

Données de validation

Numéro de fiche	Titre
METROPOL_104	Trichlorure d'azote (trichloramines) et autres composés chlorés M-104

Données de validation principales

Généralités

De nouveaux essais de validation ont été réalisés entre 2020 et 2023 pour le trichlorure d'azote uniquement.

Quelques anciennes données de validation pour les autres composés chlorés sont indiquées dans les données de validation 2.

Le domaine de validation est défini en suivant les recommandations de l'ANSES à savoir, valeur limite recommandée de 0,3 mg/m³ pour NCl₃.

Substance _____ Trichlorure d'azote

Choix du domaine de validation :

Le domaine de validation a été choisi en fonction des valeurs en vigueur à la date des essais, mais peuvent être différentes aujourd'hui. Afin de connaître les valeurs actuelles, se reporter à la **liste des VLEP** ¹

¹ <https://www.inrs.fr/publications/bdd/vlep.html>

■ Cette méthode permet la détermination de façon indépendante du chlore, du trichlorure d'azote et des autres dérivés chlorés (résultats exprimés en équivalent chlore Cl₂ : n°CAS :782-50-5, VLCT : 3 mg/m³, TLV-TWA :1,5 mg/m³).

■ Des essais d'irritation réalisés en expérimentation animale (souris) ont permis de déterminer des "valeurs limites de confort" pour le trichlorure d'azote (réf. : Gagnaire F., Azim S., Bonnet P., Hecht G. and Héry M. - Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride). Appl. Toxicol. 14, 1994, pp. 405-409) :

- valeur limite à court terme (équivalent à VLCT) : 1,5 mg/m³,

- valeur limite à long terme (équivalent à VLEP-8H) : 0,5 mg/m³.

Ces valeurs sont exprimées en trichlorure d'azote (n° CAS :10025-85-1).

L'ANSES recommande de ne pas dépasser 0,3 mg/m³ pour le trichlorure d'azote.

La méthode a été revalidée pour NCl₃ seul généré en laboratoire et validée sur le terrain majoritairement en piscine.

Les essais en laboratoire ont été réalisés avec des cassettes contenant 2 filtres imprégnés. La validation de la méthode a été complétée avec des essais sur le terrain (majoritairement en piscine) avec une comparaison des cassettes avec 2 ou 3 filtres imprégnés. La configuration avec 3 filtres imprégnés a été retenue et les résultats sont détaillés dans cette fiche.

Quelques anciennes données de validation pour les autres composés chlorés sont indiquées dans les données de validation 2.

Dispositif de prélèvement :

Les prélèvements sont réalisés sur le dispositif complet comprenant une cartouche de gel de silice imprégné d'acide sulfamique et une cassette 37 mm contenant 3 filtres imprégnés comme décrit dans la méthode.

Rappel imprégnation des filtres :

■ 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 24 h**. Cette étape permet une meilleure solubilisation de As₂O₃ . Le réactif étant en excès la présence d'un léger trouble ou de petites particules non solubilisées peut subsister. Ajouter **4 mL de glycérol et compléter à 100 mL** avec de l'eau ultra pure.

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.

Cette solution d'imprégnation peut être conservée plusieurs mois dans un local exempt de toute pollution. Des essais de prélèvement sur site n'ont montré aucune différence significative pour une solution préparée 24 h avant utilisation et une solution conservée à l'abri de toute pollution pendant environ 1 an (voir informations complémentaires).

Lors des essais de génération une cartouche avec seulement une plage de gel de silice imprégné d'acide sulfamique est placée juste avant la cassette pour s'assurer que seul le NCl₃ est prélevé sur les filtres imprégnés. Ces cartouches ne sont pas analysées.

Sauf précision, tous les résultats sont donnés pour les supports imprégnés avec glycérol.

Ces essais ont permis de mettre en évidence l'importance du glycérol dans l'imprégnation des filtres (voir informations complémentaires)

Débit prélèvement _____ 1 L/min

Conditions analytiques

1 injecteur :

PASSEUR AUTOMATIQUE

Programme de température _____ non

Commentaires :

Volume injecté à adapter selon la colonne utilisée

2 colonnes :

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ Résine échangeuse d'anions

Longueur _____ 50 mm

Diamètre _____ 4 mm

Commentaires :

Précolonne IonPac®

Température d'utilisation _____ 30 °C

Programme de température _____ oui

Colonne _____ ■ ECHANGEUSE D'IONS

Nature phase _____ ■ Résine échangeuse d'anions

Longueur _____ 250 mm

Diamètre _____ 50 mm

Commentaires :

Colonne IonPac®

Température d'utilisation _____ 30 °C

Programme de température _____ oui

1 détecteur :

CONDUCTIMETRIE

Température _____ 35 °C

Ion de dosage _____ Chlorure

Phase mobile	Présence d'un tampon	Commentaires / Débit
HYDROXYDE DE POTASSIUM	non	générateur d'éluant. mode gradient / débit 1mL/min

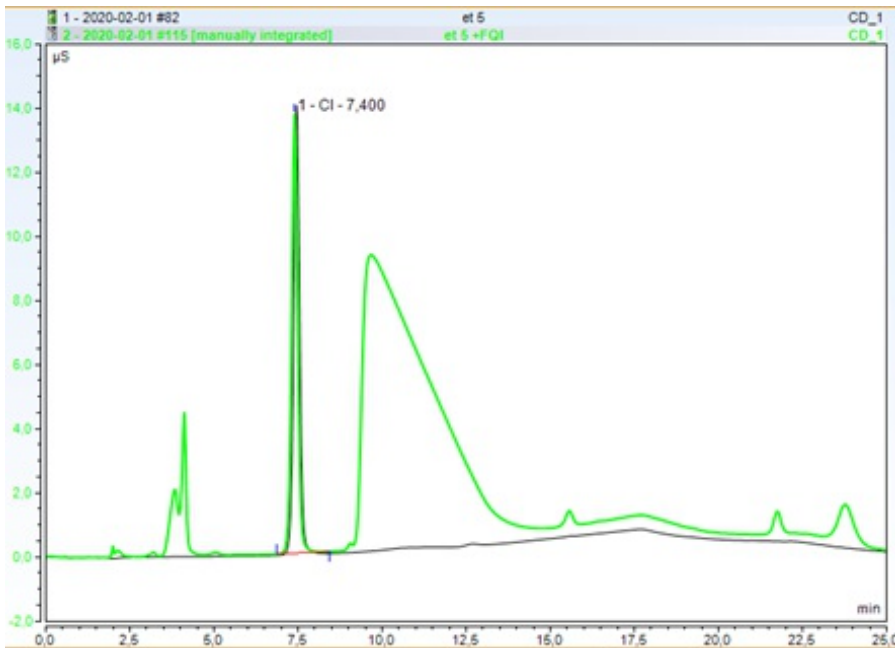
Recommandations particulières :

Exemples de conditions d'analyse

ICS3000 :

- ICS-3000 avec générateur d'éluant KOH, mode gradient de 25 à 60 mM de KOH.
- Précolonne AG15 (4 x 50 mm), colonne AS15 (4 x 250 mm)
- Suppresseur ADRS600 4mm
- Débit 1,2 mL/min 30°C - Volume d'injection 60 µL – Temps d'analyse 25 min.

- Chromatogramme étalon 5mg/L dans l'eau (noir) et dans FQi (vert)

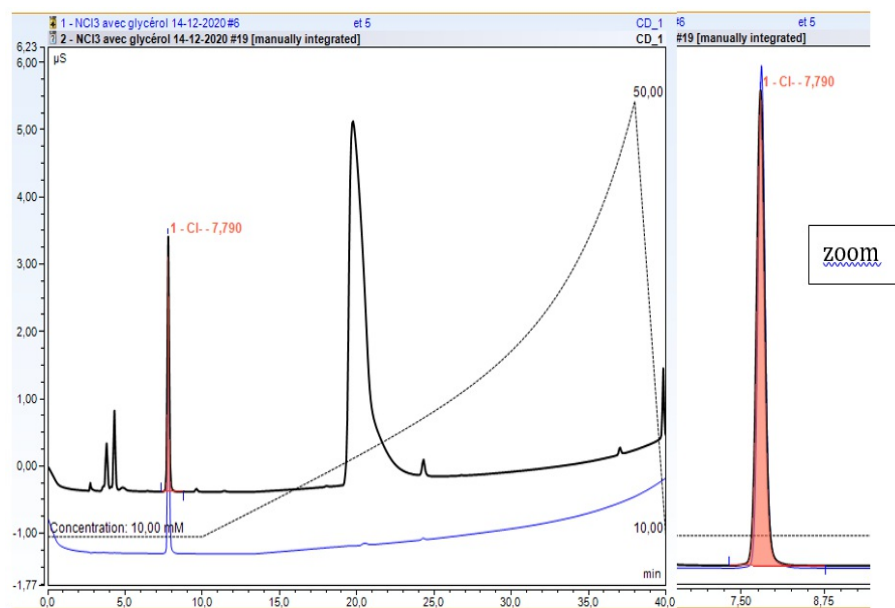


ICS6000 : (conditions retenues pour la validation)

- ICS-6000 avec générateur d'éluant de KOH, mode gradient :

No	Time	Concentration [mM]	Curve
1	0,000		Run
2	0,000	10,00	5
3	10,000	10,00	5
4	38,000	50,00	7
5	40,000	10,00	5
6	New Row		
7	40,000		Stop Run

- Précolonne AG11-HC-4 µm (4 x 50 mm), colonne AS11HC-4µm (4 x 250 mm)
- Suppresseur ADRS600 4 mm
- Débit 1 mL/min 30°C - Volume d'injection 10 ou 15 µL - Temps d'analyse 40 min.
- Chromatogramme étalon 5 mg/L dans l'eau (bleu) et dans FQi (noir)



Les 2 systèmes ont été comparés. (info complémentaires)

Mesure de la perte de charge

Méthode appliquée :

Des essais ont été réalisés pour déterminer la perte de charge du système tube + cassette à un débit de prélèvement de 1 L/min sur 10 dispositifs de collecte (tube+cassette).

n° dispositif	perte de charge (en pouces d'eau)	perte de charge (en kPa)
15	13	3,25
16	12	3
17	13	3,25
18	12	3
19	13	3,25
20	13,5	3,375
23	12,5	3,125
24	12,5	3,125
25	12	3
26	13	3,25

La perte de charge pour un tube seul et une cassette seule a été mesurée, le tube affiche 2,5 kPa et la cassette 0,75 kPa

Débit 1 _____ 1 L/min

Perte de charge _____ 3,16 KPa

Validation Méthode Analytique

Description de la méthode :

Cette validation est réalisée en utilisant le banc de génération (Figure 1) :

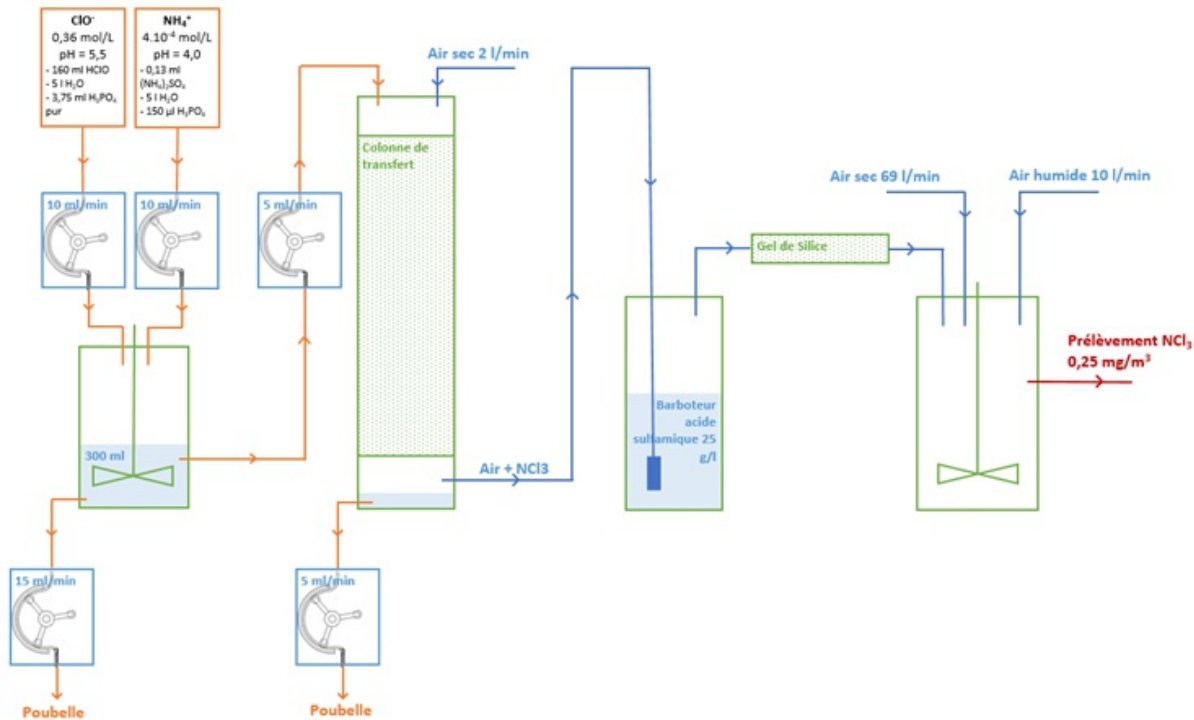
Banc de génération de NCl₃

Figure 1. Banc de génération

Principe :

La synthèse de la trichloramine est d'abord réalisée en solution. Un réacteur ouvert, agité en continu, est alimenté en continu par une solution d'acide hypochloreux/hypochlorite de sodium (ClO⁻) et par une solution de sulfate d'ammonium (NH₄⁺). Des études de cinétique ont permis de fixer les paramètres pour générer principalement du NCl₃ (concentration des réactifs, pH, volume réactionnel, temps de séjour dans le réacteur...).

L'extraction du trichlorure d'azote sous forme gazeuse est menée à l'aide d'une colonne de transfert. La solution homogène du réacteur est envoyée dans la colonne de transfert balayée par de l'air sec. L'air enrichi en NCl₃ passe au travers un barboteur contenant une solution d'acide sulfamique à 25 g/L qui permet de capter les éventuels autres composés chlorés. Le trichlorure d'azote gazeux est mélangé dans un réacteur avec de l'air sec et de l'air humide pour maîtriser le taux d'humidité. Le mélange est envoyé dans un tunnel en verre muni de différents piquages pour réaliser des prélèvements. Les conditions initiales de génération donnaient un taux d'humidité de 13 % avec un débit d'air sec à 69 L/min + 10 L/min d'air humide. Les environnements de travail générant du trichlorure d'azote sont en général très humides, ces conditions seront donc modifiées selon les besoins pour passer à 80 % d'humidité avec un débit d'air sec de 16 L/min et un débit d'air humide de 63 L/min.

Les concentrations attendues en NCl₃ sont indicatives, le bilan de matière n'ayant pas été réalisé. Lors des générations, les valeurs sont confirmées en utilisant un barboteur contenant 10 mL d'eau et 0,5 mL de solution d'imprégnation (reconstitution de la matrice sans le filtre).

Lors des essais de génération une cartouche avec seulement une plage de gel de silice imprégné d'acide sulfamique est placée juste avant la cassette pour s'assurer que seul le NCl₃ est prélevé sur les filtres imprégnés. Une cartouche est placée également juste avant les barboteurs pour être dans les mêmes conditions que les cassettes. Ces cartouches ne sont pas analysées.



Pour confirmer les concentrations générées, une analyse rapide est réalisée par spectrophotométrie. Une comparaison des résultats chromato/spectro a été réalisée (voir données de validation de la Méthode M-453).

Répétabilité :

Ces essais sont réalisés par injection de solution étalon à 0,5 mg/L dans l'eau.

	Concentration en Cl ⁻ (mg/L)
et 0,5	0,5572
et 0,5	0,5511
et 0,5	0,5469
et 0,5	0,5337
et 0,5	0,527
et 0,5	0,5166
et 0,5	0,5257
moyenne	0,5368
écart-type	0,0150
CV	2,8
Rendement	107 %

En dessous de 0,5 mg/L, les résultats sont moins répétables (rendement entre 100 et 130 % pour répétabilité à 0,25 mg/L).

Répétabilité _____ < 3%

Limite de détection (LD) :

La limite de détection instrumentale est estimée par le calcul pour le système ICS6000.

LD selon Dionex par rapport à et 0,5 dans H ₂ O : (BF/H)*3*Cpt bas	
0,0013	mg/L
0,0133	µg/support

Limite de détection (LD) _____ 0,013 µg sur le dispositif

Limite de quantification (LQa) :

Les limites de détection et de quantification de la méthode sont estimées par le calcul avec l'analyse de 10 blancs de laboratoire avec glycérol.

LDa calculée sur 10 FQI (Blcs) (= 3 x écart-type)	LQa calculée sur 10 FQI (Blcs) (= 10 x écart-type)		
0,0195	0,065	mg/L en Cl ⁻	
0,1946	0,649	µg de Cl ⁻ /support	
0,0147	0,049	mg/m ³ de NCl ₃	15L
0,0005	0,002	mg/m ³ de NCl ₃	480L

Vérification de la limite de quantification de la méthode par dopage avec une solution de chlorure.

n	Concentration attendue en Chlorure (solution de dopage)	Quantité déposée	Moyenne des concentrations trouvées en chlorure	Quantité retrouvée	Taux de récupération moyen	Ecart-type	CV
	mg/L	µg	mg/L	µg	(%)	(%)	(%)
6	0,418	4,18	0,423	4,23	101,3 %	1,8 %	1,8 %

n	Concentration attendue en Chlorure (solution de dopage)	Quantité déposée	Moyenne des concentrations trouvées en chlorure	Quantité retrouvée	Taux de récupération moyen	Ecart- type	CV
	mg/L	µg	mg/L	µg	(%)	(%)	(%)
6	0,159	1,59	0,207	2,07	129,9 %	14,6 %	11,2 %

Conclusion :

De nombreux essais ont montré que la matrice FQi ne permettait pas de descendre aussi bas que déterminé par le calcul. En dessous de 0,4 mg/L, les taux de récupération et les coefficients de variation deviennent trop importants pour avoir des valeurs fiables (CV > 10 % pour dopage 2 µg/support).

Aucune influence du glycérol sur les blancs de laboratoire n'a été constatée (voir informations complémentaires)

Limite de quantification (LQa) _____ 4,2 µg sur le dispositif

Stratégie d'extraction et désorption pour les mélanges :

Rappel : La synthèse de la trichloramine étant réalisée par mélange de ClO⁻ et NH₄⁺ dans un réacteur fermé, d'autres chlorures peuvent se former. Ceux-ci sont piégés par un barboteur contenant une solution d'acide sulfamique suivi d'une cartouche de gel de silice imprégné d'acide sulfamique avant d'arriver dans la cellule de prélèvement (Figure 1 banc de génération).

Des essais ont été réalisés pour voir l'influence de la présence d'une cartouche de gel de silice imprégné d'acide sulfamique juste avant la cassette ou d'un filtre téflon (lors de l'utilisation de la cassette seule) sur la récupération du NCl₃.

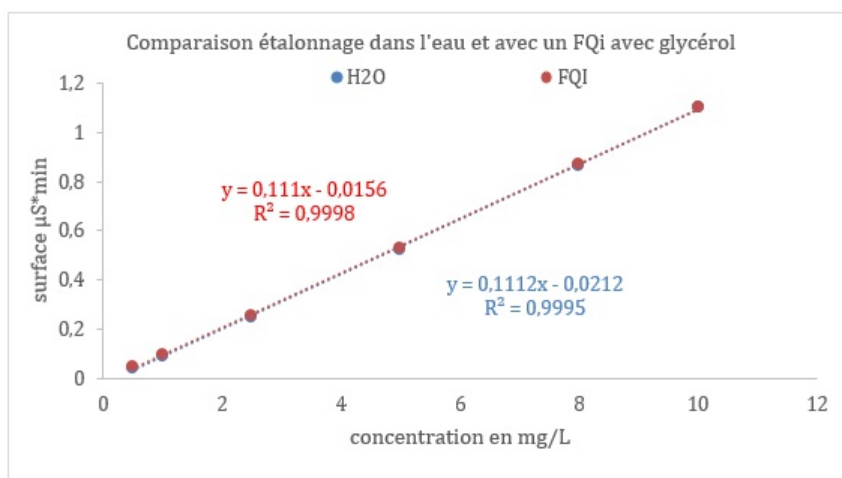
	n	% HR	Concentration générée NCl ₃ (mg/m ³)	Comparaison par rapport à FQi seul (%)
Cassette avec 2FQi	2	13	0,277	
Cassette avec 2FQi + Téflon	2	13	0,266	96,0 %
Cassette avec 2FQi + tube	2	13	0,268	96,7 %
Cassette avec 2FQi	2	80	0,701	
Cassette avec 2FQi + Téflon	2	80	0,682	97,3 %
Cassette avec 2FQi + tube	2	80	0,646	92,1 %

Conclusion :

Le rendement de récupération le plus bas, de 92 %, est trouvé pour le taux d'humidité de 80 %, pour la configuration avec tube de gel de silice par rapport à la cassette seule, ce qui reste acceptable avec seulement 2 prélèvements pour chaque configuration.

Réponse analytique - linéarité :

Comparaison réalisée sur ICS 6000 - Volume d'injection 10 µL



Conclusion :

Pas d'effet de matrice constaté si l'intégration est réalisée en surface (essais réalisés sur ICS3000 et ICS6000 selon les conditions décrites précédemment).

Ces effets devront être vérifiés si un étalonnage en hauteur est réalisé, selon l'appareillage utilisé.

Taux de récupération

Ces essais sont réalisés par génération de NCl_3 avec un taux d'humidité de 80 %. Le système de génération ne permet pas de générer de grande série d'échantillons, ni de déterminer la quantité exacte de NCl_3 générée.

Les prélèvements sont réalisés avec des cassettes contenant 2 filtres imprégnés. Un barboteur contenant 10 mL d'eau + 0,5 mL de solution d'imprégnation est utilisé pour avoir une valeur de référence (appelée quantité collectée). Le barboteur comme les cassettes sont précédés d'une cartouche contenant du gel de silice imprégné d'acide sulfamique pour être dans les mêmes conditions de prélèvement et s'assurer de ne prélever que NCl_3 .

Tous les résultats ci-dessous sont donnés en NCl_3 .

Pour optimiser les taux de récupération, il est préférable de prendre en compte les 2 filtres pour l'évaluation de la concentration atmosphérique, même si le taux de récupération sur le second filtre reste inférieur à 5 %.

	essai 1	essai 2	essai 3
Nb de supports	3	3	3
Quantité collectée (μg)	25,3	346,7	529,3
Conc air correspondante (mg/m^3)	0,05	0,72	1,1
Volume d'air prélevé correspondant (L)	480	480	480
KT Moyen (%)	92,2	93,8	93,6
Ecart type	0,003	0,03	0,034
Coefficient de variation (%)	0,3	3,2	3,6

Efficacité de piégeage

Ces essais sont réalisés par génération de NCl_3 avec un taux d'humidité de 80 %.

Le banc de génération utilisé permettant de générer simultanément 12 échantillons, des prélèvements à 1 L/min pendant 4 h, 6 h et 8 h sont réalisés (3 pour chaque temps) pour évaluer l'efficacité de piégeage du NCl_3 sur le dispositif de prélèvement. Trois barboteurs contenant 10 mL d'eau + 0,5 mL de solution d'imprégnation servent de référence. Un barboteur pour chaque temps de prélèvement. Les solutions récupérées dans les barboteurs sont rejaugées à 10 mL, l'évaporation durant le prélèvement étant importante.

Concentration moyenne générée NCl_3 (3 barboteurs)	0,499	mg/m^3
écart-type	0,028	
CV %	5,6 %	
Concentration moyenne générée NCl_3 (9 cassettes)	0,508	mg/m^3
écart-type	0,018	
CV %	3,5 %	

	Rendement (ref barboteur) %	
	filtre amont	filtre aval
Prélèvement 4h	96,5 %	3,8 %
Prélèvement 6h	103,1 %	4,0 %
Prélèvement 8h	94,7 %	3,9 %

Conclusion :

Avec une efficacité de collecte proche de 100 % pendant 8 h et pas de migration du premier filtre sur le second, le dispositif de collecte est bien adapté pour retenir NCl_3 .

Le système de génération ne permettant pas de générer une concentration théorique précise, des essais complémentaires de claquage sont réalisés pour confirmer ces premiers résultats.

Essai de claquage

Essai de claquage :

- Essais réalisés en laboratoire :

Ces essais sont réalisés par génération comme décrit précédemment, avec un taux d'humidité relative de 80 %.

	C (mg/L de Cl ⁻)	Vol.desorb. (mL)	C-blc (mg/L de Cl ⁻)	Q (µg de Cl ⁻)	Vol.prélèv. (L)	C (mg/m ³ de NCl ₃)	F1 ou F2/Total Vérif. claquage
Filtre 1.1	42,360	10	42,217	422,167	480	0,995	96,0 %
Filtre 1.2	1,915	10	1,771	17,714		0,042	4,0 %
somme filtres cassette 1				439,880		1,037	
Filtre 2.1	40,747	10	40,603	406,032	480	0,957	96,1 %
Filtre 2.2	1,790	10	1,646	16,464		0,039	3,9 %
somme filtres cassette 2				422,495		0,996	
Filtre 3.1	43,826	10	43,683	436,827	480	1,030	96,2 %
Filtre 3.2	1,867	10	1,724	17,237		0,041	3,8 %
somme filtres cassette 3				454,063		1,070	

moyenne Filtre amont (Total/F1)	moyenne Filtre aval (Total/F2)
96,1 %	3,9 %

Conclusion :

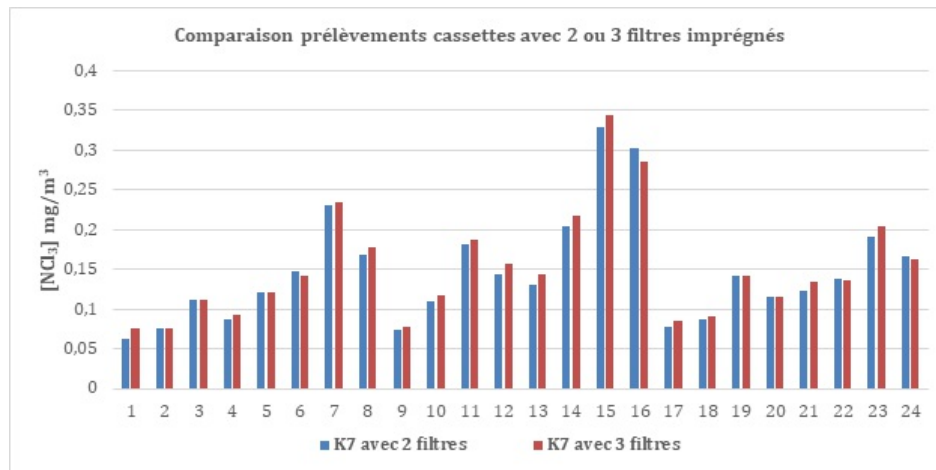
On retrouve moins de 5 % sur le second filtre donc il n'y a pas de claquage du support jusqu'à 1 mg/m³ pour 8 h de prélèvement à 1 L/min. Le filtre de prélèvement peut retenir au moins 420 µg de Cl⁻ soit 477 µg de NCl₃.

- Essais de comparaison sur le terrain :

Les prélèvements ont été réalisés dans une piscine en plaçant, à chaque point de prélèvement, une cassette avec 2 filtres imprégnés et une cassette avec 3 filtres imprégnés toutes précédées d'un tube de gel de silice qui n'a pas été analysé.

Les prélèvements ont été réalisés à 1 L/min avec des volumes prélevés de 80 à 300 L.

Les concentrations totales trouvées pour chaque cassette sont comparées pour chaque point de prélèvement.



	débit prélev (L/min)		nb cassettes prélevées	nb filtres/cassette	claquage (moyenne)	nb filtre >5 %	nb filtre >10 %	Claquage maxi
1	33	2	5,5 %	18	1	10,8 %		
1	43	3	3,9 %	3	0	8,5 %		

Conclusion :

Les résultats obtenus sont similaires quelle que soit la configuration retenue. Les cassettes avec 3 filtres imprégnés montrent rarement de claquage à 5 % et aucun à 10 %.

La configuration avec 3 filtres imprégnés sera donc retenue pour mettre en évidence un éventuel claquage.

Prélèvement _____ 480 L

Capacité de piégeage _____ 477 µg

Conservation après prélèvement**Méthode appliquée / conditions de prélèvement :**

3 générations à deux concentrations différentes ont été réalisées comme suit :

10 échantillons par génération sont prélevés avec 9 cassettes contenant 2 filtres imprégnés + un barboteur qui servira de référence. 3 serviront pour J0, 3 pour J+15 et 3 pour J+30.

Les prélèvements sont réalisés à 1 L/min avec un taux d'humidité de 80 %.

Les quantités et concentrations ci dessous sont données en NCI 3.

La **conservation des solutions de désorption** a également été réalisée. Les 2 tableaux ci dessous résumant les résultats obtenus à J+15 et J+30

Conservation des solutions de désorption à J+15

Quantité collectée (µg)	25,3	346,7
Kc moyen (%)	96,9	102,0
CV (%)	2,0	2,7

Conservation des solutions de désorption à J+30

Quantité collectée (µg)	25,3	346,7
Kc moyen (%)	106,6	104,7
CV (%)	6,0	1,7

Les tableaux suivant résumant les essais de conservation sur support de collecte :

q1

Niveau de charge 1 (q1) _____ 25,3 µg

Conc air _____ 0,05 mg/m³

pour _____ 480 L prélevés

q2

Niveau de charge 2 (q2) _____ 346,7 µg

Conc air _____ 0,72 mg/m³

pour _____ 480 L prélevés

Temps de conservation

Temps 1 _____ 15 jours à 20 °C

Temps 2 _____ 30 jours à 20 °C

Taux de récupération T1	q1	q2
Quantité collectée (µg)	25,3	346,7
Kc1(%)	99	98,1
Kc2(%)	99,4	97,5
Kc3(%)	99,3	98,4
Kc Moyen(%)	99,2	98
Coefficient de variation (%)	0,2	0,5

Taux de récupération T2	q1	q2
Quantité collectée (µg)	25,3	346,7
Kc1(%)	98,4	99,8
Kc2(%)	98,8	100,2
Kc3(%)	95,5	99,8
Kc Moyen(%)	97,6	99,9
Coefficient de variation (%)	1,9	0,2

Calcul d'incertitude

La valeur retenue pour les essais est la valeur recommandée par l'ANSES soit 0.3 mg/m³ en NCl₃

Ce tableau résume les performances de la méthode par rapport aux exigences des normes NF EN 482+A1 :2016 et NF EN 1076:2010 pour le prélèvement et l'analyse.

Paramètre	Objectif	VLEP-8h 0,3 mg/m ³
Non ambiguïté	1 seule concentration	
Sélectivité	Interférences	Non étudié
Temps de pondération	durée de prélèvement ≤ tps de référence VLEP	480 min à 1 L/min
Etendue de mesurage	0.1-2 VLEP-8h	0,17-3,6 VLEP-8h
Conditions environnementales	T, HR, P (T,P non étudié)	Influence de HR étudiée
Dispositif de prélèvement		cassette avec FQi 1 L/min
Perte de charge (ΔP)	ΔP ≤ 10kPa (type A)	0,75 (3,6 kPa tube + cassette)
Identification échantillons		
Marquage des dispositifs		
Instructions d'utilisation		
Prélèvement		
Volume prélevé	< 1/3 volume claquage	480 pour 3,6 VLEP
Conservation du dispositif: 30j	écart récupération (t0 - t) <	1,4%
Conservation en solution: 30j	écart récupération (t0 - t) <	5,0%
Analyse		
LQ analytique (LQ _a)	mLQ < 0.1.LV.q.t (VLEP-8h) 14µg sur support	4,23
Taux de récupération analytique	R _{an} ≥ 75%	93,2%
	K _a ≤ 10%	0,9%
Valeur du blanc	mB < 0.1 mLQ 1,4µg sur support	1,9
Incertitude élargie	50% (0.1 - < 0.5 VLEP)	18,9%
	30% (0.5 - 2 VLEP)	
Conformité vis-à-vis des exigences du référentiel :		
Vert : conforme	Orange : non conforme	

Conclusions :

- La méthode est conforme aux exigences des référentiels normatifs, à l'exception de la valeur de blanc.
- L'incertitude élargie de la méthode est en accord avec les exigences de la norme NF EN 482+A1.

Données de validation - données 2

Anciennes données de validation pour tubes et cassettes (avant 2020)

Taux de récupération

1- Prélèvement sur tube + cassette

Efficacités de différents supports de collecte

Des études en laboratoire ont permis la détermination des efficacités de différents supports de collecte.

Le gel de silice retient en moyenne 3 % du trichlorure d'azote et :

96 % du chlore,

94 % de l'hypochlorite,

96 % de la monochloramine,

95 % de la dichloramine.

Alors que les filtres imprégnés retiennent le trichlorure d'azote avec une efficacité supérieure à 95 %.

Cette méthode permet donc de distinguer le trichlorure d'azote des autres formes chlorées.

Essais de conservation

Ces essais ont été réalisés **par dépôt de solution** sur les tubes, à partir d'une solution de chlore pur pour le chlore et une solution d'eau de Javel pour l'hypochlorite ; pour les filtres (trichlorure d'azote), **par dépôt d'une solution de trichlorure d'azote dans le tétrachlorure de carbone**.

Les cassettes sont conservées à température ambiante et les tubes à 4°C, à l'abri de la lumière.

Hypochlorite

Jours d'analyse	Série 1 : flacon scellé (référence)		Série 2 : tubes désorbés le jour J	Série 3 : tubes désorbés le jour de l'analyse
J	993 µg	100 %	96,0 %	100,0 %
J+3	978 µg	100 %	89,0 %	95,3 %
J+10	929 µg	100 %	92,9 %	88,0 %
J+30	917 µg	100 %	81,3 %	77,6 %

Chlore

Jours d'analyse	Série 1 : flacon scellé (référence)		Série 2 : tubes désorbés le jour J	Série 3 : tubes désorbés le jour de l'analyse
J	1 110 µg	100 %	96,3 %	95,0 %
J+3	1 100 µg	100 %	98,3 %	86,8 %
J+10	1 150 µg	100 %	95,5 %	74,4 %
J+30	1 065 µg	100 %	85,0 %	50,0 %

Trichlorure d'azote

Jours d'analyse	Série 1 : flacon scellé (référence)		Série 2 : tubes désorbés le jour J
J	162 µg	100 %	96,9 %
J+3	158 µg	100 %	98,7 %
J+10	152 µg :	100 %	100,0 %
J+30	162 µg	100 %	99,4 %

2- Prélèvement uniquement sur cassette

Coefficient d'adsorption - désorption

Une efficacité de captage supérieure à 95 % a pu être déterminée par génération de chloramines en laboratoire, en utilisant des solutions tampons à pH 3 - pH 6 - pH 9, favorisant la formation de certaines chloramines. La mise en œuvre de ce système étant très complexe, des prélèvements réalisés dans des piscines ont permis de confirmer ces premiers résultats (réf. : HÉRY 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).

Essais de conservation

Ils sont réalisés à température ambiante.

	Quantité de chlorure (mg)			
	Jour J	Jour J + 3	Jour J + 10	Jour J + 30
Dans des flacons scellés (N = 7)	0,162 ± 0,009	0,158 ± 0,005	0,152 ± 0,007	0,163 ± 0,003
Sur filtres imprégnés (N = 7)	0,157 ± 0,005	0,156 ± 0,003	0,152 ± 0,004	0,161 ± 0,008

N : nombre d'échantillons

Informations complémentaires

- Evaluation des pertes éventuelles sur les parois
- Comparaison imprégnation des supports de collecte avec et sans glycérol
- Conditions de préparation et d'utilisation des solutions d'imprégnation

Evaluation des pertes éventuelles sur les parois

Après prélèvement, les cassettes sont ouvertes et les filtres sont transférés dans des tubes .

Les cassettes sont ensuite refermées et 5 mL d'eau ultra-pure sont introduits dans les cassettes.

Ces essais sont réalisés sur des cassettes servant de blancs et sur des cassettes qui ont servies aux prélèvements de différents niveaux de génération allant de 0,1 à 2 mg/m³ (pour 120 L prélevés). Aucune différence en fonction de la concentration générée n'a été remarquée.

moyenne blanc (n=10) en Cl ⁻ (mg/L)	écart-type	
0,209	0,024	mg/L
1,045	0,119	µg/cassette
moyenne cassettes prélevées (n=15) en Cl ⁻ (mg/L)	écart-type	
0,211	0,012	mg/L
1,054	0,059	µg/cassette

Conclusion :

Avec un écart de concentration de 0,18 % entre les cassettes servant de blancs et les cassettes qui ont servies aux prélèvements, on peut conclure que le trichlorure d'azote n'est pas retenu sur les parois de la cassette.

Comparaison imprégnation des supports de collecte avec et sans glycérol

Ces essais sont réalisés en laboratoire sur un banc de génération.

Comparaison des blancs avec et sans glycérol dans la solution d'imprégnation

	moyenne	n	écart-type (s)	CV%	LQ (10s) mg/L
Blanc sans glycérol	0,19551	10	0,00527	3 %	0,0527
Blanc avec glycérol	0,19617	10	0,00768	4 %	0,0768

Influence du glycérol à différentes concentrations :

% humidité	support avec glycérol (FQlg) ou sans glycérol (FQI)	n	Quantité moyenne générée (en µg de NCl ₃)	Taux de récupération NCl ₃ sur filtre (%)	
				filtre amont	filtre aval
13 %	FQI	5	11,6	86,3 %	13,7 %
	FQlg	5	15,7	96,7 %	3,3 %
13 %	FQI	5	23,7	85,0 %	15,0 %
	FQlg	5	31,1	97,1 %	2,9 %
80 %	FQI	5	3,1	90,8 %	9,2 %
	FQlg	5	2,7	96,7 %	3,3 %
80 %	FQI	5	238,4	83,7 %	16,3 %
	FQlg	5	216,6	96,3 %	3,7 %

Conclusion :

Quel que soit le taux d'humidité rencontré, l'ajout de glycérol dans la solution d'imprégnation permet une meilleure récupération du NCl₃ sur le premier filtre avec moins de 5 % sur le second.

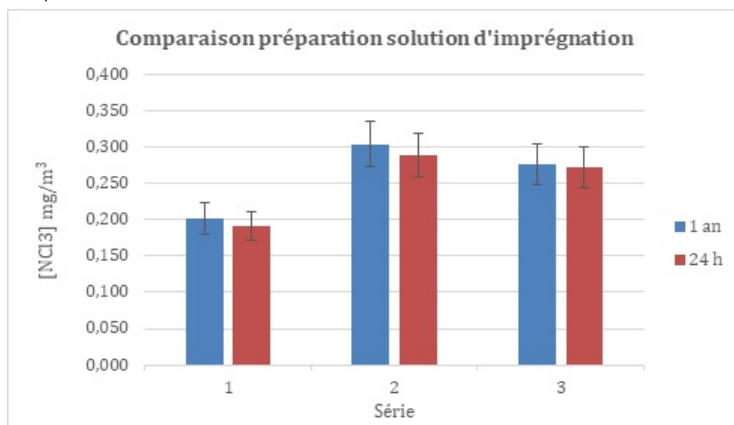
Conditions de préparation et d'utilisation des solutions d'imprégnation

Les conditions de préparation de la solution d'imprégnation ont été optimisées. Il a été mis en évidence que l'As₂O₃ était le composé le plus difficile à solubiliser.

La comparaison d'une solution d'imprégnation utilisée après 24h d'agitation et d'une solution conservée environ 1 an dans un local exempt de toute pollution a été réalisée.

Des filtres sont imprégnés avec chacune de ces solutions, placés dans des cassettes de prélèvement.

3 séries de prélèvement sont réalisées en plaçant des cassettes contenant des filtres imprégnés avec chacune des solutions à proximité les unes des autres (n=2 pour 1 an et n=4 pour 24 h).

**Conclusion :**

Pas de différences significatives sur les quantités de NCl₃ captées par les filtres imprégnés avec la solution agitée pendant 24 h et celle utilisée environ 1 an après sa préparation.