

# TRICHLORURE D'AZOTE et autres composés chlorés

## Substances mesurables

- 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.
- Cette méthode permet la détermination de façon indépendante du chlore, du trichlorure d'azote et des autres dérivés chlorés (résultats exprimés en équivalent chlore  $\text{Cl}_2$  : n° CAS : 7782-50-5, VLE :  $3 \text{ mg/m}^3$ , TLV-TWA :  $1,5 \text{ mg/m}^3$ ).
- Des essais d'irritation réalisés en expérimentation animale (souris) ont permis de déterminer des "valeurs limites de confort" pour le trichlorure d'azote [3] :
  - valeur limite à court terme (équivalent à VLE) :  $1,5 \text{ mg/m}^3$ ,
  - valeur limite à long terme (équivalent à VME) :  $0,5 \text{ mg/m}^3$ .Ces valeurs sont exprimées en trichlorure d'azote (n° CAS : 10025-85-1).

## Principe

L'échantillonneur est composé successivement d'un tube de gel de silice imprégné d'acide sulfamique et de filtres imprégnés de carbonate de sodium et de trioxyde de diarsenic.

Le gel de silice retient les composés chlorés (chlore, acide hypochloreux, monochloramine et dichloramine) avec une efficacité supérieure à 95 %, tandis que les filtres imprégnés collectent la fraction de chloramines la plus volatile (trichlorure d'azote  $\text{NCl}_3$ ) avec une efficacité proche des 100 % [10].

La figure de montage est donnée en [annexe 1](#). Un montage plus simple est également proposé en [annexe 1](#) pour les prélèvements dans les atmosphères de halls de piscines par exemple où le trichlorure d'azote peut représenter 95% des espèces chlorées présentes [9]. L'utilisation d'une cassette seule permet alors la détermination de tous les composés chlorés sans distinction.

## PRÉLÈVEMENT

### Échantillonneur

- Tube contenant 2 plages de 1 g et 0,5 g de gel de silice (18-35 mesh) imprégné d'acide sulfamique.
- Cassette porte-filtre, diamètre 37 mm contenant deux filtres en fibre de quartz imprégnés de carbonate de sodium et de trioxyde de diarsenic, voir montage [annexe 1](#).
- Flacon contenant la solution de désorption pour les tubes.

#### Remarque

*Pour déterminer la teneur en chloramines et dérivés chlorés sans distinction, les prélèvements sont effectués uniquement avec une cassette contenant un filtre membrane de porosité < 1 µm en PVC ou PTFE par exemple (pour la pollution particulaire) et les deux filtres imprégnés (pour la pollution gazeuse).*

### Conditions usuelles d'utilisation

Comparaison à la VME : débit : de 0,5 à 1 L/min, volume recommandé : 60 L.

Comparaison à la VLE : prélèvement de 15 minutes maximum à 1 L/min.

Si utilisation de la cassette seule : débit : 1 L/min, volume recommandé : 180 L.

### Date de péremption des supports (avant prélèvement)

La durée de conservation des filtres vierges est fixée à 6 mois.

Les tubes de gel de silice imprégné peuvent être conservés également 6 mois (sous réserve de vérification du potentiel oxydant du gel (pollution possible lors du stockage)).

### Conservation

(cf. [annexe 2](#))

### 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.

### Précautions particulières

- Contrôler régulièrement la pompe pour éviter les problèmes de perte de charge.
- Si les prélèvements sont effectués dans des piscines, éviter l'utilisation de récipients en verre.

## ANALYSE

### Méthode

- Tubes : potentiométrie.
- Filtres : chromatographie ionique avec ou sans colonne de suppression ou électrophorèse capillaire (cf. [fiche 009 "Anions minéraux"](#)).

### Conditions d'analyse pour les filtres

- À adapter selon l'appareillage et le type de colonne utilisée (cf. [fiche 009 "Anions minéraux"](#)).
- Débit d'éluant : de l'ordre de 2 mL/min.
- Volume injecté : de l'ordre de 50 à 100 µL.

### Étalonnage

Externe avec des solutions étalon de chlorure du commerce à 1 g/L ou équivalent (pour les filtres) et d'iodate de potassium pour le dosage des tubes en potentiométrie (les solutions de chlore n'étant pas stables).

## MATÉRIEL DE PRÉLÈVEMENT

- Pompe de prélèvement individuel capable d'assurer un débit réglé de 0,5 à 1 L/min ( $\pm 5\%$ ).
- Cassettes porte-filtres  $\varnothing$  37 mm contenant deux filtres en fibre de quartz imprégnés.
- Tube contenant 2 plages de 1 g et 0,5 g de gel de silice imprégné d'acide sulfamique.
- Tuyau souple de connexion pompe-échantillonneur.
- Débitmètre.
- Flacon (25 mL) contenant 10 mL d'acide sulfamique à 1 g/L (pour la désorption in-situ des tubes).

## MATÉRIEL ANALYTIQUE

- Cuve à ultrasons.
- Étuve (ventilée de préférence).
- Balance analytique (sensibilité 0,1 g).
- Pinces, spatule.
- Cartouche contenant une résine échangeuse de cations sous forme  $H^+$  type Bio-Rad 50 W-X12, 100-200 mesh ou équivalent.
- Ensemble de chromatographie ionique avec ou sans membrane de suppression ou électrophorèse capillaire.
- Potentiomètre (électrode spécifique chlore résiduel et pH-mètre/V-mètre).
- Sorbonne.
- Gants et lunettes de protection.

## RÉACTIFS ET GAZ (qualité analytique)

- Eau déionisée.
- Carbonate de sodium.
- Trioxyde de diarsenic.
- Acide sulfamique (solutions aqueuses à 25 g/L et 1 g/L).
- Étalon d'iodate de potassium.
- Solution de iodure de potassium (0,5 M soit 8,3 g de KI pour 100 mL d'eau).
- Acide acétique.
- Acétate de sodium.
- Solution étalon de chlorure à 1 g/L du commerce ou équivalent.

## 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 pour limiter l'exposition au plus bas niveau possible, en particulier par l'utilisation de gants à usage unique et de lunettes de protection. Tous les déchets contenant du trioxyde de diarsenic doivent être récupérés et leur élimination doit être effectuée par une société spécialisée.

## PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONNEURS

Le montage est décrit en [annexe 1](#).

Efficacité de collection et essais de conservation en [annexe 2](#).

### PRÉPARATION DES TUBES DE GEL DE SILICE IMPRÉGNÉ

- Le gel de silice (100 à 200 g) est lavé avec de l'eau déionisée, et séché à 60°C.
- Il est ensuite mélangé à 200 mL de solution d'acide sulfamique à 25 g/L et séché à 60°C de façon à imprégner le gel de silice d'acide sulfamique.
- Les tubes sont remplis en formant deux sections de gel de silice (1 g et 0,5 g), séparées par un fritté (20 µm).

*Remarque*

*Il est conseillé de vérifier le potentiel oxydant du gel avant utilisation (pollution ou dégradation du support lors du stockage).*

### PRÉPARATION DES FILTRES DE FIBRE DE QUARTZ IMPRÉGNÉ

- Préparer la solution d'imprégnation des filtres en fibre de quartz :
  - peser 0,8 g de trioxyde de diarsenic et 5 g de carbonate de sodium,
  - les transvaser dans une fiole jaugée de 100 mL,
  - compléter à 100 mL avec de l'eau.
- Imprégner les filtres en déposant à la micropipette, de façon aussi homogène que possible, 500 µL de solution sur chaque filtre de quartz. Faire sécher à l'étuve à environ 50°C pendant 1 à 2 heures ou sous une sorbonne (à l'abri de toute source de pollution).

*Remarques*

*Les filtres peuvent être disposés sur des entretoises de cassettes pour les sécher. L'absence d'interfèrent peut être vérifiée en traitant quelques filtres selon la méthode d'analyse habituellement utilisée au laboratoire.*

- Les filtres sont ensuite placés dans des cassettes porte-filtre (cf. "[Montage](#)" [annexe 1](#)).

## TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS PRÉPARATION DES ÉTALONS

### TUBES DE GEL DE SILICE

#### Désorption

- Après échantillonnage, les plages de gel de silice sont désorbées séparément dans 10 mL de solution d'acide sulfamique à 1 g/L.
- Ajouter 0,1 mL de solution d'iodure de potassium (KI) 0,5 M.
- Laisser agir pendant environ 2 minutes.
- Ajouter ensuite 1 mL de solution tampon pH = 4,5 (acétate de sodium 1,8 M, acide acétique 6,4 M).
- Les solutions obtenues sont ensuite dosées par potentiométrie.

*Remarque*

*Traiter les témoins de la même façon.*

#### Solutions étalon

- Préparer une solution-mère à 1g/L de KIO<sub>3</sub> dans l'acide sulfamique (soit 0,1 g de KIO<sub>3</sub> dans 100 mL d'acide sulfamique à 1g/L).
- Préparer une solution à 100 mg/L de KIO<sub>3</sub> 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  $\text{KIO}_3$ ) 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 (1g/L)).
- Ajouter dans chacun des étalons une mesure de gel de silice imprégné 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

### Désorption

Les filtres utilisés sont désorbés dans 5 à 20 mL (habituellement 10 mL) d'eau déionisée. Les solutions de désorption subissent ensuite un traitement particulier selon la méthode analytique utilisée (cf. [fiche 009 "Anions minéraux"](#)).

*Remarque*

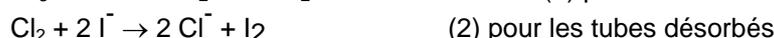
*Traiter les témoins de la même façon.*

### Solutions étalon

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

## ANALYSE DES TUBES DE GEL DE SILICE PAR POTENTIOMÉTRIE

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



(1) : n moles de  $\text{IO}_3^-$  libèrent 3n moles de  $\text{I}_2$ .

(2) : l'iode réagit complètement avec le chlore pour former de l'iode, n moles de  $\text{Cl}_2$  donnent n moles de  $\text{I}_2$ .

La méthode consiste à mesurer l'iode libéré par potentiométrie à l'électrode spécifique chlore résiduel (méthode OSHA ID-101).

D'après (1) et (2), n moles  $\text{Cl}_2$  (présentes dans les solutions désorbées) équivalent à  $\frac{n}{3}$  moles  $\text{IO}_3^-$  (étalons)

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

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

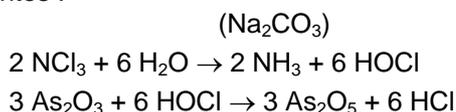
**Une quantité m (exprimée en mg/L) de  $\text{KIO}_3$  donne la même réponse potentiométrique que la même quantité m (en mg/L) de  $\text{Cl}_2$ .** L'étalonnage effectué à l'aide de  $\text{KIO}_3$  permet donc d'établir une courbe d'étalonnage directement exprimée en  $\text{Cl}_2$ .

- Analyser les solutions étalon d'iodate de potassium préparées le jour de l'analyse. Au moins trois solutions couvrant la plage des concentrations escomptées sont analysées. Tracer la courbe d'étalonnage.
- Doser ensuite les solutions de désorption (tubes utilisés et témoins).

## ANALYSE DES FILTRES IMPRÉGNÉS

### CONDITIONS D'ANALYSE

- Les solutions de désorption des filtres peuvent être analysées par diverses techniques : chromatographie ionique avec ou sans membrane de suppression ou électrophorèse capillaire.
- Les réactions d'oxydo-réduction mises en jeu en milieu alcalin sur les filtres imprégnés sont les suivantes :



La méthode consiste en final à doser les chlorures.

- Se référer à la [fiche 009 "Anions minéraux"](#).

### ÉTALONNAGE ET DOSAGE DES PRÉLÈVEMENTS

- Analyser les solutions étalon de chlorures. Trois solutions couvrant le domaine de concentrations escompté sont analysées. Tracer la courbe d'étalonnage.
- Analyser les échantillons prélevés et les filtres non utilisés servant de témoins.

## EXPRESSION DES RÉSULTATS

### 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  $\text{NCl}_3$ ) est donnée par :

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

- avec :
- $C_{\text{Cl}_2}$  (mg/L) : concentration de l'échantillon en équivalent-chlore
  - $C_b$  (mg/L) : concentration moyenne des témoins 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, exprimé en  $\text{NCl}_3$ , est donnée par :

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

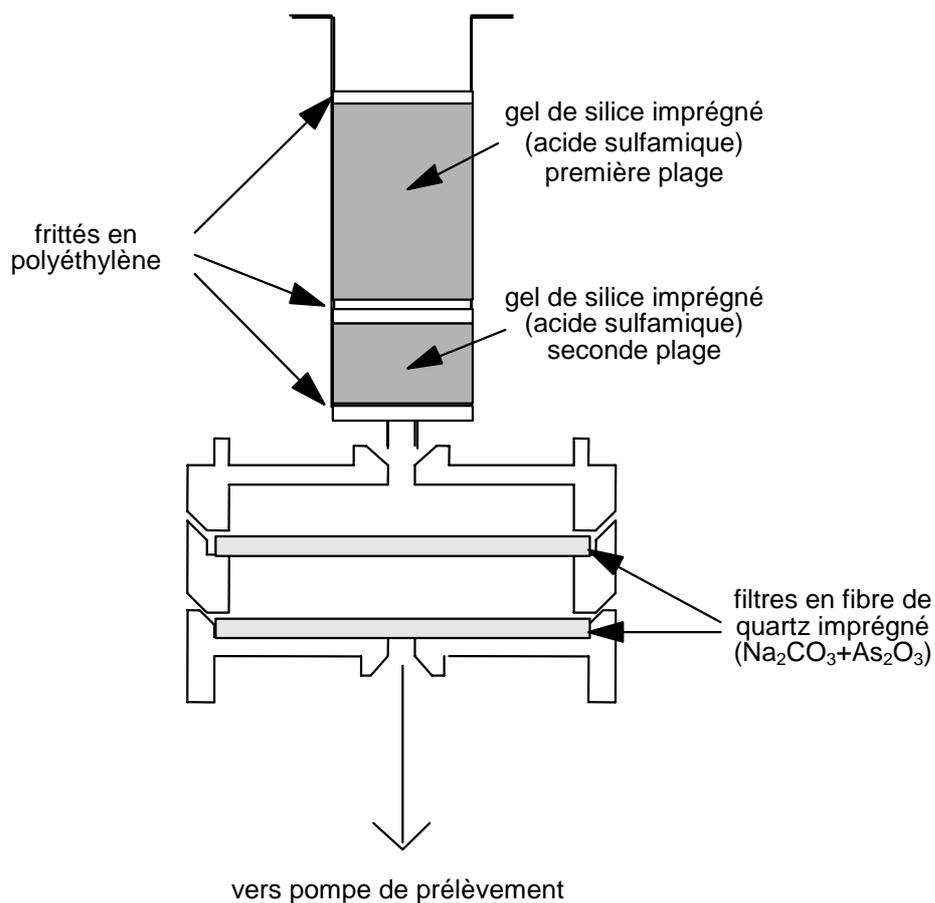
- avec :  $C_{Cl^-}$  (mg/L) : concentration de l'ion dans l'échantillon  
 $C_b$  (mg/L) : concentration moyenne dans les témoins  
 $v$  (mL) : volume de reprise des échantillons  
 $PM_P$  (g/mol) : masse moléculaire du polluant, ici trichlorure d'azote (120,5 g/mol)  
 $PM_I$  (g/mol) : masse moléculaire 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.

## BIBLIOGRAPHIE

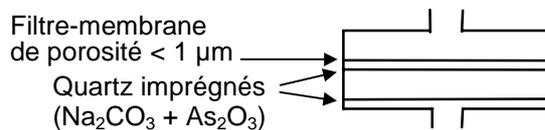
- [1] Chlorine in Workplace Atmospheres. Method ID-101, in OSHA Analytical Methods Manual, 1981, 23 p.
- [2] BARBEE S.J., THACKARA J.W. AND RINEHART W.E. - Acute inhalation toxicology of nitrogen trichloride. Am. Ind. Hyg. Ass. J. 44, 1983, pp. 145-146.
- [3] GAGNAIRE F., AZIM S., BONNET P., HECHT G. AND HÉRY M. - Comparison of the sensory irritation response in mice to chlorine and nitrogen trichloride. J. 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] HÉRY 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., HÉRY 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] 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.
- [10] HÉRY M., GERBER J.M., HECHT G., SUBRA I., POSSOZ C., AUBERT S., DIEUDONNÉ M., ANDRÉ J.C. - Exposure to chloramines in a green salad processing plant. Annals of Occupational Hygiene, vol. 42, 1998, n° 7, pp. 437-451.

## ANNEXE 1 MONTAGE DE L'ÉCHANTILLONNEUR

Détermination de façon indépendante de  $\text{NCl}_3$  et des autres composés chlorés



Détermination de tous les composés chlorés sans distinction



## ANNEXE 2 EFFICACITÉ DE COLLECTION ET ESSAIS DE CONSERVATION

### PRÉLÈVEMENT SUR TUBE + CASSETTE

#### Efficacités de collection de différents supports

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

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 %
J + 3	978 µg	100 %	89 %
J + 10	929 µg	100 %	92,9 %
J + 30	917 µg	100 %	81,3 %

#### 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 %
J + 3	1 100 µg	100 %	98,3 %
J + 10	1 150 µg	100 %	95,5 %
J + 30	1 065 µg	100 %	85 %

## Trichlorure d'azote

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

## 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 [9].

### 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

## 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 échantillonneurs  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