

- Azote trichlorure
- Chloramine
- Analyse
- Prélèvement
- Méthodologie

► F. Gérardin, I. Subra,
Département Ingénierie des procédés, INRS

DEVELOPMENT OF A METHOD TO SAMPLE AND ANALYSE NITROGEN TRICHLORIDE IN THE AQUEOUS PHASE

The extraction efficiency of the gas/liquid contactors (stripping column / bubble column, etc.) installed in swimming pools and in certain foodstuff industries cannot be determined directly for nitrogen trichloride as no method to sample and analyse this compound in aqueous phase currently exists that is sufficiently reliable and sensitive. INRS has developed a sampling and analytical technique for nitrogen trichloride in solution, the principle of which is based on extraction of this product in a packed laboratory column. The trichloramine, once transferred in the gaseous phase, is trapped and analysed by the standard atmospheric chloramine measurement method. By means of a simple material balance, it is then possible to determine the aqueous nitrogen trichloride concentration.

- Nitrogen trichloride
- Chloramine
- Analysis
- Sampling
- Methodology

MISE AU POINT D'UNE MÉTHODE DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE DU TRICHLORURE D'AZOTE EN PHASE AQUEUSE

L'efficacité d'extraction des contacteurs gaz/liquide (tour de strippage, colonne à bulles, etc.) en place dans les piscines et certaines industries agroalimentaires ne pouvait être déterminée directement pour le trichlorure d'azote car il n'existait pas de méthode de prélèvement et d'analyse de ce composé en phase aqueuse suffisamment fiable et sensible. L'INRS a mis au point une technique de prélèvement et d'analyse du trichlorure d'azote en solution dont le principe est basé sur une extraction de ce produit à l'air dans une colonne garnie de laboratoire. La trichloramine, une fois transférée dans la phase gazeuse, est piégée et analysée par la méthode traditionnelle de mesure atmosphérique des chloramines. Par un bilan matière simple, il est alors possible de déterminer la concentration aqueuse en trichlorure d'azote.

Le chlore sous différentes formes (gazeuse, eau de javel, etc.) est un agent bactéricide largement utilisé dans des secteurs d'activités aussi divers que l'industrie de préparation de légumes frais prêts à l'emploi ou les établissements aquatiques (piscines, centres nautiques et de loisirs). Depuis plusieurs années, on observe dans les halls de piscines à vocation ludique des niveaux élevés

de pollution en composés chloraminés. Le polluant majoritaire mesuré dans ce secteur est le trichlorure d'azote (trichloramine, NCl_3), composé très irritant pour les yeux et les voies respiratoires [1]. Le trichlorure d'azote résulte d'une succession de réactions complexes du chlore avec la matière azotée apportée par les baigneurs (sueur, urine, peau, etc.) et sa solubilité dans l'eau est faible. En raison de ce caracté-

rière très irritant, il est suspecté d'être à l'origine d'irritations oculaires et des voies respiratoires observées chez le personnel de surveillance des piscines.

1. CONTEXTE

En collaboration avec les Caisses régionales d'assurance maladie (CRAM) et la Fédération nationale des maîtres nageurs sauveteurs (FNMNS), l'INRS a mené une étude transversale sur le thème des nuisances générées par les chloramines. La première démarche a consisté à mettre au point une méthode de dosage spécifique du NCl_3 gazeux afin d'évaluer sur site l'exposition des maîtres nageurs [2]. Les campagnes de mesures réalisées dans 13 établissements aquatiques ont permis de proposer une valeur de « confort » voisine de $0,5 \text{ mg.m}^{-3}$ de trichlorure d'azote pour laquelle les salariés ne ressentent généralement aucune gêne respiratoire et oculaire [3].

Cette valeur est en accord avec les résultats de l'étude menée sur la souris [4]. Une étude épidémiologique, réalisée par l'INRS auprès du personnel de surveillance de baignade de 63 établissements, a confirmé le lien entre le niveau d'exposition au NCl_3 et l'intensité des irritations (oculaires, nasales, pharyngées et respiratoires) [5].

L'INRS a poursuivi son action par l'étude des solutions de prévention visant à réduire les teneurs en trichlorure d'azote dans les atmosphères des piscines. Rapidement, les formes classiques de prévention (ventilation générale, substitution de produits) ont été abandonnées car, au-delà des coûts élevés d'investissement et de fonctionnement, ces solutions entraînent des situations de travail inconfortables. L'approche préventive alternative consiste à appréhender le problème à sa source. Deux orientations sont possibles : soit limiter la formation de chloramines dans l'eau de baignade, soit extraire le NCl_3 du milieu aqueux. La seconde solution a été retenue puisqu'il est aisément concevable d'éliminer de l'eau de baignade la trichloramine, très volatile, par des contacteurs gaz / liquide (tour de strippage, colonnes à bulles, etc.) sans modification majeure du procédé [6]. Ainsi, l'INRS propose d'aménager les bacs tampons des piscines, qui sont, à l'origine, des réservoirs destinés à recevoir les eaux de

bassins recyclées et à amortir les variations de fréquentation des bassins, en les équipant de contacteurs gaz / liquide.

2. PROBLÉMATIQUE

Plusieurs dispositifs d'aération des bacs tampons ont été évalués à l'aide d'installations pilotes en collaboration avec l'École supérieure de chimie, physique et électronique de Lyon (ESCEP) [7]. L'efficacité d'extraction de ces contacteurs ne peut être déterminée directement pour le trichlorure d'azote car il n'existe pas, à ce jour, de méthode de prélèvement et d'analyse de ce composé en phase aqueuse suffisamment fiable et sensible. En effet, Soulard et col. ont montré qu'il n'existait pas de méthodes absorptiométriques valables pour déterminer les concentrations aqueuses des différentes formes de chloramine dans un mélange [8]. D'autres techniques, telle que la chromatographie de partage à polarité de phases inversée sur une silice greffée octadécyle, avec une détection UV, permettent d'évaluer les différentes formes de chloramine en solution à des concentrations élevées, ces composés n'absorbant que très peu dans l'UV [9]. Cette technique, bien que bénéficiant d'une limite de détection importante ($\sim 10^{-5} \text{ M}$), est cependant insuffisante pour les eaux de piscine car leur concentration en NCl_3 est de l'ordre de 10^{-7} M .

L'INRS a mis au point une technique de prélèvement et d'analyse du trichlorure d'azote dont le principe repose sur une extraction de ce produit à l'air dans une colonne garnie de laboratoire. La trichloramine, une fois transférée dans la phase gazeuse, sera piégée et analysée par la méthode traditionnelle de mesure atmosphérique des chloramines [2]. Par un bilan matière simple, on peut ensuite déterminer la concentration aqueuse en trichlorure d'azote.

3. MATÉRIEL ET MÉTHODES

Le principe de la méthode repose sur un échantillonnage de l'eau à analyser, suivi d'une extraction à l'air du trichlorure d'azote à l'aide d'une colonne en PVC garnie d'anneaux Rashig. La première étape de l'étude a consisté à

déterminer par calcul une hauteur de garnissage dans la colonne pour obtenir une efficacité théorique d'extraction du NCl_3 supérieure à 95 %. Ce dimensionnement a été réalisé pour des débits d'eau et d'air fixés par des critères thermodynamiques du trichlorure d'azote et par les caractéristiques du matériel utilisé au cours de la phase expérimentale. La deuxième étape avait pour objet la détermination expérimentale de l'efficacité d'extraction du dispositif sur des solutions de synthèse de NCl_3 et sur des eaux industrielles. Cette méthode, qui se veut adaptée aux manipulations de terrain, a été développée à l'aide de matériels portables.

LA COLONNE D'EXTRACTION

- Description

Le fonctionnement à co-courant et en mode arrosé de la colonne d'extraction a été choisi pour éviter le phénomène d'engorgement dans une colonne de faible diamètre (14 mm). En effet, le diamètre a été déterminé pour obtenir un taux de mouillage du garnissage satisfaisant pour les différents débits d'eau mis en œuvre. La colonne peut être considérée comme un échangeur de matière fonctionnant en mode piston. L'objectif est de déterminer une hauteur suffisante de garnissage pour obtenir l'équilibre de partage entre les phases liquide et gazeuse. Les calculs sont effectués pour l'extraction de la chloramine la plus volatile : la trichloramine. À titre indicatif, les efficacités d'extraction de la monochloramine et de la dichloramine sont également présentées.

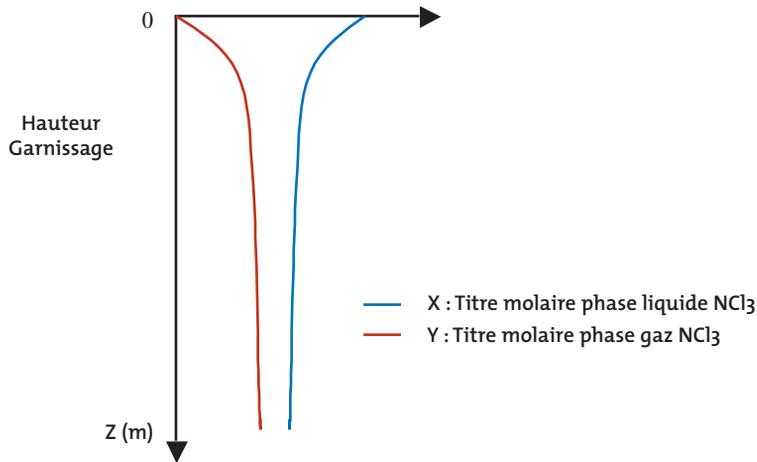
Selon le principe thermodynamique d'équilibre de partage des phases, il est impossible d'extraire la totalité de la substance contenue dans l'eau. L'idée est d'introduire un débit d'air de strippage suffisant dans la colonne pour obtenir un titre molaire faible du polluant dans l'eau en sortie du dispositif d'extraction.

La démarche du dimensionnement d'une colonne garnie a consisté à réaliser un bilan matière global et différentiel sur le système avec les débits d'air et d'eau choisis en fonction des efficacités d'extraction souhaitées et des caractéristiques des pompes utilisées. La hauteur de garnissage dans la colonne a été déterminée à partir de ces bilans.

FIGURE 1

Représentation qualitative de l'évolution des titres en trichloramine en phases gaz et liquide dans la colonne d'extraction

Qualitative representation of the change in chloramine titers in gas and liquid phases in the extraction column



- Paramètres de fonctionnement

■ Débits d'eau et d'air

L'usage de ce contacteur gaz / liquide se fera principalement sur le terrain avec des accessoires facilement transportables. L'échantillonnage de l'eau de process à analyser est réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique qui permet d'alimenter la colonne de manière continue pendant la durée du prélèvement avec un débit qui varie entre $10 \cdot 10^{-3}$ et $20 \cdot 10^{-3}$ $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

Le soufflage d'air est réalisé avec des pompes fonctionnant sur batteries avec des débits de 2 et 3 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. Le dimensionnement de la colonne a été effectué pour différents débits d'eau et d'air afin de donner de la souplesse lors de l'utilisation ultérieure de la technique.

■ Hauteur de garnissage

Les bilans matières sur la colonne ont conduit à la relation :

$$z = \frac{L}{K_x a \Omega} \times \left[-\frac{1}{r+1} \ln(-E(1+r)+1) \right] \quad (1)$$

avec :

Z : hauteur de garnissage (m) ;

Ω : section de la tour (m^2) ;

a : surface spécifique du garnissage ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) ;

K_x : coefficient de transfert global de matière exprimé côté liquide ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) ;

E : efficacité de la tour de stripping

$$\left(E = \frac{X_0 - X_z}{X_0 - \frac{Y_0}{\alpha}} = \frac{\text{Appauvrissement réel}}{\text{Appauvrissement maximal}} \right).$$

avec, pour la phase liquide :

L : débit d'eau (mol/s) ;

X_0 : titre molaire du polluant dans l'eau en entrée de la tour ;

X_z : titre molaire du polluant dans l'eau en sortie de la tour.

et, pour la phase gazeuse :

G : débit d'air sec d'extraction (mol/h) ;

Y_0 : titre molaire du polluant dans l'air en entrée de la tour ;

Y_z : titre molaire du polluant dans l'air en sortie de la tour.

α : coefficient de partage gaz / liquide du trichlorure d'azote tel que $Y = \alpha X$;

r : taux d'extraction, paramètre opératoire défini par $r = \frac{L}{\alpha G}$.

On en déduit également :

$$E_{\text{théorique}} = \frac{1}{1+r}$$

La relation (1) permet d'évaluer, en fonction des débits d'eau et d'air, la hauteur de garnissage pour obtenir l'efficacité théorique d'extraction

$$\left(E_{\text{théorique}} = \frac{1}{1+r} = \frac{1}{1 + \frac{L}{\alpha G}} \right).$$

Par commodité, les débits d'eau et d'air seront exprimés en $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$.

■ Taux de mouillage

Le taux de mouillage est défini par

$$M = \frac{L}{\Omega} \times \frac{1}{a(l-\varepsilon)} \text{ en } \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Il s'agit d'un paramètre important dans le fonctionnement d'une colonne garnie parce qu'il permet d'évaluer le débit de liquide suffisant pour mouiller

FIGURE 2

Schéma de principe de la colonne de strippingage

Diagram of the principle of the stripping column

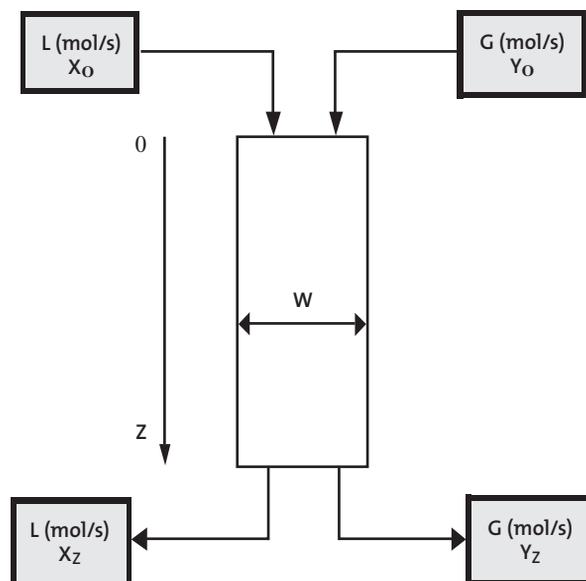


TABLEAU I

Coefficient molaire de partage gaz / liquide pour la mono-, la di- et la trichloramine à 295 K [10]
Gas / liquid molar coefficient for mono, di and trichloramine at 295 K [10]

Composé	Coefficient de partage α
Monochloramine	0,5
Dichloramine	1,65
Trichloramine	467

tout le garnissage et former un film liquide continu. Plus le taux de mouillage est proche de la valeur habituellement employée ($M \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}_3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) meilleur sera l'échange de matière entre les phases. Dans ce cas, le taux de mouillage, qui varie entre $1,5 \cdot 10^{-6}$ et $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}_3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, pourra être responsable d'un dysfonctionnement de la colonne, caractérisé par des efficacités d'extraction réelles (mesurées) inférieures à celles déterminées par le calcul.

TABLEAU II

Caractéristiques de la colonne et du garnissage
Characteristics of the column and packing

Type d'anneaux	Raschig
Matériau (mm)	Verre
Diamètre garnissage	6
$a \text{ (m}^2 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$	771
Diamètre colonne (mm)	14
$\Omega \text{ (m}_2\text{)}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
$\varepsilon \text{ (m}^3 \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$ (fraction de vide)	0,62

TABLEAU III

Détermination de la hauteur de garnissage et des efficacités théoriques d'extraction pour la mono-, la di-, et la trichloramine
Determination of the packing height and the theoretical extraction efficiencies for mono, di, and trichloramine

L (L.min ⁻¹) X 10 ⁻³	G (L.min ⁻¹)	Z (m)	Efficacité théorique (%)	Efficacité théorique (%)	Efficacité théorique (%)
			NCl ₃	NHCl ₂	NH ₂ Cl
10	2	→ 0,17	98,6	19,6	6,9
15	2	→ 0,25	97,9	14	4,7
20	2	→ 0,33	97,2	10,8	3,6
10	3	→ 0,17	99	26,8	10
15	3	→ 0,25	98,6	19,6	6,9
20	3	→ 0,33	98	15,5	5,3

■ Commentaires

Les résultats issus du *tableau III* indiquent, en fonction des débits hydrauliques et aérauliques, une hauteur de garnissage variant entre 0,17 et 0,33 m, et des efficacités théoriques d'extraction du NCl₃ comprises entre 97,2 % et 99 %. On note toutefois que les meilleures efficacités d'extraction, pour la mono-, la di- et la trichloramine, sont obtenues avec une hauteur de garnissage de 0,17 m pour un débit de liquide de 10 ml.min⁻¹ et un débit d'air de 3 L.min⁻¹. En revanche, les caractéristiques de la colonne ainsi que les débits de liquide et de gaz choisis permettent d'extraire, dans le meilleur des cas, environ 27 % de dichloramine et 10 % de monochloramine. Les débits mis en œuvre ne permettent pas d'obtenir des efficacités d'extraction supérieures parce que l'équilibre thermodynamique est atteint.

Dans la suite de l'étude, un coefficient multiplicateur de 3 sera appliqué sur la hauteur de garnissage la plus défavorable calculée, soit 0,33 m, afin de compenser un taux de mouillage éventuellement insuffisant. Ainsi, la hauteur de garnissage réelle dans la colonne de laboratoire sera voisine de 1 m. Ce coefficient pourra être revu à la hausse si la phase expérimentale met en exergue des différences importantes entre les efficacités d'extraction théoriques (cf. *tableau III*) et mesurées.

ESSAIS

La seconde étape a consisté à déterminer expérimentalement d'une part l'efficacité réelle d'extraction en fonction des débits d'eau et d'air, d'autre part le temps nécessaire à la mise en régime

stationnaire de la colonne. Dans ce cadre, des essais en laboratoire et sur sites ont été mis en œuvre.

Détermination du temps de mise en régime stationnaire

La colonne d'extraction, alimentée en continu, est le siège de phénomènes physico-chimiques dynamiques (transfert de matière). Des essais en laboratoire ont été conduits afin de déterminer, en fonction des paramètres hydrauliques et aérauliques de l'extraction, le temps nécessaire à l'obtention d'une concentration gazeuse stabilisée en sortie de la colonne. Ce temps indique le moment à partir duquel les mesures peuvent être effectuées, dans l'hypothèse où la concentration en polluant dans la phase liquide est constante sur la durée du prélèvement.

Les travaux ont consisté à réaliser une extraction à l'aide de la colonne garnie préalablement dimensionnée du polluant en solution avec une concentration initiale connue. La concentration gazeuse du polluant a été mesurée en sortie de colonne en fonction du temps. Ces essais ont été conduits avec une molécule traceur, l'acétone, dont la mesure de la concentration en phase gazeuse est aisée, la trichloramine n'étant pas simple à générer et à analyser sur des intervalles de temps courts. L'acétone a déjà été employée dans une étude menée en collaboration avec l'ESCPE [7].

La colonne de strippage est alimentée avec une solution dont la concentration en acétone est de $7,92 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, à l'aide d'une pompe péristaltique multicanaux. L'air de strippage est introduit par une pompe ambulatoire Gillian, HSF 113®, avec une gamme de débits de 0,5 à 3 L.min⁻¹. Le suivi de la concentration en acétone dans l'air, en sortie de colonne, est effectué par un détecteur à photoionisation en lecture directe avec acquisition de données (Photovac). Les essais dynamiques ont été réalisés pour des débits de liquide de $10 \cdot 10^{-3}$, $15 \cdot 10^{-3}$ et $20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, des débits d'air de strippage de 2 et 3 L.min⁻¹, et une hauteur de garnissage de 1 m.

Le photoioniseur (Photovac) étant très sensible à l'humidité, il a été étalonné dans une cellule de volume connu avec une humidité relative de 85 % voisine de celle mesurée dans l'air en sortie de colonne. Les essais menés en laboratoire ont été réalisés à température ambiante, soit environ 22° C (295 K).

FIGURE 3

Principe des essais dynamiques d'extraction menés sur la colonne de laboratoire
Principle of the dynamic extraction tests carried out on the laboratory column

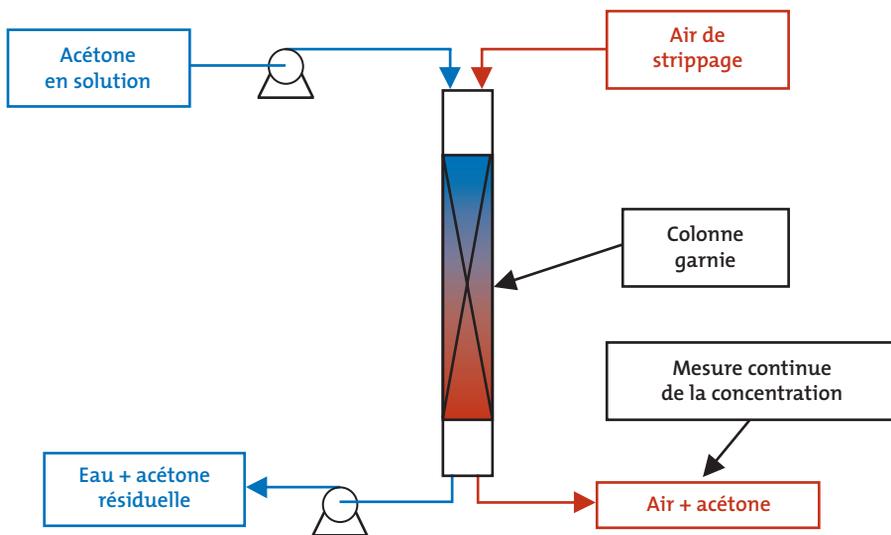


FIGURE 4

Évolution de la concentration en acétone (sortie colonne) en fonction du temps avec $Q_g = 2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Change in acetone concentration (column outlet) as a function of time with $Q_g = 2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$

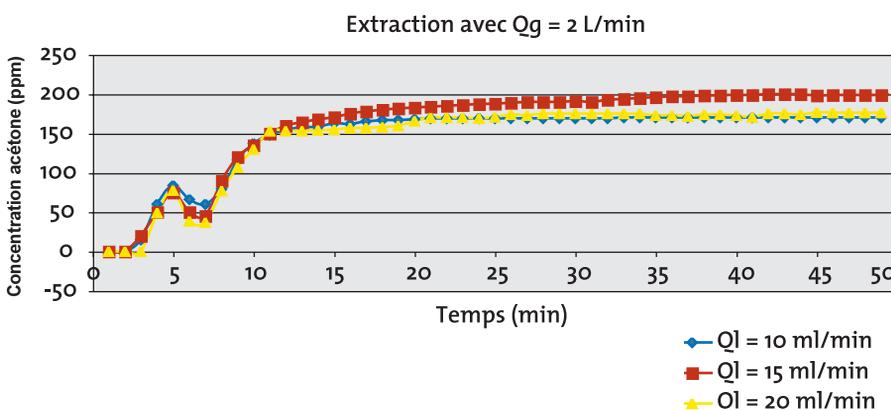
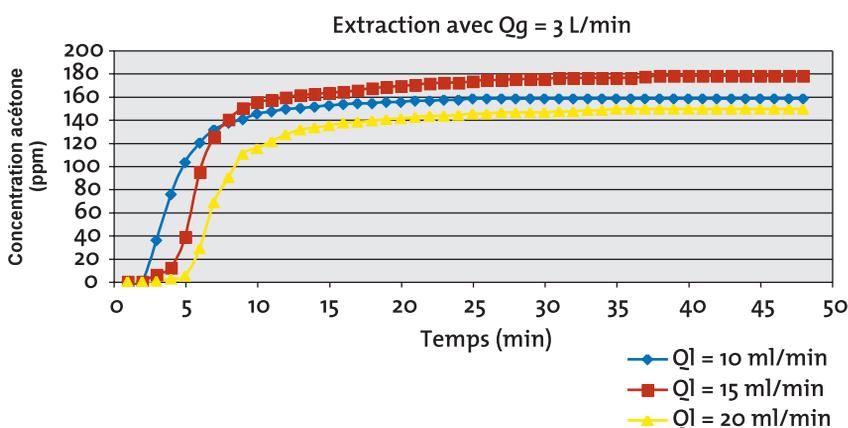


FIGURE 5

Évolution de la concentration en acétone (sortie colonne) en fonction du temps avec $Q_g = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$
Change in acetone concentration (column outlet) as a function of time with $Q_g = 3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$



■ Résultats et commentaires

Les essais conduits en laboratoire indiquent l'évolution de la concentration en acétone en sortie de colonne, en fonction du temps, dès la mise en fonctionnement du dispositif. La durée nécessaire à la stabilisation de la concentration en sortie a ainsi été déterminée en fonction des débits d'air et d'eau. Pour que ces résultats soient transposables aux prélèvements de chloramines, il a fallu admettre que le comportement dynamique de la colonne ne dépendait pas de la nature moléculaire du polluant mais uniquement des caractéristiques physiques de la colonne (diamètre, hauteur de garnissage) ainsi que des paramètres hydrauliques et aérauliques.

L'observation des figures 4 et 5 révèle que le comportement dynamique de la colonne varie peu selon les différents débits mis en œuvre. Les concentrations indiquées sur ces figures sont exprimées en ppm et ne présentent pas un intérêt quantitatif ; seul le paramètre temporel importe. On constate aisément que le temps nécessaire à l'obtention d'une concentration stable en sortie de colonne se situe aux environs de 20 minutes de fonctionnement de l'installation.

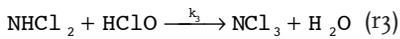
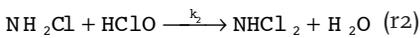
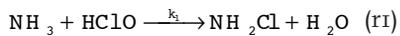
Détermination de l'efficacité réelle d'extraction

L'efficacité d'extraction de la colonne est déterminée à partir d'une solution de trichlorure d'azote générée en laboratoire. Le principe de ces essais repose sur la synthèse de la trichloramine en solution, destinée à alimenter deux colonnes d'extraction en série, identiques à celle employée au cours de la phase expérimentale précédente.

■ Génération du trichlorure d'azote en solution

La synthèse de la trichloramine en solution est réalisée en continu dans un réacteur parfaitement agité (RPA), ouvert, alimenté par une solution d'acide hypochloreux/hypochlorite de sodium (HClO/ClO^-) et par du sulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Une étude cinétique simple a été indispensable pour générer le plus exclusivement possible du NCl_3 . Morris et Col. ont établi le mécanisme réactionnel de HClO/ClO^- avec l'ammoniac [11]. La figure 6 témoigne de la complexité de la chimie du chlore.

À la condition d'évoluer en milieu acide ($\text{pH} = 4, \frac{\text{HClO}}{\text{ClO}^-} = 3200$), ce schéma réactionnel peut être simplifié selon :



La littérature est peu abondante en données cinétiques, seules les constantes de vitesse pour les réactions (r1), (r2) et (r3) sont accessibles. Ces trois réactions ont des cinétiques du 2^e ordre, du type :

$$r_{n+1} = k_{n+1} \cdot (\text{NH}_{3-n}\text{Cl}_n) \cdot (\text{HClO}) \quad (2),$$

avec n compris entre 0 et 2.

Ainsi, toujours selon Morris [12], à 20°C :

$$\begin{aligned} k_1 &= 3,06 \cdot 10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ k_2 &= 2,04 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \\ k_3 &= 6 \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

Les réactions précédentes ont été considérées comme des réactions de pseudo-ordre 1, la concentration en HClO étant suffisamment élevée par rapport aux autres réactifs pour être assimilée à une constante. La relation (5) devient :

$$r_{n+1} = K_{n+1} \cdot (\text{NH}_{3-n}\text{Cl}_n) \quad (3)$$

et $K_{n+1} = k_{n+1} \cdot (\text{HClO}) \quad (4)$

À partir des bilans matière réalisés sur le réacteur pour l'ammoniac, la mono-, la di- et la trichloramine, il a été possible, en considérant les réactions comme des réactions consécutives, d'établir un diagramme de prédominance des différents composés en fonction du temps de séjour dans le réac-

■ Bilans matière

Avec le flux $F = Q_s \cdot []$

► Bilan sur le réacteur en NH₃

Flux Entrée + Flux Création = Flux Sortie + Flux Accumulation + Flux Disparition

Soit : $F(\text{NH}_3)_I + 0 = F(\text{NH}_3)_S + 0 + r_1 \cdot V$

D'où : $Q_s/2 \cdot [\text{NH}_3]_i = Q_s \cdot [\text{NH}_3]_s + K_1 \cdot [\text{NH}_3]_s \cdot V$

$$\text{Et : } [\text{NH}_3]_s = \frac{Q_s [\text{NH}_3]_i}{2(Q_s + K_1 V)} = \frac{[\text{NH}_3]_i}{2 \cdot (K_1 \tau + 1)} \quad (5),$$

avec $\tau = \frac{V}{Q_s}$ = temps de passage (min)

► Bilan sur le réacteur en monochloramine

Flux Entrée + Flux Création = Flux Sortie + Flux Accumulation + Flux Disparition

Soit : $0 + r_1 \cdot V = F(\text{NH}_2\text{Cl})_S + 0 + F(\text{NH}_2\text{Cl})_{\text{disp}}$

D'où : $K_2 [\text{NH}_3]_s \cdot V = Q_s \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]_s + K_2 \cdot [\text{NH}_2\text{Cl}]_s \cdot V$

$$[\text{NH}_2\text{Cl}]_s = \frac{K_2 V}{K_2 V + Q_s} [\text{NH}_3]_s, \text{ et d'après la relation (5) : } [\text{NH}_2\text{Cl}]_s = \frac{K_1 \tau [\text{NH}_3]_i}{2(K_2 \tau + 1)(K_1 \tau + 1)} \quad (6)$$

► Bilan sur le réacteur en dichloramine

Flux Entrée + Flux Création = Flux Sortie + Flux Accumulation + Flux Disparition

Soit : $0 + r_2 \cdot V = F(\text{NHCl}_2)_S + 0 + F(\text{NHCl}_2)_{\text{disp}}$

D'où : $K_3 [\text{NH}_2\text{Cl}]_s \cdot V = Q_s \cdot [\text{NHCl}_2]_s + K_3 [\text{NHCl}_2]_s \cdot V$

$$[\text{NHCl}_2]_s = \frac{K_3 V}{K_3 V + Q_s} [\text{NH}_2\text{Cl}]_s,$$

$$\text{et d'après la relation (6) : } [\text{NHCl}_2]_s = \frac{K_2 K_1 \tau^2}{2(K_3 \tau + 1)(K_2 \tau + 1)(K_1 \tau + 1)} [\text{NH}_3]_i \quad (7),$$

► Bilan sur le réacteur en trichloramine

Flux Entrée + Flux Création = Flux Sortie + Flux Accumulation + Flux Disparition

Soit : $0 + r_3 \cdot V = F(\text{NCl}_3)_S + 0 + 0$

D'où : $K_3 \cdot [\text{NHCl}_2]_s \cdot V = Q_s \cdot [\text{NCl}_3]_s$

$$\text{Donc : } [\text{NCl}_3]_s = \frac{K_3 [\text{NHCl}_2]_s \cdot V}{Q_s}$$

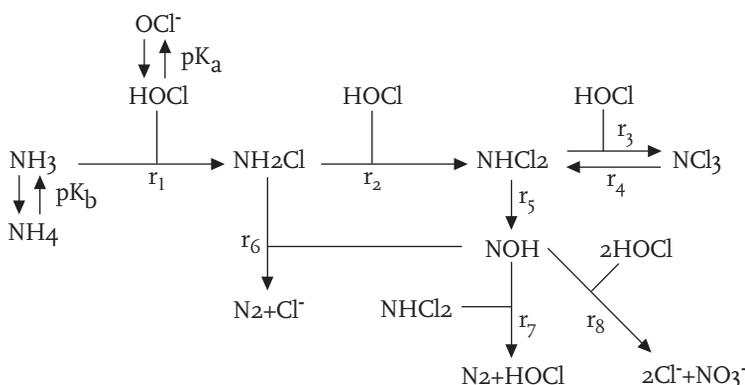
$$\text{D'après la relation (10), } [\text{NCl}_3]_s = \frac{K_3 K_2 K_1 \tau^3}{2(K_3 \tau + 1)(K_2 \tau + 1)(K_1 \tau + 1)} [\text{NH}_3]_i \quad (8)$$

teur. Les concentrations initiales en réactifs ont été choisies pour que HClO soit en large excès par rapport à NH₃ et pour obtenir des

concentrations aqueuses en trichloramine dans le réacteur supérieures à 10⁻⁵ M. En effet, un spectromètre UV, dont la sensibilité limite est voisine de 10⁻⁵ à 10⁻⁶ M, équipé d'une cuve à recirculation, a permis d'établir des spectres d'absorption du milieu réactionnel. Interprétés qualitativement, ces spectres ont servi à vérifier la nature des composés chloraminés générés.

FIGURE 6

Mécanisme réactionnel d'une solution de HClO/ClO⁻ avec de l'ammoniac Reactional mechanism of a HClO/ClO⁻ solution with ammoniac



À partir des relations (6), (7) et (8) a été élaboré le diagramme de prédominance des espèces chloraminées en sortie de réacteur en fonction du temps de séjour (t) (cf. figure 8). L'observation de ce diagramme conduit à estimer à environ 0,5 min le temps de séjour minimum du mélange dans le réacteur pour obtenir une proportion acceptable (> 90 %) de trichlorure d'azote par rapport aux autres chloramines. Dans un souci de limiter la durée des essais à 3 heures, le volume réactionnel a été fixé

FIGURE 7

Dispositif de génération du trichlorure d'azote

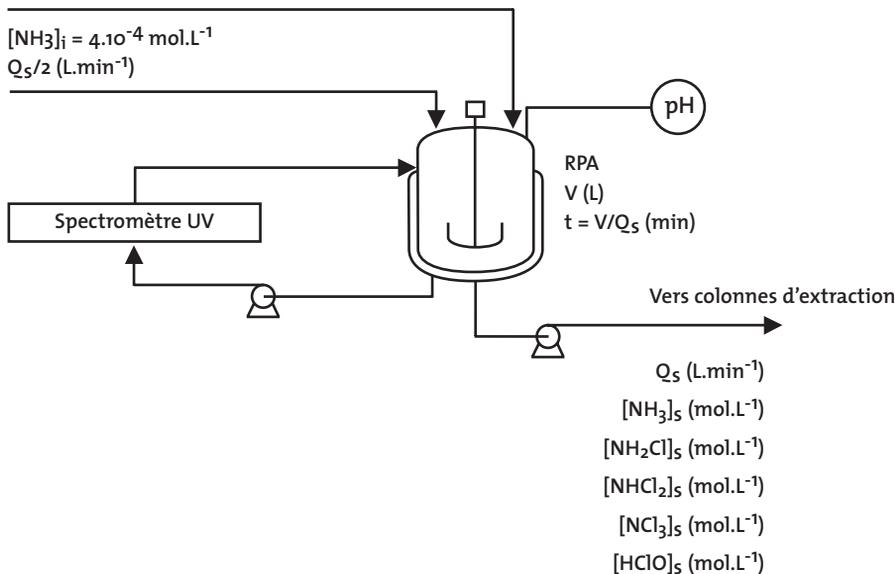
Nitrogen trichloride generation device

$$[\text{HClO}]_i = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q_{S/2} (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$$

$$[\text{NH}_3]_i = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q_{S/2} (\text{L} \cdot \text{min}^{-1})$$



à 0,4 L. En effet, plus le volume réactionnel est élevé (inertie importante), plus la mise en régime stationnaire du système est longue. Les temps de séjour correspondant aux débits de solution Q_S choisis ($10 \cdot 10^{-3}$, $15 \cdot 10^{-3}$ et $20 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) sont respectivement de 40, 30 et 20 min.

Les trois formes de chloramines en solution absorbent dans l'UV à des longueurs d'onde différentes (cf. tableau IV). Au cours des différents essais, l'analyse qualitative et continue du milieu réactionnel par un spectromètre UV à double faisceau a confirmé que, en milieu acide et dans une matrice eau - HClO, avec des temps de séjour voisins ou supérieurs à 20 min, la trichloramine est très majoritaire (cf. figure 9).

■ Extraction du trichlorure d'azote généré

L'extraction du NCl_3 généré dans le réacteur est menée à l'aide de deux colonnes de laboratoire placées en série. L'association en série de ces deux colonnes permet d'identifier les deux inconnues de notre « système » que sont le rendement de strippage et la concentration aqueuse en NCl_3 de la solution. L'analyse de l'air en entrée et en sortie ainsi qu'un bilan matière sur chacune des deux colonnes sont les seuls moyens d'accéder à ces deux paramètres.

Les matériels utilisés ainsi que les conditions opératoires (débits d'air et

d'eau) sont identiques à ceux appliqués au cours des essais dynamiques précédents. Seule l'analyse de l'air en entrée et en sortie de colonnes diffère puisque, dans ce cas, il s'agit de mesurer la concentration gazeuse en composés chlorés et non en acétone.

■ Prélèvement et analyse des composés chlorés en phase gazeuse

Les teneurs atmosphériques des composés chlorés (principalement du NCl_3) à l'entrée et à la sortie de chaque colonne ont été déterminées à l'aide des méthodes de prélèvement et d'analyse développées par l'INRS.

Les prélèvements ont été effectués à l'aide de pompes Gilian® HFS 113, avec un débit d'environ $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ sur une durée d'une heure.

Le dispositif de prélèvement des composés chlorés est constitué de deux parties (cf. figure 11) :

- un tube de gel de silice (Macherey Nagel 60, 18-35 mesh) imprégné d'acide sulfamique (Prolabo) ;
- une cassette contenant deux filtres de fibres de quartz (Whatman QM-A) imprégnés d'une solution de trioxyde de diarsenic (Riedel de Haen) et de carbonate de sodium (RP Normapur).

FIGURE 8

Concentrations des différentes formes de chloramines en fonction du temps de séjour

Concentrations of the different forms of chloramines as a function of resting time

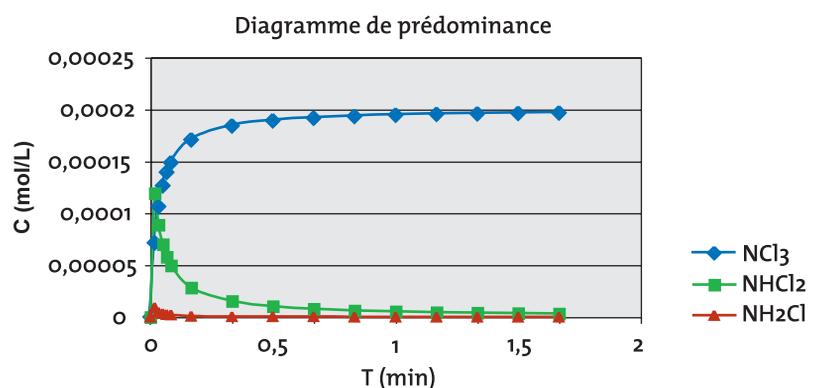


TABLEAU IV

Caractéristiques d'absorption dans l'eau

Characteristics of absorption in water

	HClO	NH_2Cl	NHCl_2	NCl_3
λ_{max} (nm)	233	244	207	221
ϵ (L/mol/cm)	97	457	1700	6100

FIGURE 9

Exemple de spectre d'absorption du milieu réactionnel
 Example of the absorption spectrum of the reactional medium

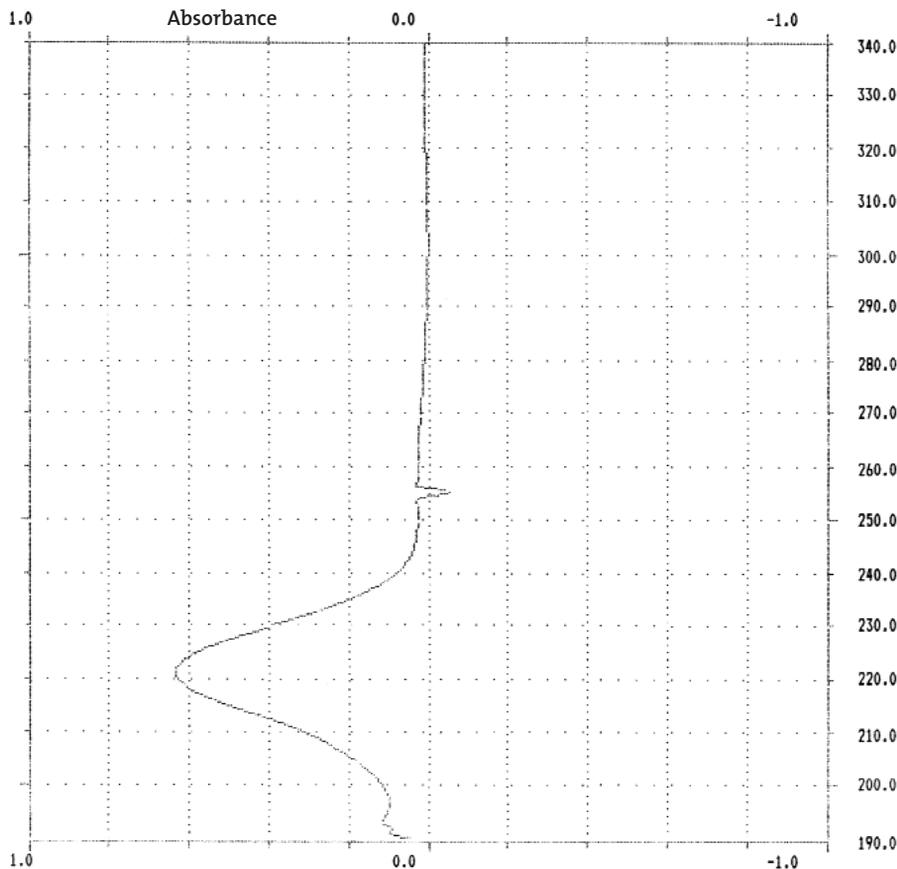
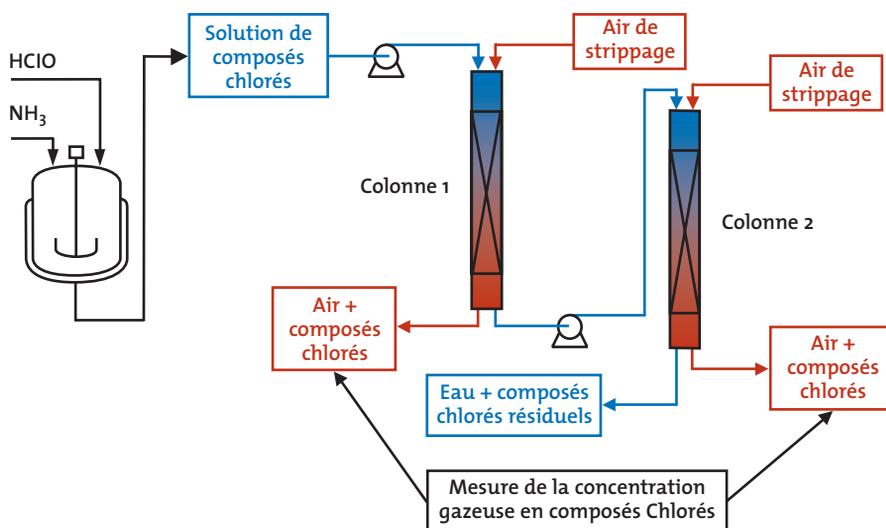


FIGURE 10

Montage utilisé au cours des essais de laboratoire
 Set-up used during the laboratory tests



Le tube de gel de silice permet de collecter le chlore, l'acide hypochloreux, la monochloramine et la dichloramine, mais pas le trichlorure d'azote qui, lui, est échantillonné sur les filtres imprégnés.

En milieu fortement basique, le trioxyde de diarsenic réduit les différentes formes de chlore en chlorures. La cassette, contenant les filtres imprégnés de carbonate de sodium et de trioxyde de diarsenic, est placée en aval du tube de gel de silice.

Après échantillonnage à un débit de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, les tubes de gel de silice sont désorbés dans une solution d'acide sulfamique. Le prélèvement est analysé par potentiométrie à électrode spécifique chlore résiduel (Millivoltmètre Orion 901, électrode Orion 97-70) [9]. Les résultats sont exprimés en $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ équivalent chlore.

Les filtres en fibres de quartz sont désorbés dans l'eau bidistillée ; le désorbant est percolé sur une résine échangeuse de cations sous forme H^+ (Bio-Rad 50W-X12, 100-200 mesh). Il est ensuite analysé par chromatographie ionique sans suppression [8] :

- pompe Spectra-Physics Proo réglée à $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$;
- détecteur conductimétrique Metrohm 732 IC Detector ;
- logiciel d'intégration KromaSystem 2000 de Kontron Instruments ;
- colonne PRP-X100, longueur 25 cm ;
- éluant : acide phtalique $1,5\cdot 10^{-3} \text{ M}$ ramené à $\text{pH} = 4,4$ avec LiOH , 5% d'acétonitrile.

Les résultats sont exprimés en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de trichlorure d'azote.

■ Résultats et commentaires

L'efficacité d'extraction et la concentration aqueuse du polluant en sortie de réacteur sont déterminées à partir des concentrations gazeuses en NCl_3 , en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, à l'entrée et à la sortie des deux colonnes, en fonction des débits d'air et d'eau, par un bilan matière sur l'installation (cf. figure 12).

Dans un souci de simplification, le rendement d'extraction, défini par

$$R = \frac{C_{Le} - C_{Ls}}{C_{Le}}$$

est considéré comme identique pour chacune des deux colonnes.

Ainsi,

$$R_1 = \frac{C_{Le1} - C_{Ls1}}{C_{Le1}} = R_2 = \frac{C_{Le2} - C_{Ls2}}{C_{Le2}}$$

FIGURE 11

Dispositif de prélèvement utilisé pour les composés chlorés dans l'air
 Sampling device used for the chlorine compounds in the air

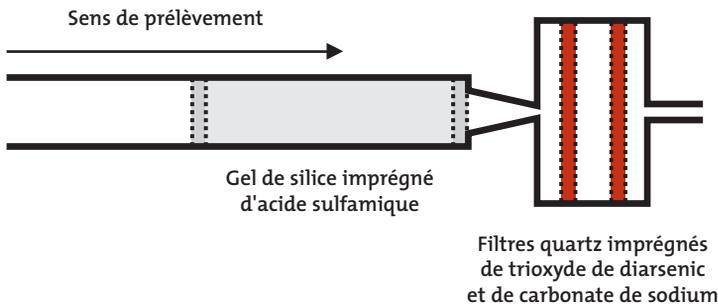
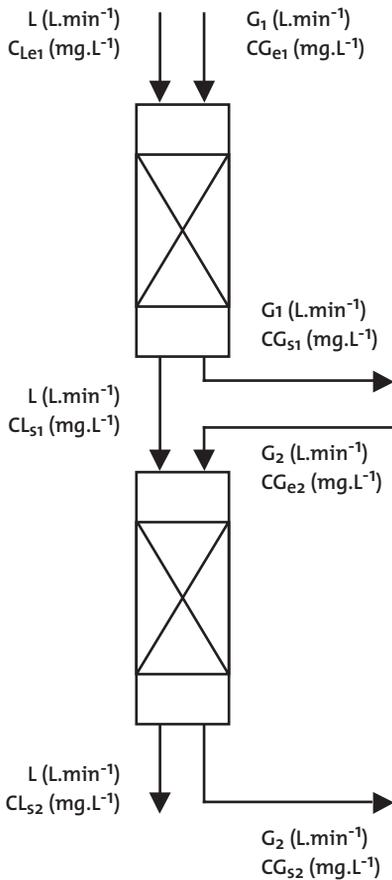


FIGURE 12

Bilan matière sur le dispositif d'extraction utilisé sur site
 Material balance in the extraction device used on site



- L ($L \cdot \text{min}^{-1}$) : Débit de liquide traversant les 2 colonnes ;
- CL_{e1} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'entrée de la 1^{re} colonne ;
- CL_{s1} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase liquide à la sortie de la 1^{re} colonne ;
- CL_{e2} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase liquide à l'entrée de la 2^e colonne = CL_{s1} ;
- CL_{s2} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase liquide à la sortie de la 2^e colonne ;
- G_1 ($L \cdot \text{min}^{-1}$) : Débit d'air de strippage dans la 1^{re} colonne ;
- CG_{e1} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase gaz à l'entrée de la 1^{re} colonne ;
- CG_{s1} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase gaz à la sortie de la 1^{re} colonne ;
- G_2 ($L \cdot \text{min}^{-1}$) : Débit d'air de strippage dans la 2^e colonne ;
- CG_{e2} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase gaz à l'entrée de la 2^e colonne ;
- CG_{s2} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : Concentration du polluant dans la phase gaz à la sortie de la 2^e colonne.

Le rendement R , défini précédemment, peut être considéré comme une efficacité absolue d'extraction, c'est-à-dire une efficacité qui ne tient pas compte de l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et gaz.

► Bilan sur la première colonne :

$$L \times C_{Le1} + G_1 \times C_{Ge1} = L \times C_{Ls1} + G_1 \times C_{Gs1} \quad (I2)$$

► Bilan sur la deuxième colonne :

$$L \times C_{Ls1} + G_2 \times C_{Ge2} = L \times C_{Ls2} + G_2 \times C_{Gs2} \quad (I3)$$

On note que les débits d'air G_1 et G_2 sont réglés de manière à être très proches l'un de l'autre, $G_1 \approx G_2$.

Donc (I2) et (I3) peuvent s'écrire :

$$(C_{Le1} - C_{Ls1}) = \frac{G}{L} (C_{Gs1} - C_{Ge1})$$

$$\text{et } (C_{Ls1} - C_{Ls2}) = \frac{G}{L} (C_{Gs2} - C_{Ge2})$$

Ainsi :

$$R = R_1 = R_2 = 1 - \frac{C_{Gs2} - C_{Ge2}}{C_{Gs1} - C_{Ge1}}$$

$$C_{Le1} = \frac{\frac{G}{L} (C_{Gs1} - C_{Ge1})}{R_1} \quad (I4)$$

$$\text{et } E = \frac{C_{Le1} - C_{Ls1}}{C_{Le1} - \frac{C_{Ge1}}{\alpha}} \quad (I5)$$

avec $\alpha = 0,4$ [6]

Le **tableau V** présente de manière synthétique les conditions opératoires des essais ainsi que les valeurs correspondant aux paramètres mesurés (concentrations gazeuses) et calculés (concentrations liquides, rendements et efficacités).

Le but de ces essais était de valider les efficacités des colonnes de laboratoire préalablement dimensionnées pour l'extraction du trichlorure d'azote contenu dans une solution de synthèse et d'en déterminer la concentration. Dans la plupart des essais, l'efficacité réelle est élevée (77,7 à 99,9 %) mais inférieure de quelques pourcents à l'efficacité théorique. Au-delà des incertitudes liées au protocole opératoire et aux analyses, cette différence provient très probablement d'un transfert de matière qui n'est pas optimisé entre les phases liquide et gazeuse. En effet, le débit de liquide est insuffisant pour garantir une surface d'échange idéale (taux de mouillage pas

TABEAU V

Mesures en laboratoire
Laboratory measurements

Paramètres de fonctionnement		Concentrations gazeuses en polluant en entrée et sortie de colonnes				Concentrations dans l'eau en entrée et sortie 1ère colonne		Rendement et efficacités d'extraction		
Q _L	Q _G	C _{Ge1}	C _{Gs1}	C _{Ge2}	C _{Gs2}	C _{Le1}	C _{Ls1}	R (%)	E réelle (%)	E théorique (%) [7]
(ml/min)	(L/min)	(mg/L) x 10 ⁻³	(mg/L) x 10 ⁻³	(mg/L) x 10 ⁻³	(mg/L) x 10 ⁻³	(mg/L)	(mg/L)			
10	2	0,2	48,5	0,2	5,9	11	1,3	88,2	89,2	98,6
10	2	< LD	38,6	< LD	5,5	9	1,3	85,9	86,8	98,6
10	3	< LD	37,5	< LD	2,3	12	0,7	94,1	94,9	99
10	3	< LD	35,1	< LD	4,3	12	1,4	88,0	88,7	99
15	2	< LD	59,7	< LD	13,3	10,3	2,3	77,7	77,7	97,9
15	2	< LD	302	< LD	6,4	41,2	0,9	97,8	97,8	97,9
15	3	< LD	29,9	< LD	2,7	6,6	0,6	90,3	90,3	98,6
15	3	< LD	51,1	< LD	2,8	11	0,7	94,0	94,0	98,6
20	2	< LD	75,5	< LD	1,8	7,8	0,2	97,4	97,4	97,2
20	2	< LD	71	< LD	< LD	7,1	0,01	99,9	99,9	97,2
20	3	< LD	49,2	< LD	5,6	8,3	1	88,5	88,5	98
20	3	< LD	86,2	< LD	16,3	16	3	81	81	98
							Moy.	90,2	90,5	

< LD : inférieur à la limite de détection

assez élevé). Cependant, il n'est pas essentiel d'obtenir des efficacités d'extraction rigoureusement en accord avec les valeurs théoriques. En revanche, il est indispensable de connaître les rendements et les efficacités effectives des colonnes. C'est à partir de ces paramètres que les teneurs en NCl₃ dissous dans les eaux de process sont évaluées.

Dans le calcul de la concentration aqueuse en trichloramine, il paraît raisonnable, d'après les rendements indiqués dans le *tableau V*, d'appliquer la valeur de 0,9 (90 %) comme rendement d'extraction pour la colonne utilisée.

$$\text{Ainsi, } C_{Le} = \frac{G}{L} \frac{(C_{Gs} - C_{Ge})}{0,9}$$

Afin d'éprouver la méthode de prélèvement et d'analyse, des essais ont été conduits dans trois centres aquatiques. Les prélèvements ont été réalisés sur une eau de process naturellement chargée en produits chloraminés, issue des bacs tampons (réservoirs placés dans la boucle de recyclage de l'eau de baignade et destinés à amortir les variations de fréquentation des bassins). Les essais ont été effectués avec les mêmes gammes de débits d'eau et d'air, respectivement 10.10⁻³, 15.10⁻³ et 20.10⁻³ L.min⁻¹, et 2 et 3 L.min⁻¹.

Cette méthode permet la mesure de faibles concentrations aqueuses en NCl₃ de l'ordre de 10⁻² mg.L⁻¹, soit environ 10⁻⁷ M. Toutefois, les concentrations évaluées correspondent à des valeurs moyennes, les prélèvements étant menés sur une période d'une heure. Le choix des conditions opératoires (débits d'air et d'eau) ne se fait pas en fonction de l'efficacité d'extraction puisque, pour tous les couples débit d'eau / débit d'air, l'efficacité est satisfaisante. En revanche, compte tenu de la faible concentration aqueuse en NCl₃ dans les eaux de piscines, il est judicieux de choisir le débit d'eau le plus élevé de la gamme étudiée (20.10⁻³ L.min⁻¹) avec le débit d'air le plus faible (2 L.min⁻¹) afin d'obtenir une concentration gazeuse en sortie de colonne la plus élevée possible : plus la concentration gazeuse en sortie de colonne sera élevée, plus les durées de prélèvements pourront être réduites et meilleure sera la précision de l'analyse des supports de prélèvements.

En ce qui concerne la mono- et la dichloramine, ces essais n'ont pas permis de comparer leurs efficacités d'extraction respectives, indiquées dans le *tableau III*, avec des valeurs issues du terrain. La diversité des espèces chloraminées contenues dans les eaux de bai-

TABEAU VI

Résultats des essais menés dans trois établissements aquatiques
Results of the tests conducted in three aquatic establishments

Centre nautique	L (L.min ⁻¹) x 10 ⁻³	G (L/min)	Concentration aqueuse (mg.L ⁻¹) x 10 ⁻³
A	10,9	2	43
	16	2	148
	20	2	40
	10,9	3	45
	16	3	22
	20	3	42
B	9,4	2	17
	14,7	2	16
	17,5	2	20
	9,4	3	24
	14,7	3	29
	17,5	3	14
C	20,4	2	39
	20,4	2	22
	21,4	2	33
	21,4	2	44
	21,4	2	13

gnade peut, en partie, expliquer la difficulté d'étendre cette technique de prélèvement et d'analyse à ces espèces. Ces résultats sont applicables uniquement dans le cas de solutions dont la température est proche de 25 °C (température moyenne des essais), la capacité d'extraction de la colonne étant dépendante de la volatilité du polluant.

CONCLUSION

Les différents essais menés aussi bien en laboratoire que dans les centres aquatiques démontrent que la méthode basée sur une extraction gaz / liquide du trichlorure d'azote contenu dans les eaux de piscines est pertinente. Cette technique, simple et fiable de par sa conception, permet d'évaluer des concentrations en NCl_3 dissous très faibles, de l'ordre de 10^{-7} mol.L⁻¹, alors que les techniques classiques (UV, colorimétrie, etc.) sont 100 fois moins sensibles. Au-delà de sa sensibilité, cette technique de prélèvement en continu permet d'écartier les doutes concernant la représentativité d'un échantillonnage réalisé à l'aide d'un simple flacon. En effet, la grande volatilité du trichlorure d'azote conduit à penser qu'il existe une différence de concentration entre le prélèvement manuel de la solution et son analyse. Cependant, les temps d'échantillonnage de l'eau à analyser étant voisins d'une à deux heures, la concentration aqueuse déterminée ne sera qu'une valeur moyenne. Il est important de débiter le prélèvement d'eau lorsque la colonne garnie est stabilisée, soit environ 15 minutes après la mise en fonctionnement de l'installation. La mise en œuvre du dispositif n'est pas plus contraignante que la réalisation de prélèvements atmosphériques de chloramines dans les halls des piscines.

La connaissance de la concentration en trichloramine dans l'eau de baignade permettra, à l'avenir, de réaliser des bilans matière précis et d'évaluer les performances des installations industrielles et commerciales destinées à éliminer du NCl_3 . À l'aide de prélèvements réguliers, cette méthode permettra également de suivre dans l'eau l'évolution au cours du temps de la teneur de ce polluant identifié dans ces établissements.

Afin de couvrir des secteurs d'activités concernés par les nuisances générées

par les chloramines, tels que les industries agroalimentaires, des essais complémentaires devront être effectués en particulier sur des eaux de process à faible température ($\approx 0^\circ\text{C}$). Une simplification de la méthode de prélèvement et d'analyse des chloramines en phase gazeuse, avec notamment le développement d'analyseur à lecture directe, permettrait de rendre encore plus attractive la méthode exposée dans cet article.

Reçu le : 02/10/2003

Accepté le : 28/11/2003

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HÉRY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., REBUFFAUD J. – Exposure to chloramines in the atmosphere of indoor swimming pools. *Annals of Occupational Hygiene*, **39** (1995), p. 427-439.
- [2] HÉRY M., GERBER J.M., HECHT G., SUBRA I., POSSOZ C., DIEUDONNÉ M., ANDRÉ J.C. – Exposure to chloramines in a green salad processing plant. *Annals of Occupational Hygiene*, **42** (1998), p. 437-451.
- [3] HÉRY M., HECHT G., GERBER J.M., GENDRE J.C., HUBERT G., BLACHÈRE V., REBUFFAUD J., DOROTTE M. – Exposition aux chloramines dans les atmosphères des halls de piscine. *INRS, Cahiers de Notes Documentaires*, **156** (1994), p. 285-292.
- [4] GAGNAIRE F., AZIM S., BONNET P., HECHT G., HÉRY M. – Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. *Journal of Applied Toxicology*, **14** (1994), p. 405-409.
- [5] MASSIN N., BOHADANA A., WILD P., HÉRY M., TOAMAIN J.P., HUBERT G. – Respiratory symptoms and bronchial responsiveness in lifeguards exposed to nitrogen trichloride in indoor swimming pools. *Occupational and Environmental Medicine*, **55** (1998), p. 258-263.
- [6] GÉRARDIN F., GERBER J.M., HÉRY M., QUENIS B. – Extraction de chloramines par contact gaz/liquide dans les eaux de piscines. *INRS, Cahiers de Notes Documentaires*, **177** (1999), p. 21-29.
- [7] GÉRARDIN F., MULLER-RODRIGUEZ N., QUENIS B. – Stripping de la trichloramine dans les bacs tampons des piscines – Étude de différents contacteurs gaz/liquide. *INRS, Cahiers de Notes Documentaires*, **184** (2000), p. 25-35.
- [8] SOULARD M., BLOC F., HATTERER A. – Étude expérimentale critique de trois méthodes absorptiométriques pour le dosage des halogènes et des halogénamines en solution aqueuse. *Analisis*, **9** (1981), p. 35-46.
- [9] BRUNETTO M., COLIN C., ROSSET R. – Chromatographie en phase liquide des chloramines. *Analisis*, **15** (1987), p. 393-398.
- [10] HOLZWARTZ G., BALMER R.G., SONY L. – The rate of chlorine and chloramines in cooling towers. Henry's law constants for flashoff. *Water Research*, **18** (1984), p. 1421-1427.
- [11] MORRIS J.C., WEIL, BURDEN – The formation of monochloramine and dichloramine in water chlorination. *117th meeting, J. Amer. Chem. Soc.*, Detroit, Michigan, April, 1950.
- [12] MORRIS J.C. – Kinetics of reactions between aqueous chlorine and nitrogen compounds – Proc. Rudolfs Res. Conf., Rutgers University, New Brunswick, N.J., 1965.

© INRS 2004

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'INRS, de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause, est illicite.

Il en est de même pour la traduction, l'adaptation ou la transformation, l'arrangement ou la reproduction, par un art ou un procédé quelconque (article L. 122-4 du Code de la propriété intellectuelle). La violation des droits d'auteur constitue une contrefaçon punie d'un emprisonnement de deux ans et d'une amende de 150 000 euros (article L. 335-2 et suivants du code de la propriété intellectuelle).

INSTITUT NATIONAL DE RECHERCHE ET DE SÉCURITÉ – 30, rue Olivier-Noyer, 75680 Paris cedex 14

Tiré à part des Cahiers de notes documentaires – Hygiène et sécurité du travail, 1er trimestre 2004, n° 194 – ND 2205 – 2 000 ex.

N° CPPAP 804/AD/PC/DC du 14-03-85. Directeur de la publication : J.-L. MARIÉ. ISSN 0007-9952

Imprimerie de Montligeon – 61400 La Chapelle-Montligeon