

# Dosage du trichloréthylène dans l'atmosphère

Autor(en): **Deshusses, J. / Desbaumes, P.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **43 (1952)**

Heft 4

PDF erstellt am: **13.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-982655>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Dosage du trichloréthylène dans l'atmosphère

Par J. Deshusses et P. Desbaumes

(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

## Introduction

Longtemps, le trichloréthylène a passé pour un hydrocarbure dépourvu de toute propriété toxique à l'égard de l'homme, certains médecins même avaient tenté de mettre à profit le pouvoir narcotique de ce corps pour traiter, entre autres, les névralgies faciales <sup>1)</sup> mais en dépit des succès que l'on a parfois obtenus, l'emploi du trichloréthylène en médecine n'a pas été retenu.

Par contre, l'utilisation toujours plus massive de cet hydrocarbure dans l'industrie des corps gras pour l'extraction des graisses et des huiles, dans l'industrie métallurgique pour le dégraissage des pièces métalliques et dans l'industrie de la blanchisserie pour le nettoyage dit à sec des habits, devait attirer l'attention des médecins et des hygiénistes sur les propriétés toxiques méconnues du trichloréthylène.

En France, *Carrieu* et *Marc* <sup>2)</sup> signalent en 1926 les premiers cas d'intoxication tandis qu'en 1931, *Stüber* <sup>3)</sup> publie 284 cas dont 25 mortels survenus en Allemagne. Dans notre pays, les intoxications par le trichloréthylène furent étudiées par *Demole* <sup>4)</sup> (1934), *Isenschmid* <sup>5)</sup> (1935), *Rosenman* <sup>6)</sup> (1936) et *Luthy* <sup>7)</sup> (1940).

L'intoxication est-elle due aux propriétés du trichloréthylène lui-même ou à des impuretés qu'il pourrait contenir? La question est controversée. Quelques hygiénistes américains sont enclins à rapporter la toxicité aux impuretés mais leur opinion ne se fonde que sur une statistique des cas d'intoxication; aux Etats-Unis, où le trichloréthylène serait pur, les cas sont moins nombreux qu'en Europe où l'on aurait utilisé un trichloréthylène impur, mais on pourrait peut être attribuer cette différence dans la fréquence des accidents à des conditions de travail qui ne sont pas identiques sur les deux continents.

Il est certain que les mesures de précaution prises dans tous les pays pour mieux ventiler les ateliers ont contribué dans une large mesure à diminuer le nombre des accidents causés par le trichloréthylène. Cependant, il sera toujours bien difficile de supprimer toute pollution de l'air d'un atelier par les vapeurs de trichloréthylène aussi la nécessité s'est faite sentir de déterminer une concentration maximum du trichloréthylène dans l'atmosphère qui, pratiquement et dans l'état actuel des connaissances médicales, peut être supportée sans danger pendant 8 à 10 heures. La concentration qui semble avoir été adoptée par la majorité des hygiénistes est de 200 ppm soit 1,1 mg par litre d'air.

Les méthodes de dosage du trichloréthylène permettant de vérifier si cette concentration maximum est atteinte ou dépassée dans un atelier, ne sont pas très nombreuses. On peut les diviser en 3 catégories:

- a) Les méthodes colorimétriques,
- b) les méthodes par combustion,
- c) les méthodes par hydrolyse.

a) Le dosage colorimétrique du trichloréthylène se fonde sur la réaction dite de *Fujiwara*. *M. J. Jacobs* <sup>8)</sup> décrit en détail les opérations: l'air passe dans un absorbeur chargé d'alcool absolu qui retient les vapeurs de trichloréthylène. L'alcool est ensuite dilué avec de l'eau pour l'amener à la concentration de 20 vol. 0/0. Une partie aliquote de cette solution mélangée à 2 cm<sup>3</sup> de pyridine et à 3 cm<sup>3</sup> de soude caustique à 30 0/0 est chauffée 5 minutes dans de l'eau bouillante. La coloration obtenue est comparée à celle qu'on obtient avec une quantité déterminée de trichloréthylène en utilisant les mêmes quantités de réactif.

b) Les méthodes par combustion comprennent celles dont le principe consiste à absorber le trichloréthylène dans un solvant organique (acétate d'amylo, alcool méthylique, etc.) puis à brûler ce solvant dans une lampe spéciale (sulfur lamp) en entraînant les gaz de combustion par un courant d'air qui barbote dans un flacon laveur contenant de la soude caustique. Le dosage de l'acide chlorhydrique issu de la combustion se fait par titrage au moyen d'une solution de nitrate d'argent 0,03 N (*Malisof* <sup>9)</sup>, *Wirth* et *Ross* <sup>10)</sup>, *Jacobs* <sup>11)</sup>). La décomposition du trichloréthylène peut se faire plus aisément dans un four électrique.

Le dosage du trichloréthylène par combustion au four électrique a été étudié par *Smyth* <sup>12)</sup> en appliquant la méthode d'*Olsen*, *Smyth*, *Fergusson* et *Schefflan* <sup>13)</sup>, *Gasq* <sup>14)</sup>.

c) L'hydrolyse du trichloréthylène par la potasse caustique libérant la moitié du chlore organique sous forme de chlorure de potassium, *Pernell* <sup>15)</sup>, *Fahy* <sup>16)</sup>, *Elkins* <sup>17)</sup> ont proposé d'utiliser ce principe pour doser cet hydrocarbure: le trichloréthylène est adsorbé dans un gel de silice, puis extrait du gel soit par l'alcool à 95° soit par de l'alcool isopropylique à 99 0/0. Après hydrolyse, le chlore inorganique est dosé au moyen d'une solution de nitrate d'argent.

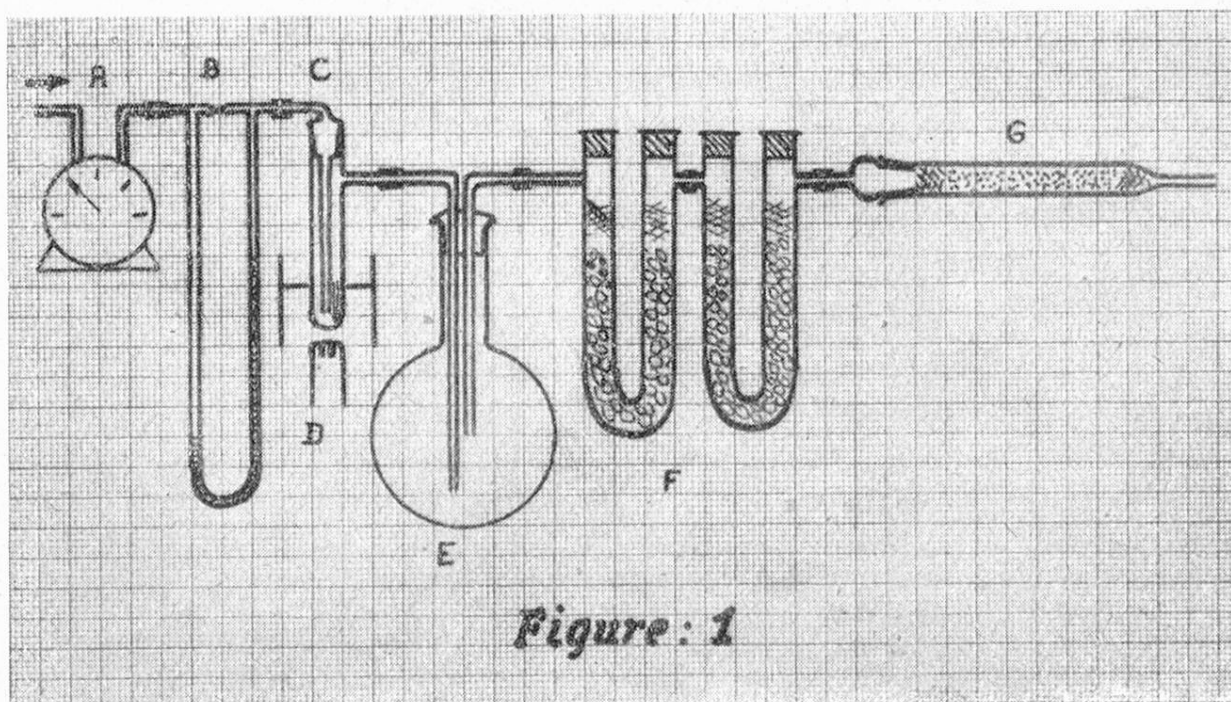
Ayant obtenu dans deux études précédentes <sup>18)</sup> d'excellents résultats en dosant le tétrachlorure de carbone par décomposition thermique, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'étendre nos recherches au dosage du trichloréthylène par combustion dans un four électrique. Les conclusions de cette étude sont exposées ci-dessous.

#### *Adsorption du trichloréthylène*

Le premier problème que nous avons dû résoudre a été celui de la fixation quantitative du trichloréthylène dans une masse adsorbante capable dans des conditions déterminées de libérer intégralement le gaz adsorbé.

L'appareil suivant (voir figure 1) nous a permis de mener à chef cette étude.

Le trichloréthylène est pesé dans un tube capillaire en forme de V. Sitôt la pesée faite, ce tube est introduit dans l'éprouvette C qui est alors placée dans le



*Figure : 1*

circuit. L'air est tiré de l'extérieur au moyen d'une pompe électrique; il barbote d'abord dans des flacons laveurs destinés à retenir les impuretés qu'il pourrait éventuellement contenir. La vitesse du courant d'air est mesurée au moyen de l'anémomètre B et le compteur à gaz A enregistre le volume d'air qui a traversé l'appareil au cours d'une expérience. Dans la majorité de nos expériences, cette vitesse a été maintenue à 15 L/H, dans quelques cas seulement, à 10 L/H.

Dès que l'air circule dans l'appareil, l'éprouvette C est chauffée légèrement au moyen d'une lampe électrique D de façon à favoriser l'évaporation du trichloréthylène. Les vapeurs de l'hydrocarbure entraînées par l'air se rendent d'abord dans le ballon d'un litre E où elles se diluent dans l'air; ce dispositif évite un entraînement de l'hydrocarbure par bouffées. Avant de passer dans le tube G chargé de la masse adsorbante dont on veut connaître le pouvoir adsorbant, l'air se dessèche sur du chlorure de calcium contenu dans les deux tubes F en forme de U.

L'expérience est terminée lorsqu'un volume suffisant d'air a traversé l'appareil pour entraîner la totalité du trichloréthylène; ce volume est en moyenne de 10 litres. On passe alors à la seconde opération: extraction du trichloréthylène de la masse adsorbante et dosage de l'hydrocarbure chloré.

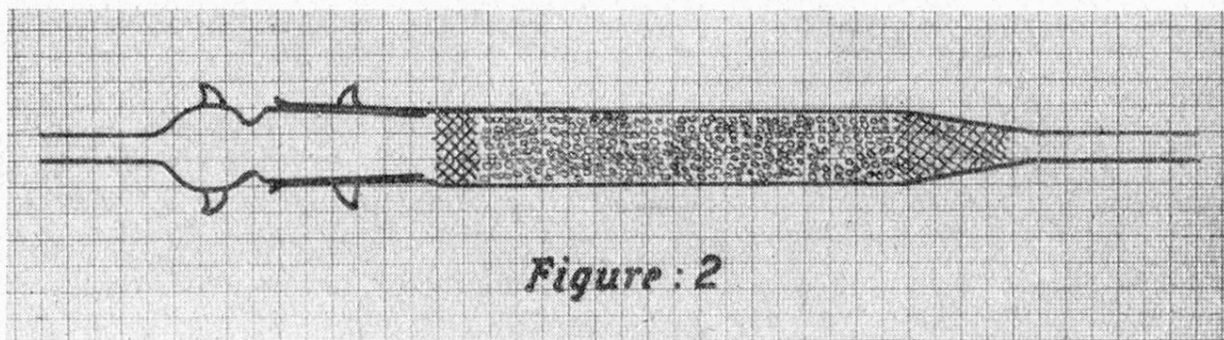
Il serait fastidieux d'exposer dans le détail toutes les expériences que nous avons faites avec des masses adsorbantes diverses avant d'adopter le gel de silice. Nous avons utilisé en premier lieu le coton hydrophile imprégné de 10 % d'huile de paraffine ou l'acide oléique mais nous avons reconnu rapidement que ce dispositif ne permettait pas de retenir quantitativement le trichloréthylène, quelle que soit l'épaisseur de la couche de coton.

Le charbon actif granulé permet d'adsorber totalement le trichloréthylène mais les difficultés que nous avons éprouvées à récupérer le trichloréthylène du charbon nous ont obligés à l'abandonner, les pertes en trichloréthylène s'élevant de 30 à 50 %.

Le gel de silice nous a permis de surmonter toutes les difficultés de l'adsorption et du dosage.

#### *Tube adsorbant à gel de silice*

Le tube adsorbant dont nous proposons l'emploi est en verre pyrex. Il mesure 15 cm de long (voir figure 2), son diamètre interne est de 15 mm. L'une de ses extrémités se termine par un tube de 40 mm de long et 5 mm de diamètre, elle se raccorde au tube de quartz du four électrique, l'autre extrémité a une forme évasée permettant l'introduction aisée du gel de silice. Un bouchon rodé peut être adapté à cette extrémité lorsque le tube adsorbant n'est pas en service ou un raccord rodé lorsque le trichloréthylène est extrait du gel de silice.



#### *Gel de silice utilisé*

Le gel de silice que nous avons adopté est celui de la «Chemische Fabrik, Uetikon», qualité «engporig» 2 mm. Nous avons reconnu que l'adsorption était meilleure lorsque la masse adsorbante est composée d'un mélange en partie égale de ce gel avec ce même gel moulu finement. Le gel de silice est tassé dans le tube sur une longueur de 8 cm entre deux tampons de laine de verre, le poids de la silice est de 8 à 9 g.

#### *Extraction du trichloréthylène du gel de silice et dosage du trichloréthylène*

Au début de notre travail, nous avons pensé que le mode opératoire mis au point précédemment pour le dosage du tétrachlorure de carbone dans le blé traité par cet insecticide pouvait être utilisé pour le trichloréthylène. En principe, cette méthode consiste à faire dégager l'hydrocarbure chloré contenu dans le blé en faisant bouillir 100 g de blé dans 250 cm<sup>3</sup> d'eau. Un courant d'air entraîne les vapeurs d'eau et de tétrachlorure de carbone dans un tube de quartz chauffé à 900° où s'opère la pyrolyse.

Nous avons reconnu que ce mode opératoire appliqué au dosage du trichloréthylène conduisait à des résultats inexacts par suite de l'hydrolyse, faible il est vrai, que cet hydrocarbure subit dans l'eau à l'ébullition.

Nous avons alors adopté le mode opératoire suivant (voir figure 3):

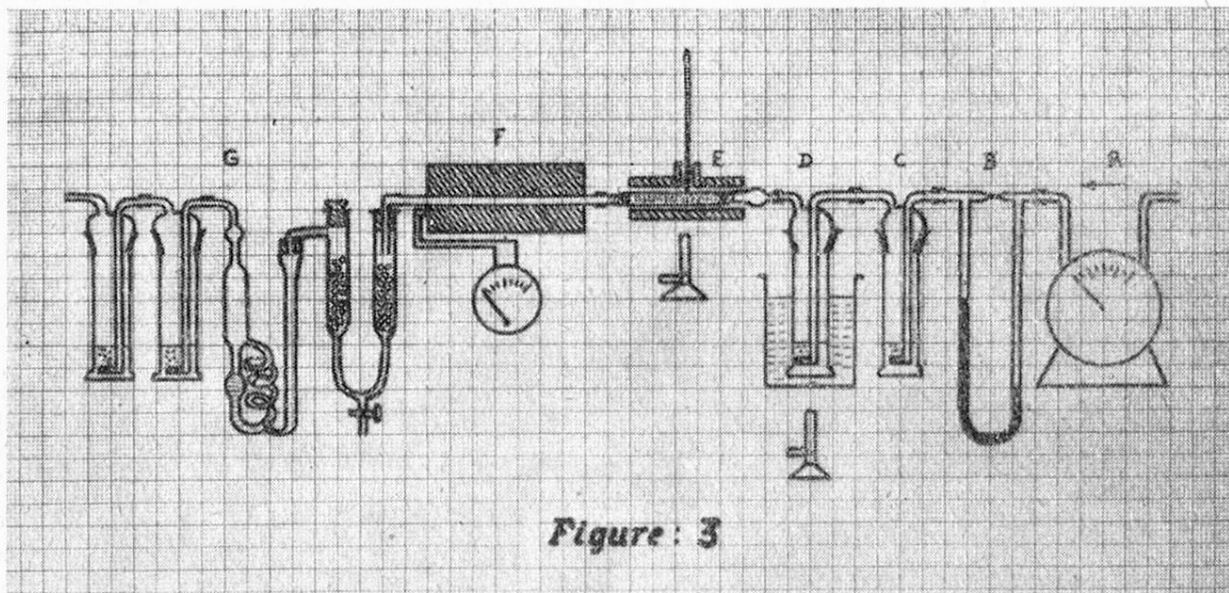


Figure : 3

Le tube adsorbant à gel de silice est introduit dans un manchon métallique E qui est porté à  $140^{\circ}$ ; d'une part, ce tube est relié au tube de quartz (L: 550 mm; D: 5 mm) traversant le four électrique F et d'autre part à un flacon laveur contenant de l'eau distillée et plongé dans un bain-marie dont la température est maintenue à  $80^{\circ}$ . L'air tiré de l'extérieur est lavé dans une solution nitrique de nitrate d'argent contenu dans le flacon laveur C. La vitesse du courant d'air est réglée au moyen de l'anémomètre B et le compteur à gaz A enregistre le volume d'air utilisé au cours de l'expérience.

Le tube de quartz est relié à une série d'absorbants G destinés à retenir l'acide chlorhydrique issu de la pyrolyse du trichloréthylène: ils contiennent une solution aqueuse saturée de carbonate de sodium additionnée d'arsénite de sodium. Lorsque la température du four, contrôlée au pyromètre, atteint  $900^{\circ}$ , on introduit le tube adsorbant à gel de silice dans le manchon métallique E que l'on chauffe à  $140^{\circ}$ . Cette température atteinte, on fait circuler un courant d'air dans l'appareil. L'air saturé d'humidité par passage dans l'eau portée à  $80^{\circ}$ , chasse le trichloréthylène du gel de silice et l'entraîne dans le tube de quartz du four électrique.

#### *Dosage du trichloréthylène*

Solutions utilisées:

1. solution aqueuse saturée de carbonate de sodium additionnée de 0,5 %  $As_2O_3$ ;
2. solution 0,03 N de nitrate d'argent;
3. solution 0,03 N de sulfocyanure d'ammonium.

Après avoir fait circuler dans l'appareil 10 litres d'air en une heure, le contenu des adsorbants est vidé dans une éprouvette spéciale pour centrifuge de 100 cm<sup>3</sup>. Les adsorbants sont lavés à plusieurs reprises avec une petite quantité d'eau distillée. On acidifie fortement la solution avec de l'acide nitrique en prenant soin de couvrir l'éprouvette d'un verre de montre pour éviter les pertes par projections. On verse un volume déterminé de la solution de nitrate d'argent. Après repos, on centrifuge puis on recueille le précipité dans un petit creuset de verre fritté (D. 20 mm: G. 35 mm) préalablement taré. Du poids du chlorure d'argent, on en déduit celui du trichloréthylène par le facteur 0,3057. Si les analyses doivent se faire en série, il est préférable, pour gagner du temps, de doser l'excès de nitrate d'argent dans le filtrat amené à un volume déterminé au moyen de la solution de sulfocyanure en présence d'alun ferrique ammoniacal; 1 cm<sup>3</sup> de solution 0,03 N de nitrate d'argent équivaut à 1,315 mg de trichloréthylène.

### Résultats

Les résultats que nous donnons ci-dessous ont été obtenus après avoir fait adsorbé une quantité déterminée de trichloréthylène par le gel de silice, puis extrait et dosé l'hydrocarbure par la méthode qui vient d'être décrite. La vitesse du courant d'air a été maintenue à 10 L/heure pendant <sup>3</sup>/<sub>4</sub> d'heure.

Trichloréthylène pesé mg	Trichloréthylène trouvé mg	Trichloréthylène pesé mg	Trichloréthylène trouvé mg
58,7	59,0	31,2	31,5
50,5	51,0	29,3	29,9
48,5	48,1	28,9	28,9
48,0	48,0	27,4	27,3
46,4	46,4	25,0	25,4
43,1	43,5	20,1	20,1
42,5	41,4	19,0	19,1
41,8	41,8	15,7	15,8
37,0	37,4	13,6	13,6
35,8	35,6	11,6	11,3

Les quantités de trichloréthylène retrouvées varient donc entre 97,3 % à 102,4 %.

### Stabilité du trichloréthylène fixé dans le gel de silice

Voulant nous assurer que le trichloréthylène est fortement fixé par le gel de silice et que l'on peut conserver 12 à 24 heures un tube adsorbant ayant servi pour une expérience sans qu'une perte importante de trichloréthylène s'en suive, nous avons fixé sur le gel de silice une quantité déterminée de l'hydrocarbure

puis conservé l'adsorbent pendant une semaine au laboratoire. Après ce laps de temps, nous avons dosé le trichloréthylène. Nous avons obtenu les résultats suivants:

Trichloréthylène pesé mg	Trichloréthylène dosé mg
53,1	52,4
41,4	40,8
19,7	18,1

### *Dosage du trichloréthylène dans l'atmosphère des ateliers*

Il restait à construire un appareil portatif qui permît le prélèvement facile de l'air dans les ateliers où l'on utilise le trichloréthylène. L'un de nous (*P. Desbaumes*) a conçu l'appareil suivant: un coffret en forme d'armoire, muni d'une poignée, renferme tous les appareils nécessaires au prélèvement d'air. Les dimensions de ce coffret sont: hauteur 52 cm; largeur 22 cm; longueur 42 cm; poids total 15 kg.

A l'intérieur, une batterie d'accumulateurs fournit le courant à une pompe de 6 volts à diaphragme semblable à celle qu'on utilise pour alimenter les moteurs d'autos en essence. L'accumulateur et la pompe sont logés dans une boîte en bois de 35 cm de longueur, 15 cm largeur, 22 hauteur, qui peut être retirée aisément du coffret portatif.

Pour compenser le débit trop saccadé de la pompe, un réservoir en aluminium de 2 litres de capacité est placé dans le circuit des gaz. Un robinet à pointeau de précision fixé sur le réservoir permet de régler la vitesse du courant d'air qu'un anémomètre mesure. La vitesse choisie a été de 25 L/H. Le volume d'air passant dans le tube adsorbent dépend de la concentration présumée de l'air de l'atelier en trichloréthylène. Avant de traverser le tube adsorbent à gel de silice, l'air se dessèche sur du chlorure de calcium contenu dans deux tubes en U. Le tube adsorbent est solidement fixé par une pince à ressort. Une série de tubes adsorbents de rechange est fixée contre la porte du coffret au moyen d'agrafes métalliques.

Pour étudier la répartition des vapeurs de trichloréthylène dans un local, un tuyau flexible de 4 m de long en matière plastique est relié au tube métallique engagé dans la paroi du coffret et communiquant avec les tubes à chlorure de calcium; son extrémité libre est en forme d'entonnoir. Ce tuyau permet de prendre aisément de l'air à toutes les hauteurs du local.



## Résumé

1. Nous avons mis au point une méthode de dosage du trichloréthylène dont le principe repose sur la décomposition thermique de ce corps.

2. Nous avons appliqué cette méthode au dosage du trichloréthylène dans l'atmosphère.

Le trichloréthylène est fixé d'abord sur un gel de silice. L'hydrocarbure est ensuite extrait du gel par un courant d'air saturé d'eau à une température de 140°. L'air entraînant l'hydrocarbure passe dans un tube de quartz chauffé à 900—1000° où s'accomplit la pyrolyse. L'acide chlorhydrique issu de la décomposition est dosé soit par gravimétrie, soit par volumétrie.

## Zusammenfassung

1. Die Autoren haben eine Methode zur Bestimmung von Trichloräthylen ausgearbeitet, deren Prinzip auf der thermischen Zersetzung dieser Verbindung beruht.

2. Diese Methode wurde zur Bestimmung von Trichloräthylen in der atmosphärischen Luft verwendet. Sie besteht darin, dass das Trichloräthylen zunächst durch Silikagel adsorbiert und hernach durch einen mit Wasserdampf gesättigten Luftstrom von 140° C ausgetrieben wird. Diese Luft durchläuft dann ein auf 900—1000° C erhitztes Quarzrohr, in welchem sich die thermische Zersetzung vollzieht. Im Zersetzungsprodukt wird die dabei entstandene Salzsäure entweder gravimetrisch oder titrimetrisch bestimmt.

## Littérature

- 1) *Grinfeder*. Thèse médecine, Paris, 1937.
- 2) *Carrieu et Marc*. Presse médicale, **30**, 1199 (1926).
- 3) *Stüber*. Arch. Gewerbepath. u. Gewerbehyg. **2**, 398 (1931).
- 4) *Demole*. Rev. méd. Suisse romande **54**, 655 (1934).
- 5) *Isenschmid*. Schw. Med. Woch., **65**, 612 (1935).
- 6) *Rosenman*. Thèse médecine, Genève, 1936.
- 7) *Luthy*. Rev. Suisse acid. travail, 1940, p. 34.
- 8) *Jacobs*. Analytical Chemistry of industrial Poisons, Hazards and Solvents p. 457.
- 9) *Malisof*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **7**, 428 (1935).
- 10) *Wirth et Stross*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **5**, 85 (1933).
- 11) *Jacobs*. Loc. cit. p. 455.
- 12) *Smyth*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 379 (1936).
- 13) *Olsen, Smyth, Fergusson et Scheflan*. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **8**, 260 (1936).
- 14) *Gasq*. Thèse pharmacie, Bordeaux, 1936.
- 15) *Pernell*. Journ. of. Ind. Hyg. and Toxic. **26**, 321 (1944).
- 16) *Fahy*. Journ. of. Ind. Hyg. and Toxic. **30**, 205 (1948).
- 17) *Elkins*. The Chemistry of Industrial Toxicology, p. 364.
- 18) *Deshusses et Desbaumes*. Ces travaux, **41**, 39 et 381 (1950).