/V01	Novembre 2015	Mise en ligne Prélèvement sur cassette + tube Analyse par potentiométrie + chromatographie ionique ou électrophorèse capillaire	
M-104/V01	Juillet 2017	Notation M-178 erronée corrigée par M-104	Historique
M-104/V01	Novembre 2017	Correction porosité membrane PVC	Principe et informations, Méthode de prélèvement
M-104/V01.01	Juillet 2019	Modification éditoriale sans impact sur le contenu de la méthode	
M-104/V02	Mars 2021	Modification imprégnation des filtres avec ajout de glycérol Ajout des données de validation pour le trichlorure d'azote sur cassette	Dispositif de prélèvement Données de validation
M-104/V02	Octobre 2021	Ajout précision pour l'utilisation de la cassette seule Ajout du tableau de calcul d'incertitude	Dispositif de prélèvement Données de validation
M-104/V03	Septembre 2023	Ajout d'un troisième filtre imprégné dans la cassette Modification de l'extraction des filtres imprégnés Ajout de données complémentaires dans les données de validations	Dispositif de prélèvement Préparation de l'analyse Données de validation