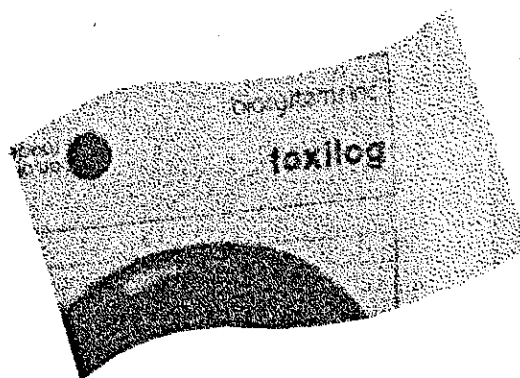


**Évaluation
de composés chlorés
dans l'air de milieux de travail**



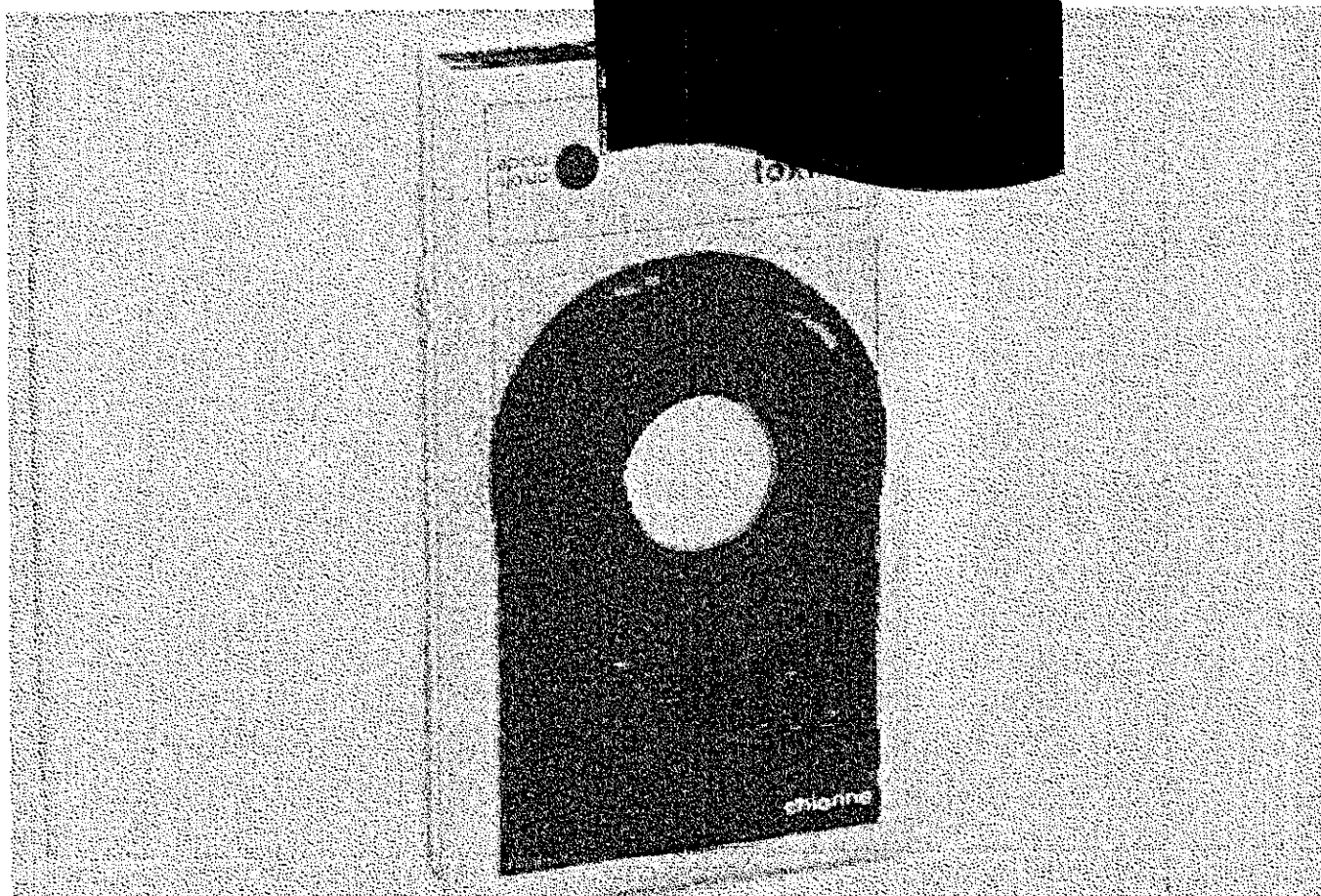
**ÉTUDES ET
RECHERCHES**

**Nicole Goyer
Rodrigue Gravel**

Février 1998

R-176

RAPPORT



IRSST
Institut de recherche
en santé et en sécurité
du travail du Québec

La recherche, pour mieux comprendre

L'Institut de recherche en santé et en sécurité du travail du Québec (IRSST) est un organisme de recherche scientifique voué à l'identification et à l'élimination à la source des dangers professionnels, et à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes. Financé par la CSST, l'Institut réalise et finance, par subvention ou contrats, des recherches qui visent à réduire les coûts humains et financiers occasionnés par les accidents de travail et les maladies professionnelles.

Pour tout connaître de l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par la CSST et l'Institut.

Les résultats des travaux de l'Institut sont présentés dans une série de publications, disponibles sur demande à la Direction des communications.

Il est possible de se procurer le catalogue des publications de l'Institut et de s'abonner à *Prévention au travail* en écrivant à l'adresse au bas de cette page.

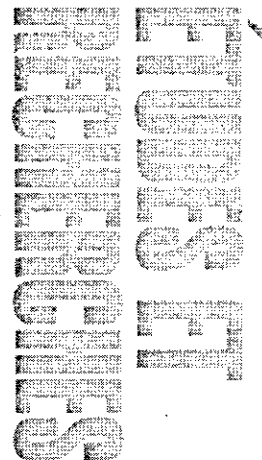
ATTENTION

Cette version numérique vous est offerte à titre d'information seulement. Bien que tout ait été mis en œuvre pour préserver la qualité des documents lors du transfert numérique, il se peut que certains caractères aient été omis, altérés ou effacés. Les données contenues dans les tableaux et graphiques doivent être vérifiées à l'aide de la version papier avant utilisation.

Dépôt légal
Bibliothèque nationale du Québec

IRSST - Direction des communications
505, boul. de Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : (514) 288-1 551
Télécopieur: (514) 288-7636
Site internet : www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche en santé
et en sécurité du travail du Québec,

Évaluation de composés chlorés dans l'air de milieux de travail



Nicole Goyer et Rodrigue Gravel
Programme soutien analytique, IRSST

avec la collaboration de
**Diane Cormier, Christine Laliberté, Pierre Larivière,
Julie McCabe, Annie Ouellet**
Programme hygiène et toxicologie, IRSST
Brigitte Roberge
Programme soutien analytique, IRSST

RAPPORT

Résumé

Le chlore et ses composés trouvent de nombreuses utilisations dans les procédés industriels. Deux applications retiennent l'attention du point de vue des risques encourus par les travailleurs soit celle concernant le traitement des eaux de consommation et celle reliée au blanchiment de la pâte de papier. Quatre composés chlorés sont susceptibles d'être retrouvés prioritairement dans ces milieux de travail : le chlore (Cl_2), le bioxyde de chlore (ClO_2), l'acide chlorhydrique (HCl) et le chloroforme (CHCl_3). Ces composés ayant des toxicités et des valeurs admissibles d'exposition différentes, il importe de bien les distinguer et de les quantifier spécifiquement, objectif principal de cette étude.

Dans un premier temps, des générateurs de chlore et de bioxyde de chlore fonctionnant par pile électrochimique ont été évalués et se sont avérés des outils d'étalonnage facilement utilisables et fiables. L'étude a ensuite porté sur l'évaluation d'analyseurs munis de senseurs pour le chlore et l'acide chlorhydrique. Considérant une erreur de l'ordre de 20 %, les senseurs de chlore sont recommandés pour la mesure du chlore en absence de bioxyde de chlore, d'hydrogène sulfuré et de bioxyde d'azote. Considérant une erreur de l'ordre de 20 % et après détermination du facteur de réponse, ils sont recommandés pour la mesure du bioxyde de chlore en absence de chlore, d'hydrogène sulfuré et de bioxyde d'azote. Cependant, en présence de chlore, il est possible d'utiliser un filtre humidifié d'acide sulfamique qui retient le chlore et laisse passer le bioxyde qui peut être ainsi quantifié ; le chlore quant à lui ne peut être soustrait de la réponse chlore + bioxyde de chlore, celle-ci n'étant pas additive et prévisible. En effet, en présence d'un mélange chlore + bioxyde de chlore, la réponse obtenue était toujours plus faible que la réponse attendue et cet effet était d'autant plus important que les concentrations étaient élevées. Le chlore doit alors être mesuré par la méthode de référence utilisant des barboteurs et demandant une analyse subséquente en laboratoire. À cause des nombreux facteurs qui ont influencé la réponse du senseur d'acide chlorhydrique, cet instrument ne devrait pas être utilisé en milieu de travail. La mesure de l'acide chlorhydrique peut être faite par la méthode de référence nécessitant un échantillonnage sur gel de silice et analyse par chromatographie ionique.

L'utilisation d'un moniteur basé sur l'infrarouge et muni d'un détecteur photoacoustique est recommandée pour la mesure du chloroforme en présence d'autres produits chlorés.

Le choix des méthodes d'évaluation des produits chlorés repose essentiellement sur la connaissance des produits présents, leur identification pouvant être faite par les méthodes de référence. Selon les produits présents, la mesure se fera par les analyseurs à lecture directe ou par les méthodes de référence.

TABLE DES MATIÈRES

	Résumé	i
1.	Objectifs de l'étude	1
2.	Méthodologie	1
3.	Résultats	3
3.1	Évaluation des générateurs de chlore et de bioxyde de chlore	3
3.2	Évaluation des analyseurs de chlore	5
3.2.1	Influence des conditions de température et d'humidité	5
3.2.2	Réponse des analyseurs au chlore	5
3.2.3	Réponses des analyseurs au bioxyde de chlore	6
3.2.4	Réponse des analyseurs au mélange chlore / bioxyde de chlore	9
3.2.5	Réponse des analyseurs à l'acide chlorhydrique	9
3.2.6	Réponse des analyseurs au chloroforme	9
3.2.7	Réponses des analyseurs à d'autres gaz	10
3.3	Évaluation de l'efficacité du filtre interférentiel d'acide sulfamique	10
3.4	Évaluation de l'analyseur d'acide chlorhydrique	10
3.5	Évaluation de l'analyseur photoacoustique pour le chloroforme	11
4.	Analyse des résultats	12
4.1	Techniques de génération de chlore et de bioxyde de chlore	12
4.2	Analyseurs de chlore et d'acide chlorhydrique	12
4.3	Utilisation de filtre interférentiel	13
4.4	Analyseur de chloroforme	13
5.	Conclusion	14
6.	Références	16
	ANNEXE 1 : PHOTOS DES CHAMBRES D'ESSAIS	17

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Conformité des générateurs	4
Tableau 2 : Durée de vie de l'électrolyte des générateurs	5
Tableau 3 : Exemples de réponses des analyseurs au mélange $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$	9
Tableau 4 : Influence des conditions climatiques sur le senseur d'acide chlorhydrique	11
Tableau 5 : Techniques de mesure des produits chlorés en milieu de travail	15

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Réponse des analyseurs de chlore au chlore	7
Figure 2 : Réponse des analyseurs de chlore au bioxyde de chlore	8

1. Objectifs de l'étude

Le chlore trouve de nombreuses utilisations dans les procédés industriels. Il est utilisé comme matière première dans la synthèse de produits, comme agent germicide ou comme agent de blanchiment. C'est un élément très réactif qui selon les conditions de pH ou en présence de composés organiques ou inorganiques, se présentera sous plusieurs états d'oxydation et conduira à la formation de différents composés. Deux applications retiennent l'attention du point de vue des risques encourus par les travailleurs soit celle concernant le traitement des eaux de consommation et celle reliée au blanchiment de la pâte de papier. Considérant les produits de base et les réactions mises en cause, quatre composés chlorés sont susceptibles d'être retrouvés prioritairement dans ces milieux de travail : le chlore gazeux (Cl_2), le bioxyde de chlore (ClO_2), l'acide chlorhydrique (HCl) et le chloroforme (CHCl_3). Ces composés ayant des toxicités et des valeurs admissibles d'exposition différentes, il importe de bien les distinguer et de les quantifier spécifiquement¹⁻⁶.

L'objectif principal de cette étude était de développer une stratégie de mesure spécifique des composés chlorés basée sur l'utilisation d'analyseurs à lecture directe, munis si nécessaire de filtre interférentiel. Cette étude devait ainsi permettre d' :

- évaluer le comportement et la pertinence d'utiliser des générateurs portatifs de Cl_2 et de ClO_2 fonctionnant par pile électrochimique comme outils d'étalonnage des analyseurs ;
- évaluer le comportement des analyseurs munis de pile électrochimique pour le Cl_2 et le HCl en présence des différents produits chlorés ;
- comme le même senseur sert à la détection du chlore et du bioxyde de chlore, évaluer l'efficacité de l'acide sulfamique comme filtre interférentiel, fixant le chlore et laissant passer le bioxyde de chlore pour la mesure de ces composés présents simultanément;
- évaluer le comportement d'un analyseur basé sur l'infrarouge et détectant par photoacoustique pour la mesure du chloroforme.

2. Méthodologie

L'étude devait se dérouler en deux parties. La première partie a été réalisée et consistait à évaluer en laboratoire le comportement et la performance de différents instruments. Pour le chlore et le bioxyde de chlore, l'évaluation a porté sur des générateurs et des analyseurs fonctionnant par pile électrochimique. L'utilisation des générateurs comme outil d'étalonnage a été considérée. Pour les analyseurs incluant aussi celui pour l'acide chlorhydrique, les essais ont regardé l'effet des conditions environnementales de température et d'humidité, la spécificité, la précision, l'exactitude et le temps de réponse des senseurs. Comme le même senseur sert à la détection du chlore et du bioxyde de chlore, l'utilisation d'un filtre captant un produit et laissant passer l'autre a été testée de façon à pouvoir mesurer les deux composés l'un directement à travers le filtre et l'autre par différence. La spécificité d'un moniteur basé sur l'infrarouge pour la mesure du chloroforme a été vérifiée. Cette première partie visait à proposer une stratégie de mesure de l'exposition des travailleurs à ces produits chlorés. La deuxième partie devait vérifier l'application de ces résultats, notamment au niveau du filtre interférentiel, dans le milieu de travail. À cause des résultats obtenus, il n'a pas été jugé pertinent de faire de tels essais.

Les essais en laboratoire ont été faits à l'intérieur de trois chambres de génération. La chambre #1 mesurait 30,5 cm x 30,5 cm x 91,5 cm, la chambre #2 mesurait 37 cm x 37 cm x 61 cm et la chambre #3 était un pot cylindrique de 3 litres. L'annexe 1 montre des photos des différents montages. Pour les essais à température élevée, un élément chauffant équipé d'une thermistance et d'un contrôleur, conçu et réalisé à l'atelier d'électronique de l'IRSST a été utilisé. Les hauts taux d'humidité ont été obtenus à l'aide d'un évaporateur. Les températures ont été suivies par un instrument de référence mesurant les variations de résistance alors que les taux d'humidité l'ont été par un instrument mesurant les variations de capacitance (Miller-Neilson Research Inc, modèle HCS-310). Les vitesses d'air ont été mesurées à l'aide d'un anémomètre à compensation thermique (Velocicalc, modèle 8355, TSI Incorporated). L'écoulement d'air était maintenu à une vitesse de l'ordre de 0,10 m/sec, nécessaire pour des détecteurs fonctionnant par diffusion passive. Lors des essais avec les mélanges de chlore et de bioxyde de chlore, les analyseurs n'ont pas été placés dans la chambre d'essai. Les mélanges ont été acheminés directement aux analyseurs via leur module d'étalonnage à l'aide d'un tube en T, ce qui permettait d'envoyer le chlore seul, le bioxyde de chlore seul ou les deux simultanément.

Le chlore a été généré soit à partir d'un générateur fonctionnant par pile électrochimique (Advanced Calibration Designs Inc., Model 100-Cl₂), soit à partir d'une bonbonne de gaz (Praxair Products Inc., 10 et 88 ppm Cl₂ dans l'azote selon les certificats d'analyse). Le bioxyde de chlore a été généré par un générateur fonctionnant par pile électrochimique (Advanced Calibration Designs Inc., Model 150-ClO₂). L'acide chlorhydrique a été généré soit par passage d'un courant d'air zéro au-dessus d'une solution concentrée et dilution avec de l'air zéro, soit à partir d'une bonbonne de gaz (Praxair Products Inc., 10 ppm chlorure d'hydrogène dans l'azote). Les concentrations générées ont été comparées à celles obtenues par les méthodes standard de l'IRSST : barbotage dans une solution d'iodure de potassium et analyse par chromatographie ionique pour le chlore et le bioxyde de chlore, adsorption sur tube de gel de silice et analyse par chromatographie ionique pour l'acide chlorhydrique⁷⁻⁹. Le chloroforme a été généré par passage de l'air zéro au-dessus du produit pur. Des tubes colorimétriques (Drager Canada Ltd) ont été utilisés pour connaître instantanément les concentrations générées en chloroforme.

Les valeurs de concentrations générées étaient dépendantes des techniques de génération notamment dans le cas du bioxyde de chlore où la seule technique était le générateur à pile électrochimique. Les concentrations visées devaient couvrir les valeurs d'exposition spécifiées dans le règlement québécois⁶. Dans le cas du chlore, les concentrations générées ont couvert de 0,2 à 20 fois la valeur limite de 1 ppm pour une exposition de 8 heures, incluant ainsi la valeur de 3 ppm pour une exposition de 15 minutes. Pour le bioxyde de chlore, la gamme couvrait de 1 à 10 fois la valeur limite de 8 heures. L'acide chlorhydrique et le chloroforme ont été générés à des concentrations équivalentes à la valeur de concentration moyenne permise lors des vérifications de spécificité. La réponse des instruments a aussi été vérifiée en présence d'hydrogène sulfuré et de monoxyde de carbone qui sont des contaminants présents dans les milieux de travail visés. Ces gaz ont été générés à partir de bonbonnes certifiées et ont été acheminés directement aux analyseurs via le système d'étalonnage.

Les instruments à lecture directe évalués pour le chlore, le bioxyde de chlore et l'acide chlorhydrique étaient des analyseurs de type dosimètre à diffusion passive de marque Toxilog 1803DL de Biosystems Inc. Ces analyseurs affichent la concentration instantanée et permettent également l'accumulation de données conduisant à une mesure de dose. Lors de l'élaboration du protocole de l'étude, trois senseurs (ou piles électrochimiques) devaient être disponibles dont un pour le Cl_2 , un pour le ClO_2 et un pour le HCl . Dans les faits, le senseur pour le bioxyde de chlore était le même que pour le chlore. Les essais ont donc porté sur deux types de senseurs et trois instruments. Pour le chloroforme, un instrument à lecture directe basé sur l'infrarouge muni d'un détecteur photoacoustique (Multi-gas Monitor, type 1302, Bruel et Kjaer) a été utilisé¹⁰⁻¹².

L'efficacité de l'acide sulfamique comme filtre interférentiel devant fixer le chlore et laisser passer le bioxyde de chlore a été testée lorsqu'il est sous forme liquide en solution dans l'eau, sous forme solide en granules et en milieu humide¹³.

3. Résultats

Les résultats sont regroupés en fonction des objectifs poursuivis par l'étude.

3.1 Évaluation des générateurs de chlore et de bioxyde de chlore

Les générateurs de chlore et de bioxyde de chlore de marque ADC fonctionnent par pile électrochimique et la concentration générée est fonction du courant appliqué et du débit d'air de mélange. Le taux de génération est compensé électroniquement pour la variation de densité de l'air due à la température mais non pour celle due à l'altitude. La température de référence est de 20°C. Selon le manufacturier, la concentration désirée est obtenue par l'équation suivante :

$$\text{ppm généré} = \text{courant (mA)} / [\text{débit (LPM)} \times 0,0718(\text{mA/LPM}) \times F] \quad (1)$$

où F = facteur du gaz = 2 pour Cl_2 et 1 pour ClO_2

Le générateur de chlore possédait trois sélecteurs de concentrations pré-déterminées : 1, 3 et 10 ppm; celui de bioxyde de chlore en possédait un à 1 ppm.

La concordance entre les sélecteurs de concentrations et les concentrations théoriques a d'abord été assurée en vérifiant et ajustant au besoin les voltages selon l'équation (1). Pour chaque sélecteur, les concentrations correspondantes à la sortie des générateurs ont été mesurées par la méthode de référence utilisant des barboteurs. À cause de la résistance au passage de l'air créée par ce type de milieu capteur, le gaz sortant des générateurs n'a pu être envoyé directement dans les barboteurs; le gaz a dû être généré dans une chambre et mesuré après atteinte d'une concentration stable suivie par les analyseurs à lecture directe. Pour le bioxyde de chlore, puisqu'il n'y avait qu'un seul sélecteur de concentrations, d'autres concentrations ont aussi été vérifiées en variant le voltage. Les essais ont été faits à la température de référence et à un taux d'humidité de l'ordre de 20%. Aucun dioxyde de chlore n'a été décelé lors de la génération de chlore. Le niveau de chlore décelé lors de la génération

de bioxyde de chlore correspondait au niveau de base mesuré dans les témoins. Les résultats sont rapportés au Tableau 1.

En tenant compte du coefficient de variation de 9,7 % de la méthode de référence, l'erreur au niveau de la précision (répétabilité) et de l'exactitude du générateur seul était de l'ordre de 15 % pour le chlore. Pour le générateur de bioxyde de chlore, l'erreur sur la précision était également de l'ordre de 15 %, cependant, la concentration mesurée était toujours la moitié de celle calculée à partir de l'équation (1) pour le voltage et le débit choisis. Le facteur spécifié pour le bioxyde de chlore dans l'équation ne semble donc pas correct.

Le temps d'équilibre, tel que mesuré directement à la sortie des générateurs par un analyseur à lecture directe était inférieur à 5 minutes, tel que spécifié par le manufacturier.

Tableau 1 : Conformité des générateurs

Concentration théorique (ppm)	Concentration mesurée (ppm)
Générateur de chlore	
1,0 (sélecteur : 1ppm)	1,06 ± 0,18 (n=10)
3,0 (sélecteur : 3 ppm)	3,34 ± 0,38 (n=13)
10,0 (sélecteur : 10 ppm)	8,98 ± 1,21 (n=7)
Générateur de bioxyde de chlore	
0,5 (ajusté par voltage)	0,22 ± 0,04 (n=7)
1,0 (sélecteur : 1 ppm)	0,45 ± 0,05 (n=12)
2,0 (ajusté par voltage)	0,95 ± 0,12 (n=7)
3,0 (ajusté par voltage)	1,90 ± 0,16 (n=4)

n = nombre d'essais

Un facteur important à considérer lors de l'utilisation des générateurs est la durée de l'électrolyte des piles électrochimiques. Selon le manufacturier, la durée de vie de l'électrolyte serait pour une génération de 1 ppm à un débit de 0,5 L/min, de 500 heures pour le chlore et de 100 heures pour le bioxyde de chlore. Les analyseurs de type dosimètres demandent un débit de 1 L/min. En supposant une relation linéaire entre la durée de vie et le débit et entre la durée de vie et la concentration générée, les durées de vie théoriques de l'électrolyte des générateurs utilisés pour étalonner des dosimètres peuvent être calculées telles que rapportées au Tableau 2.

Tableau 2 : Durée de vie de l'électrolyte des générateurs

Concentration générée	Durée de vie (heures)
Générateur de chlore (Débit : 1 L/min)	
1 ppm	250
3 ppm	83
10 ppm	25
Générateur de bioxyde de chlore (Débit : 1 L/min)	
1 ppm	50

3.2 Évaluation des analyseurs de chlore

Les analyseurs Toxilog modèle 1803DL de Biosystems Inc ont été retenus pour cette étude. Les trois analyseurs ont été équipés de senseurs pour le chlore et ont été étalonnés suivant la méthode spécifiée par le manufacturier.

L'évaluation des analyseurs s'est basée sur les spécifications techniques de l'instrument données par le manufacturier. La fonction accumulation et traitement des données n'a pas été considérée dans cette évaluation puisqu'elle est déjà connue, l'IRSST possédant des analyseurs Toxilog similaires pour d'autres contaminants.

3.2.1 Influence des conditions de température et d'humidité

Le manufacturier spécifie une température d'opération de -5 à 45 °C (20 à 115 °F). Aucune spécification n'est rapportée pour les taux d'humidité. Les dosimètres ont été exposés à des variations de température de 21 à 37 °C à un taux d'humidité inférieur à 30 % puis à des variations d'humidité de 19 à 100 % à une température de l'ordre de 22 °C. Aucune dérive significative du zéro n'a été observée.

Les analyseurs de chlore ne sont donc pas affectés par les conditions environnementales de température et d'humidité.

3.2.2 Réponse des analyseurs au chlore

La précision, l'exactitude et le temps de réponse ont été évaluées. Des concentrations de chlore de 0,2 à 20 ppm ont été générées et la réponse de chacun des analyseurs a été comparée à la concentration mesurée par la méthode standard (concentration moyenne de 3 ou 4 barboteurs) et les relations sont présentées à la Figure 1. Les essais ont été faits à la température ambiante soit entre 20 et 22 °C et à un taux d'humidité inférieur à 50 %. La concentration de bioxyde de chlore était

toujours inférieure à la limite de détection analytique.

Les coefficients de corrélation pour les trois analyseurs étaient supérieurs à 0,97 et les pourcentages de variation inférieurs à 20 %.

De ces résultats, il ressort que :

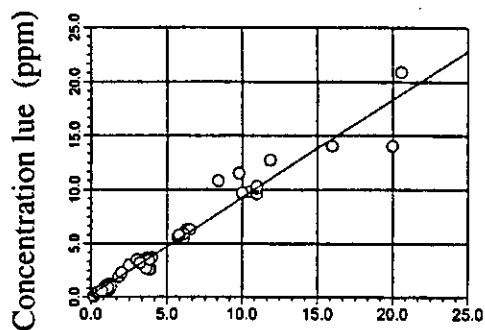
- les senseurs de chlore avaient des comportements similaires;
- en présence de chlore uniquement, l'erreur sur l'exactitude et la précision des instruments était de l'ordre de 20 %; aucune spécification n'est donnée par le fabricant.
- le temps de réponse des instruments était de l'ordre de 3 minutes, tel que spécifié par le fabricant.

3.2.3 Réponses des analyseurs au bioxyde de chlore

Des concentrations de bioxyde de chlore de 0,1 à 1 ppm ont été générées et la réponse de chacun des analyseurs a été comparée à la concentration mesurée par la méthode standard (concentration moyenne de 3 ou 4 barboteurs) et les relations sont présentées à la Figure 2. Les essais ont été faits à la température ambiante soit entre 20 et 22 °C et à un taux d'humidité inférieur à 50 %. Pour tous les échantillons incluant les témoins, la concentration résiduelle de chlore était de l'ordre de 0,2 ppm.

Les coefficients de corrélation pour les trois analyseurs étaient supérieurs à 0,91 et les pourcentages de variation inférieurs à 20 %. Les facteurs de réponse des senseurs de chlore au bioxyde de chlore ont varié d'un instrument à l'autre. De l'ordre de 4 dans le cas de deux des analyseurs, il était de 7 pour le troisième. Ce facteur de réponse a cependant semblé constant pour un senseur donné. Aucune information concernant le comportement des analyseurs de chlore en présence de bioxyde de chlore n'est donnée dans le manuel du fabricant.

Figure 1 : Réponse des analyseurs de chlore au chlore

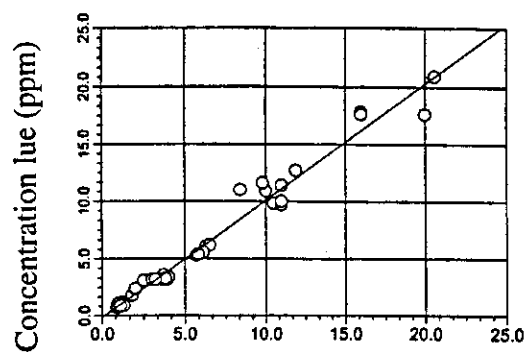


Analyseur #1

$$y = 0,90x + 0,20$$

(n = 43)

Concentration générée (ppm)

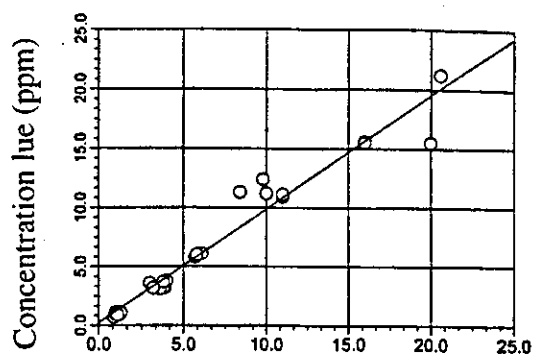


Analyseur #2

$$y = 1,01x - 0,13$$

(n = 39)

Concentration générée (ppm)



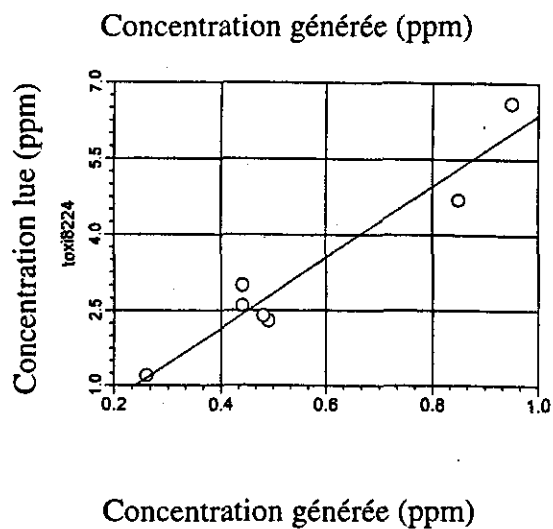
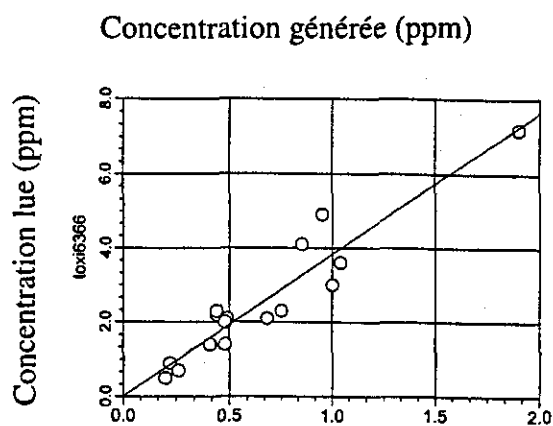
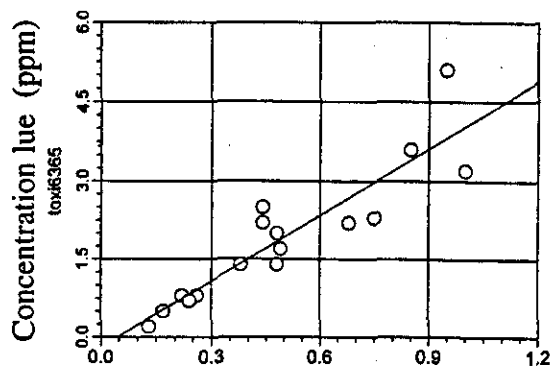
Analyseur #3

$$y = 0,96x + 0,24$$

(n = 28)

Concentration générée (ppm)

Figure 2 : Réponse des analyseurs de chlore au bioxyde de chlore



3.2.4 Réponse des analyseurs au mélange chlore / bioxyde de chlore

La présence simultanée de chlore et de bioxyde de chlore a influencé de façon imprévisible la réponse des analyseurs. En fait, en présence d'un mélange de chlore et de bioxyde de chlore, la réponse attendue (addition des réponses individuelles) était toujours plus faible comme si la présence de chlore diminuait la réponse de l'analyseur au bioxyde de chlore ou vice-versa et ce, pour les trois analyseurs utilisés. Cet effet négatif a semblé d'autant plus important que les concentrations étaient élevées. Un phénomène de saturation de la pile électrochimique pourrait expliquer cette dernière observation. Le tableau 3 rapporte des exemples de résultats obtenus.

Tableau 3 : Exemples de réponses des analyseurs au mélange $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$

Concentration lue (ppm) Analyseur # 1			Concentration lue (ppm) Analyseur # 2			Concentration lue (ppm) Analyseur # 3		
Cl_2	ClO_2^*	$\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$	Cl_2	ClO_2^*	$\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$	Cl_2	ClO_2^*	$\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$
0,1	0,2	0,2	-	-	-	-	-	-
0,4	0,5	0,6	-	-	-	-	-	-
0,5	0,7	0,9	-	-	-	-	-	-
0,9	1,4	1,6	-	-	-	-	-	-
1,1	1,6	1,5	1,1	1,6	1,4	1,1	2,3	1,6
1,3	3,2	2,5	1,3	3,0	2,6	1,3	3,9	3,

* Concentration lue par l'analyseur et non celle générée

3.2.5 Réponse des analyseurs à l'acide chlorhydrique

Une concentration de l'ordre de 10 ppm d'acide chlorhydrique a été générée. Les lectures sur les analyseurs oscillaient entre 0 et -0,2 ppm. Les lectures de la concentration de chlore ou de bioxyde de chlore n'ont pas été influencées en présence d'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique n'est donc pas considéré comme une interférence.

3.2.6 Réponse des analyseurs au chloroforme

Une concentration de l'ordre de 5 ppm de chloroforme a été générée. Les lectures sur les analyseurs oscillaient entre 0 et -0,1 ppm. Les lectures de la concentration de chlore ou de bioxyde de chlore n'ont pas été influencées en présence de chloroforme. Le chloroforme n'est donc pas considéré comme une interférence.

3.2.7 Réponses des analyseurs à d'autres gaz

Une concentration de 8,4 ppm de H_2S a été générée et les lectures ont été de - 6,8 ppm pour l'analyseur # 1 et - 3,7 ppm pour l'analyseur # 3. Cette interférence négative était rapportée par le manufacturier, soit une lecture de - 20 ppm pour une concentration de 100 ppm.

Une concentration de 89 ppm de CO a été générée et les lectures ont été de - 0,3 ppm pour l'analyseur # 1 et -0,5 ppm pour l'analyseur # 3. Selon le manufacturier, une concentration de 100 ppm de CO ne devrait pas donner de lecture.

La seule autre interférence mentionnée par le manufacturier est le NO_2 qui donnerait une lecture de 120 ppm pour une concentration de 100 ppm.

3.3 Évaluation de l'efficacité du filtre interférentiel d'acide sulfamique

Puisque au départ, on s'attendait à ce que le capteur de chlore réponde également au bioxyde de chlore, l'utilisation d'un filtre pouvant capter l'un des deux et laisser passer l'autre avait été retenue comme stratégie. L'acide sulfamique a déjà été rapporté dans la littérature comme composé capable de fixer le chlore et de laisser diffuser le bioxyde de chlore.

Un premier test empirique a été fait en plaçant l'acide sulfamique sous forme de granules dans un tube de plastique et en faisant passer une concentration de chlore de 2 ppm. Le chlore n'a pas été retenu. Des tests subséquents ont été faits avec une solution aqueuse et cette technique a permis de retenir effectivement le chlore. Finalement, des essais ont été faits sur les granules humidifiés et leur efficacité (supérieure à 95%) s'est maintenue à des concentrations allant jusqu'à 27 ppm de chlore. Des essais ont également démontré que l'eau seule n'arrête pas le chlore. Le bioxyde de chlore quant à lui diffuse à travers le filtre à plus de 95 %.

3.4 Évaluation de l'analyseur d'acide chlorhydrique

Un seul capteur d'acide chlorhydrique a été installé sur un analyseur Toxilog modèle 1803DL de Biosystems Inc. Il a été étalonné selon les spécifications du manufacturier.

Le capteur d'acide chlorhydrique est fortement influencé par les variations d'humidité relative tel que démontré par les résultats du tableau 4. Pour des températures variant de 22 à 40 °C, en absence d'acide chlorhydrique, les lectures ont varié entre 0 et +3,7 ppm, donc une influence significative.

Tableau 4 : Influence des conditions climatiques sur le senseur d'acide chlorhydrique

Température stable : 22 °C		Température stable : 40 °C	
Taux d'humidité	Lecture de l'analyseur (ppm)	Taux d'humidité (%)	Lecture de l'analyseur (ppm)
30 %	0,0 ppm	30 %	0,9 ppm
50 %	0,2 ppm	35 %	1,4 ppm
65 %	0,9 ppm	50 %	2,6 ppm
75 %	1,2 ppm	75 %	3,3 ppm
97 %	1,9 ppm	90 %	3,7 ppm

D'autres types d'essais ponctuels ont été faits avec ce senseur. Les résultats ont montré qu'il ne répondait pas à la présence de chlore ou de bioxyde de chlore. Il a répondu de façon négative au CO soit une lecture de -1,6 ppm pour une concentration de 89 ppm et de façon positive au H₂S soit + 6,5 ppm pour une concentration de 8,4 ppm. Selon le manufacturier, plusieurs produits interfèrent sur la réponse ; ainsi, 100 ppm de CO donne une lecture de 5, 100 ppm de H₂S une lecture de 60, 100 ppm de SO₂ une lecture de 100, 100 ppm de NO une lecture de 240, 100 ppm de NO₂ une lecture de 15 et 100 ppm de Cl₂ une lecture de 30.

3.5 Évaluation de l'analyseur photoacoustique pour le chloroforme

Le moniteur photoacoustique de marque Bruel & Kjaer modèle 1302 muni du filtre UA-980 a été utilisé pour la mesure du chloroforme. La limite de détection est de 0,006 ppm à 25 °C. Pour une gamme de concentrations de 0,006 à 600 ppm, la précision et l'exactitude spécifiées par le manufacturier sont respectivement de 1 et 2,5 % de la lecture. Le moniteur photoacoustique n'a pas réagi à des concentrations de 1 et 2 ppm de bioxyde de chlore, de 10 ppm d'acide chlorhydrique et 18 ppm de chlore. Un système de compensation permet de soustraire l'influence due à l'humidité de l'air.

4. Analyse des résultats

4.1 Techniques de génération de chlore et de bioxyde de chlore

Quel que soit le type d'instrument utilisé pour la mesure des produits chlorés, celui-ci doit toujours être étalonné avant utilisation. La fiabilité de la technique d'étalonnage doit être connue.

Le chlore est disponible en bonbonne; cependant, en plus du risque relié à la manipulation et à l'entreposage de bonbonnes, notre expérience a montré que la concentration spécifiée sur le certificat d'analyse de ces bonbonnes n'est pas fiable : ainsi, les 3 bonbonnes certifiées à 10 ppm étaient en réalité à 7,9, 17,9 et 20,7 ppm. À cause de son instabilité, le bioxyde de chlore n'est pas disponible en bonbonne. L'utilisation de générateurs portatifs fonctionnant par pile électrochimique s'est avérée pour sa part, une technique facile d'utilisation et fiable pour les deux gaz. La présente étude sur les générateurs de la compagnie Advanced Calibration Design a montré que :

- la génération de chlore ou de bioxyde de chlore était spécifique;
- l'erreur sur la précision (répétabilité) des générateurs était de l'ordre de 15 %;
- l'erreur sur l'exactitude était de l'ordre de 15 % pour le chlore. Dans le cas du bioxyde de chlore, la réponse était systématiquement la moitié de la valeur attendue, d'où le questionnement quant au facteur à appliquer dans l'équation pour le calcul de la concentration résultante, tel qu'indiqué par le manufacturier. Il est important de noter que les essais ont été faits sur un seul générateur de chaque type;
- les générateurs peuvent être utilisés comme outils directs d'étalonnage pour des analyseurs ne créant pas de restriction au passage de l'air comme c'est le cas pour les analyseurs fonctionnant par diffusion passive, si les recommandations suivantes sont suivies :
 - lors de la première utilisation, déterminer la précision et le facteur de réponse de l'instrument en utilisant la méthode de référence;
 - à chaque utilisation, vérifier et ajuster le voltage au besoin;
 - à chaque utilisation, vérifier et ajuster le débit au besoin;
 - à chaque utilisation, vérifier le niveau de l'électrolyte
 - à chaque utilisation, vérifier l'état des piles.
- pour des instruments ou des techniques de prélèvement créant une résistance au passage de l'air, le gaz doit être généré dans une chambre et la concentration résultante mesurée par la méthode de référence ou par un instrument à lecture directe.

4.2 Analyseurs de chlore et d'acide chlorhydrique

Les analyseurs étudiés fonctionnaient par pile électrochimique. Les essais ont montré que :

- les analyseurs munis d'un capteur pour le chlore ont offert une performance acceptable au niveau de la mesure du chlore gazeux seul. L'erreur sur leur précision et leur exactitude était de l'ordre de 20 %. Ils ont répondu à la présence de bioxyde de chlore et d'hydrogène sulfuré.

Selon le fabricant, ils répondent également au bioxyde d'azote. Les variations de température et d'humidité et la présence d'acide chlorhydrique, de chloroforme ou de monoxyde de carbone n'ont pas causé d'interférence significative sur la réponse du capteur.

- en présence de bioxyde de chlore, les facteurs de réponse des capteurs de chlore ont varié d'un instrument à l'autre, démontrant cependant une constance pour un capteur donné. L'erreur sur leur précision et exactitude était de l'ordre de 20 %. La présence d'acide chlorhydrique ou de chloroforme n'a pas affecté la réponse des capteurs au bioxyde de chlore.
- en présence d'un mélange de chlore et de bioxyde de chlore, un effet négatif a été observé à savoir que la présence de chlore diminuait la réponse de l'analyseur au bioxyde de chlore ou vice-versa. Aucune explication ne peut être fournie à ce comportement observé pour les trois analyseurs.
- à cause de la très grande influence des variations d'humidité relative et de température et de la présence de différents gaz sur la réponse du capteur pour l'acide chlorhydrique, l'utilisation de cet instrument en milieu de travail est déconseillée.

4.3 Utilisation de filtre interférentiel

L'efficacité de l'acide sulfamique à capter le chlore et à laisser diffuser le bioxyde de chlore a été démontrée lorsqu'il est en milieu humide. Cette observation cause des difficultés d'application telles que le maintien de l'humidité du filtre en cours d'échantillonnage et la création d'une résistance importante au passage de l'air affectant la lecture des instruments fonctionnant par diffusion passive. Un mécanisme de compensation de la perte de charge devrait être installé. Cependant, même si les difficultés d'utilisation étaient résolues, cette stratégie ne permet que la mesure du bioxyde de chlore puisque le chlore ne peut être soustrait de la réponse chlore + bioxyde de chlore, celle-ci n'étant pas additive et prévisible. Pour permettre la mesure du chlore dans un tel mélange, il faudrait identifier un produit filtrant le bioxyde de chlore et laissant passer le chlore.

4.4 Analyseur de chloroforme

Le moniteur Bruel & Kjaer modèle 1302 muni du filtre UA-980 détectant par photoacoustique s'est avéré adapté à la mesure du chloroforme en présence des autres produits chlorés retenus dans l'étude.

5. Conclusion

Les principales conclusions de cette étude peuvent se résumer ainsi :

- les générateurs de chlore et de bioxyde de chlore fonctionnant par pile électrochimique peuvent être utilisés comme outils d'étalonnage sous réserve des recommandations énumérées au point 4.1.
- les analyseurs munis de senseurs pour le chlore peuvent être utilisés pour la mesure du chlore, considérant une erreur de l'ordre de 20 %. Ils ne peuvent être utilisés s'il y a présence de bioxyde de chlore, d'hydrogène sulfuré ou de bioxyde d'azote.
- en présence de bioxyde de chlore seul, le senseur pour le chlore peut être utilisé, considérant une erreur de l'ordre de 20 %. Cependant, le facteur de réponse de chaque senseur doit être déterminé puisqu'il est spécifique à un senseur donné.
- l'efficacité de l'acide sulfamique à capter le chlore et laisser diffuser le bioxyde de chlore a été démontrée lorsqu'il est en milieu humide. En plus des difficultés d'application d'un tel filtre, cette stratégie ne permet que la mesure du bioxyde de chlore à cause de la réponse non additive et imprévisible du senseur de chlore en présence du mélange chlore / bioxyde de chlore. Aucun filtre ne permettant de capter le bioxyde de chlore et laissant passer le chlore n'est actuellement connu.
- à cause des nombreux facteurs qui ont influencé la réponse du senseur d'acide chlorhydrique, cet instrument ne devrait pas être utilisé en milieu de travail. La mesure de l'acide chlorhydrique peut être faite par la méthode de référence nécessitant un échantillonnage sur gel de silice et analyse par chromatographie ionique.
- l'utilisation du moniteur basé sur l'infrarouge et muni d'un détecteur photoacoustique est recommandée pour la mesure du chloroforme en présence d'autres produits chlorés.
- le choix des méthodes d'évaluation des produits chlorés repose essentiellement sur la connaissance des produits présents, leur identification pouvant être faite par les méthodes de référence. Le tableau 5 résume les techniques de mesure des produits chlorés à choisir selon les produits présents.

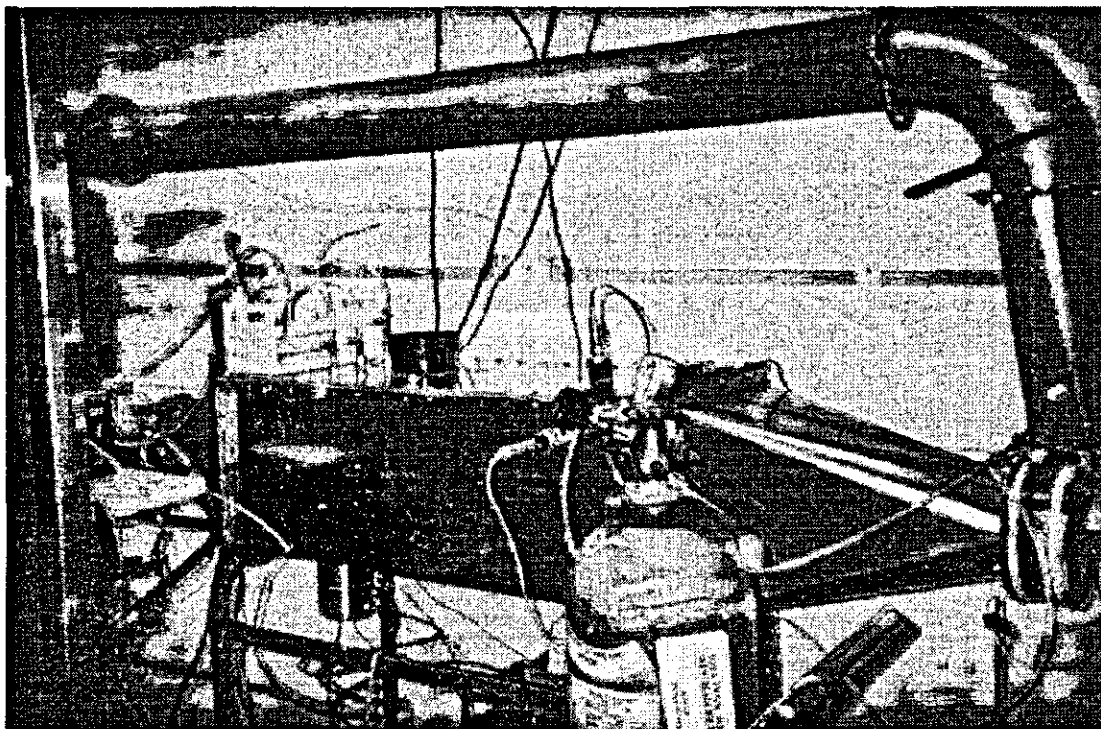
Tableau 5 : Techniques de mesure des produits chlorés en milieu de travail

Composés chlorés présents en milieu de travail	Techniques de mesure	Remarques
Cl ₂ seul	dosimètre par pile électrochimique (senseur Cl ₂)	ne peut être utilisé en présence de H ₂ S ou de NO ₂
ClO ₂ seul	dosimètre par pile électrochimique (senseur Cl ₂)	.facteur de réponse à déterminer .ne peut être utilisé en présence de H ₂ S ou de NO ₂
HCl seul	tube de gel de silice + analyse chromatographique (méthode de référence)	
CHCl ₃	moniteur photoacoustique	
Cl ₂ + HCl + CHCl ₃	voir techniques pour composé seul	pas d'interférence mutuelle
ClO ₂ + HCl + CHCl ₃	voir techniques pour composé seul	pas d'interférence mutuelle
Cl ₂ + ClO ₂ + HCl + CHCl ₃	Cl ₂ :barboteur + analyse chromatographique (méthode de référence) ClO ₂ :-dosimètre par pile électrochimique + filtre humide d'acide sulfamique <u>ou</u> barboteur + analyse chromatographique (méthode de référence) HCl :voir technique pour composé seul CHCl ₃ :voir technique pour composé seul	ClO ₂ par dosimétrie: .facteur de réponse à déterminer .ne peut être utilisé en présence de H ₂ S ou de NO ₂ .assurer l'humidité du filtre .compenser la perte de charge

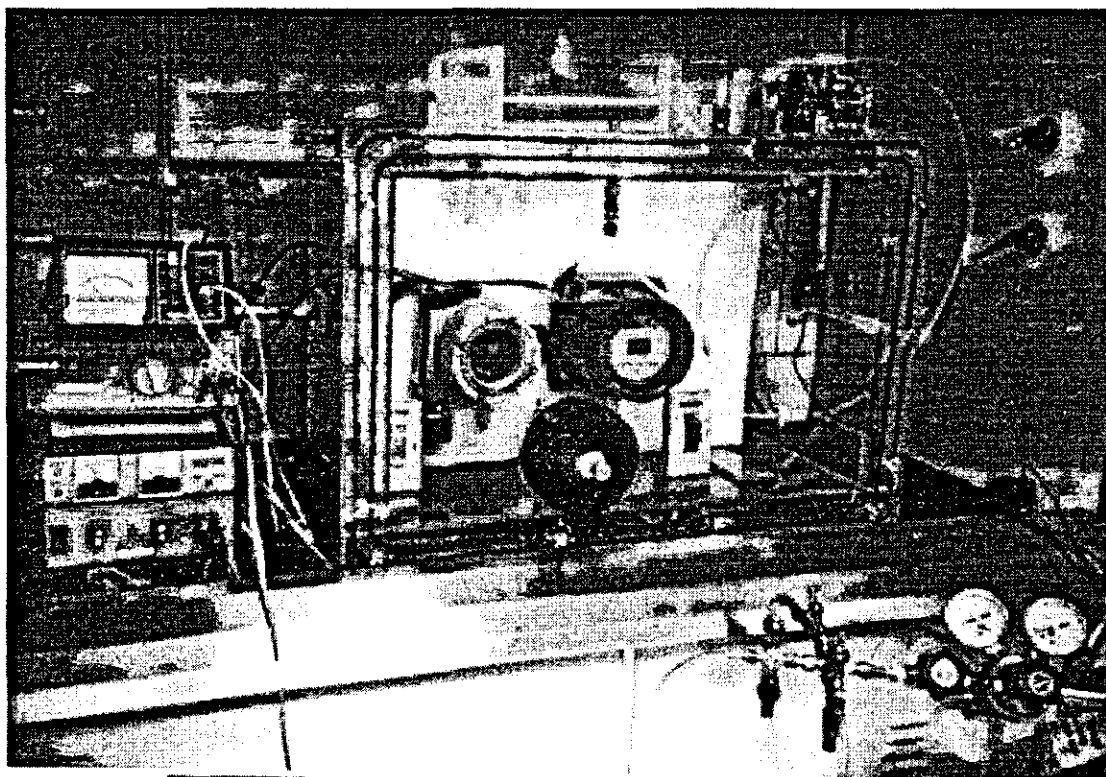
6. Références

- (1) American Conference of Governmental Industrial Hygienists Inc. Documentation of Threshold Limits Values and Biological Exposure Indices. Cincinnati, Ohio. 6e édition, 1991.
- (2) Kennedy S.M., Enarson D.A., Janssen R.G. et Chan-Yeung M. Lung health consequences of reported accidental chlorine gas exposures among pulpmill workers. *Am Rev Respir Dis* 143:74-79, 1991.
- (3) Das R. et Blanc P.D. Chlorine gas exposure and the lung : a Review. *Toxicology and Industrial Health* 9:439-455, 1993.
- (4) Brooks S.M., Weiss M.A. et Bernstein I.L. Reactive airways dysfunction syndrome (RADS). Persistent asthma syndrome after high level irritant exposures. *Chest* 88 : 376-384, 1985.
- (5) Schwartz D.S., Smith D.D. et Lakshminarayan S. The pulmonary sequelae associated with accidental inhalation of chlorine gas. *Chest* 97; 4 :820-825. 1990.
- (6) Gouvernement du Québec. Règlement sur la qualité du milieu de travail. S2.1-r.15. 1994.
- (7) National Council of the Paper Industry for Air and Stream Improvement. Development and laboratory evaluation of improved iodometric methods for determining chlorine and chlorine dioxide in pulp and paper industry workplace atmospheres. NCASI Technical bulletin no 521. New-York. 1987.
- (8) IRSST. Guide d'échantillonnage des contaminants de l'air. Direction des Laboratoires. Montréal. 1992.
- (9) British Columbia Research Corporation. Chlorine dioxide : a review of workplace monitoring techniques. Project no 4-02-303. Vancouver, Canada. 1990.
- (10) Biosystems Inc. Toxilog Operation Manual. Connecticut, USA. 1993.
- (11) Bruel & Kjaer. Operation and maintenance multi-gas monitor type 1302. Vol 1. Danemark. 1990.
- (12) Ghittori S., Fiorentino M.L. et Imbriani M. An evaluation of a new portable multi-gas monitor. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 8;4 :283-287. 1993
- (13) Patten G.A. Field test apparatus using a selective absorber to measure chlorine and chlorine dioxide vapors in paper mill bleach plants. Présenté à American Industrial Hygiene Conference, Dallas, Texas. 1984.

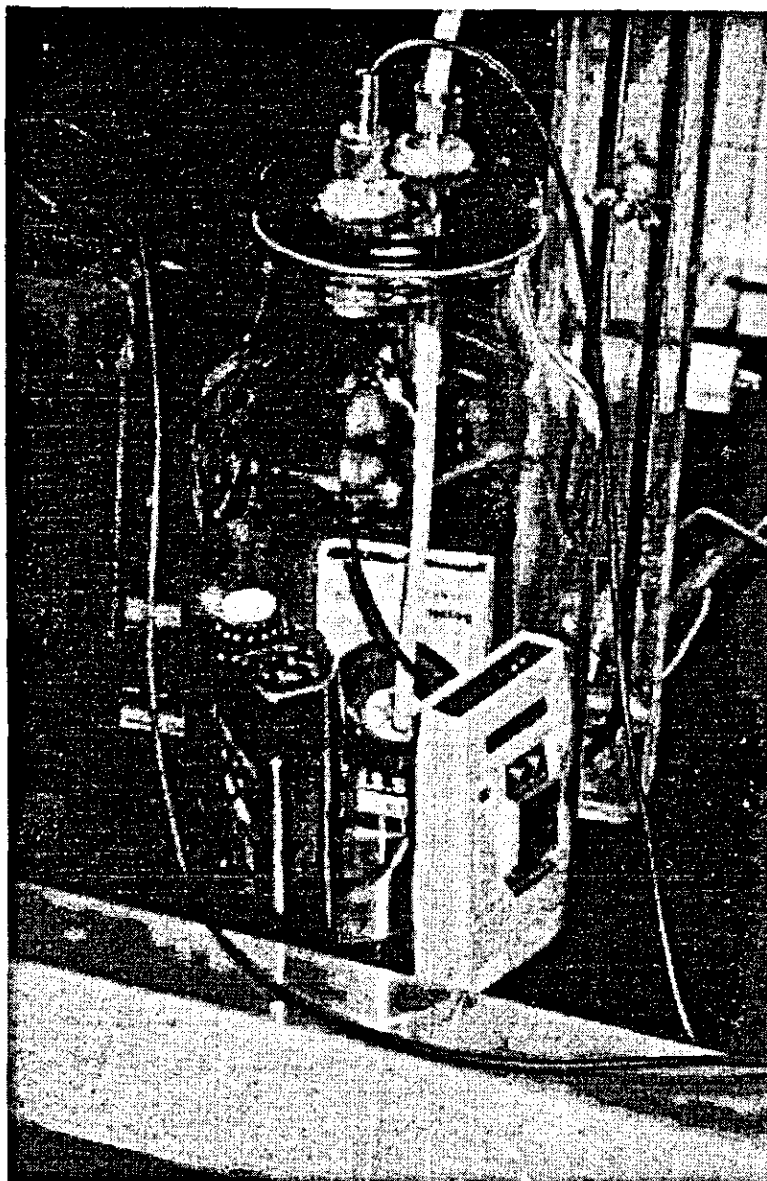
ANNEXE 1 : PHOTOS DES CHAMBRES D'ESSAIS



Chambre #1



Chambre #2



Chambre #3