

Développement et évaluation d'un solide adsorbant pour le prélèvement passif du protoxyde d'azote

Marianne GUILLEMOT

Département Métrologie des Polluants

Journée technique prélèvement passif

11 Octobre 2016 - Paris

 Notre métier,
 rendre le vôtre plus sûr

www.inrs.fr

Le protoxyde d'azote : domaine d'utilisation

- En milieu hospitalier : agents anesthésiques et analgésiques par inhalation en dentisterie, chirurgie, médecine vétérinaire
- L'agriculture : lors de l'épandage des fertilisants minéraux et d'origine animale (engrais, fumier, lisier, résidus de récolte)
- Le trafic routier : les véhicules équipés de pots catalytiques libèrent du N_2O
- Certains procédés industriels : fabrication d'acides, du nylon...
- L'agroalimentaire : le N_2O est utilisé comme gaz propulseur dans le conditionnement d'aérosols

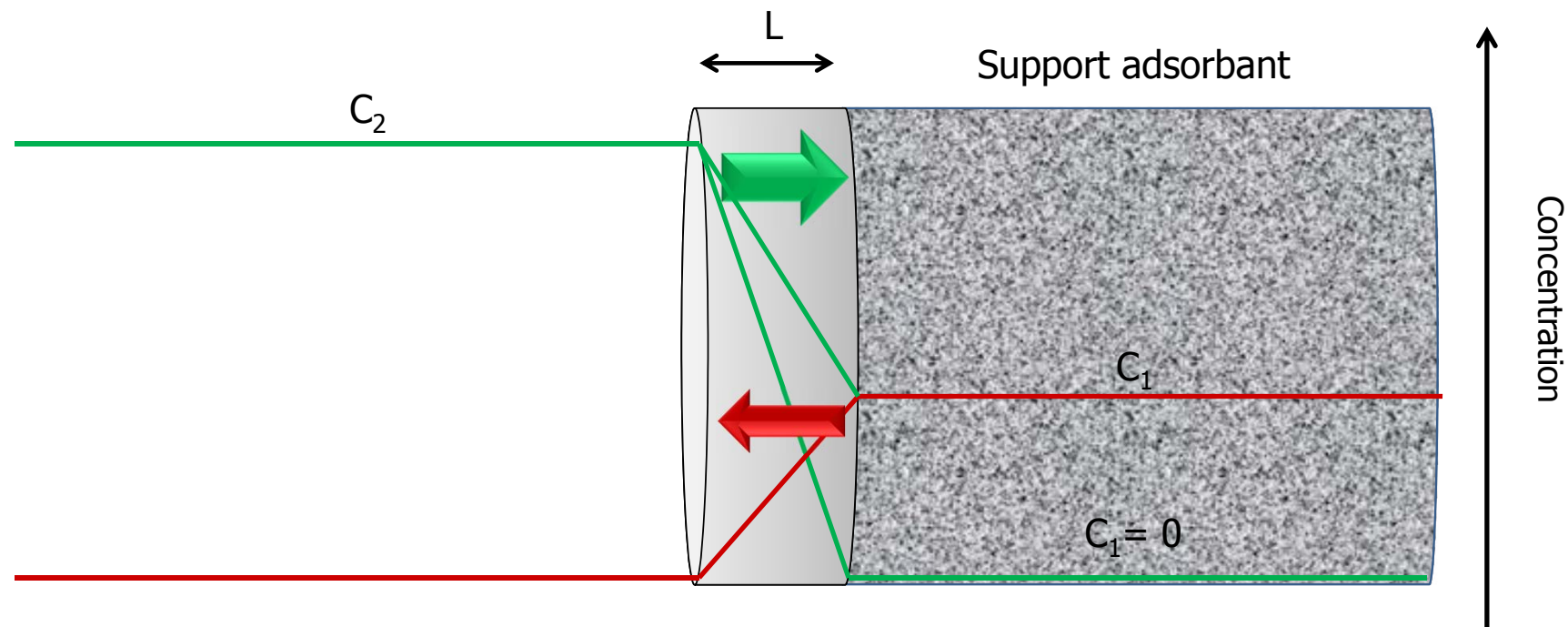
Le protoxyde d'azote : toxicité

- Sur le système nerveux périphérique : dysesthésie (diminution ou exagération de la sensibilité), diminution de la force musculaire
- Sur le système nerveux central : céphalées, vertiges, fatigue, épuisement général, irritabilité, troubles de la concentration
- Sur le système hématologique : anémie et altération mégaloblastique
- Altération du système immunitaire
- Augmentation des pathologies rénales et hépatiques
- Suspectée sur le système reproducteur : diminution de la fertilité et une augmentation des avortements spontanés

→ Valeur limite recommandée : 25 ppm

Contexte

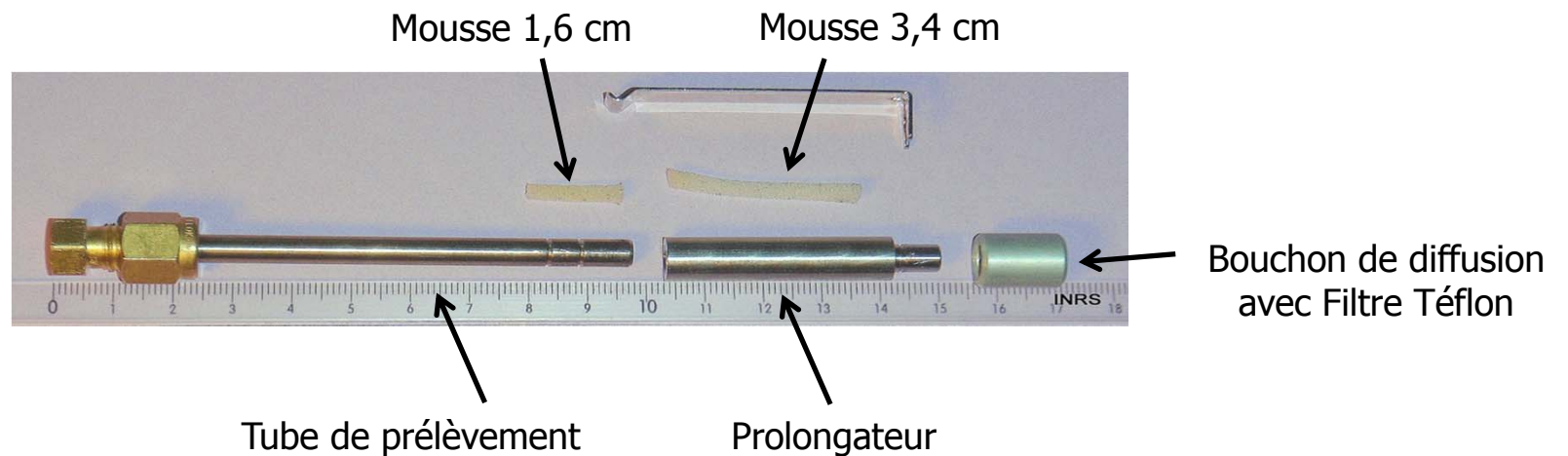
- Précédente méthode de prélèvement du N_2O (fiche Metropol M-34)
 - Prélèvement passif sur tube de désorption thermique de tamis moléculaire 5A
 - Faible affinité N_2O -tamis 5A → Support non-idéal → Phénomène de rétrodiffusion



Contexte

→ Augmentation de la longueur de diffusion pour diminuer le phénomène de rétrodiffusion

Préparation
du tube 5A



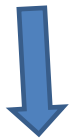
→ Objectif :

Développer un nouveau support adsorbant plus performant sans phénomène de rétrodiffusion

Nouveaux supports adsorbants

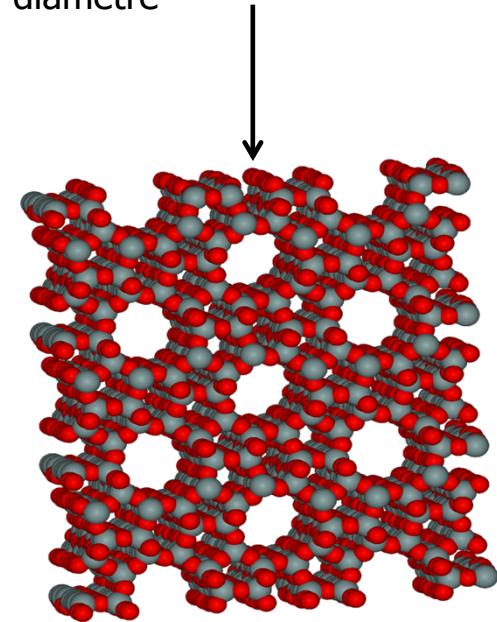
Identification de certaines zéolithes utilisables comme adsorbants pour le prélèvement du N₂O

→ Zéolithes ZSM5 échangées avec ≠ cations (Cu²⁺, Ag⁺, Ba²⁺)



- Aluminosilicates naturels ou synthétiques
- Réseau cristallin de tétraèdres SiO₄ and AlO₄⁻
- Cations compensateurs échangeables dans les canaux et les cavités
- Taille d'ouverture de pores entre 2 et 10 Å
- Interactions adsorbant-adsorbat modifiables par échange cationique ou désalumination
- Zéolithes largement utilisées comme catalyseurs et adsorbants dans l'industrie
- Efficaces pour l'adsorption de petites molécules grâce à leurs petits pores

ZSM5 : cavité de 5.4 Å de diamètre



Préparation et tests des supports adsorbants

- Zéolithes commerciales : NH_4^+ ZSM5 11 et 40
- Calcination sous air sec à 450°C : élimination de NH_3
- Echange cationique pour obtenir la zéolithe échangée au Cu, Ba et Ag
- Caractérisation de la porosité par la méthode BET
- Caractérisation du taux d'échange en ICP
- Préparation du tube de désorption thermique : $0,36 \text{ mm} < \text{taille des grains} < 0,80 \text{ mm}$

Zéolithes	ZSM5(11)			ZSM5(40)		
Cation	Ag ⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Ba ²⁺	Cu ²⁺
Taux d'échange cationique (%)	61	38	36	61	32	29
Volume microporeux (cm ³ /g)	/	0,14	0,14	0,20	0,19	0,20

Résultats

- ZSM5(11) : capacités d'adsorption plus importantes
- AgZSM5 et CuZSM5 :
 - Désorption non totale à 165°C
 - A 350°C une partie du N_2O n'est pas détectée : dégradée sur le support lors de la désorption ?
- BaZSM5 : Désorption totale et quantitative du protoxyde d'azote à 350°C

Détermination du débit de prélèvement passif de BaZSM5(11)

- Réalisation d'un plan d'expérience de niveau 1 : temps de prélèvement = 2 heures
- 16 générations d'atmosphères contrôlées en N₂O



Paramètres		-	+
A:	Rétrodiffusion	sans	avec (50/50)
B:	Concentration	5 ppm	50 ppm
C:	Humidité relative	30 %	70 %
D:	Température	15°C	30°C
F:	Copollution	sans	Isoflurane + éthanol

Détermination du débit de prélèvement passif de BaZSM5(11)

Essai	Ordre des manips.	A (rétro.)	B (Conc.)	C (HR)	D (Temp.)	F (ABCD) (Copol)	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABD	ACD	BCD	ABC	Ve (ccm)
1	4	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	0.71
2	11	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	0.74
3	15	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	0.72
4	10	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	-	0.73
5	14	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	+	0.64
6	12	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	0.70
7	5	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	0.69
8	7	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	0.68
9	16	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	-	0.60
10	8	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	0.54
11	6	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	0.63
12	2	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	0.63
13	13	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	0.42
14	3	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	-	0.44
15	1	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	0.50
16	9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0.50
	Effet /Interaction	0.008	0.035	-0.090	-0.168	-0.005	-0.006	0.011	-0.017	0.008	0.030	-0.042	0.015	0.006	-0.003	-0.018	Ve = 0.62

→ Effet de significativité minimum = 0,043

Détermination du débit de prélèvement passif de BaZSM5(11)

→ Réalisation d'un 2nd plan d'expérience de niveau 1 : temps de prélèvement de 2 heures

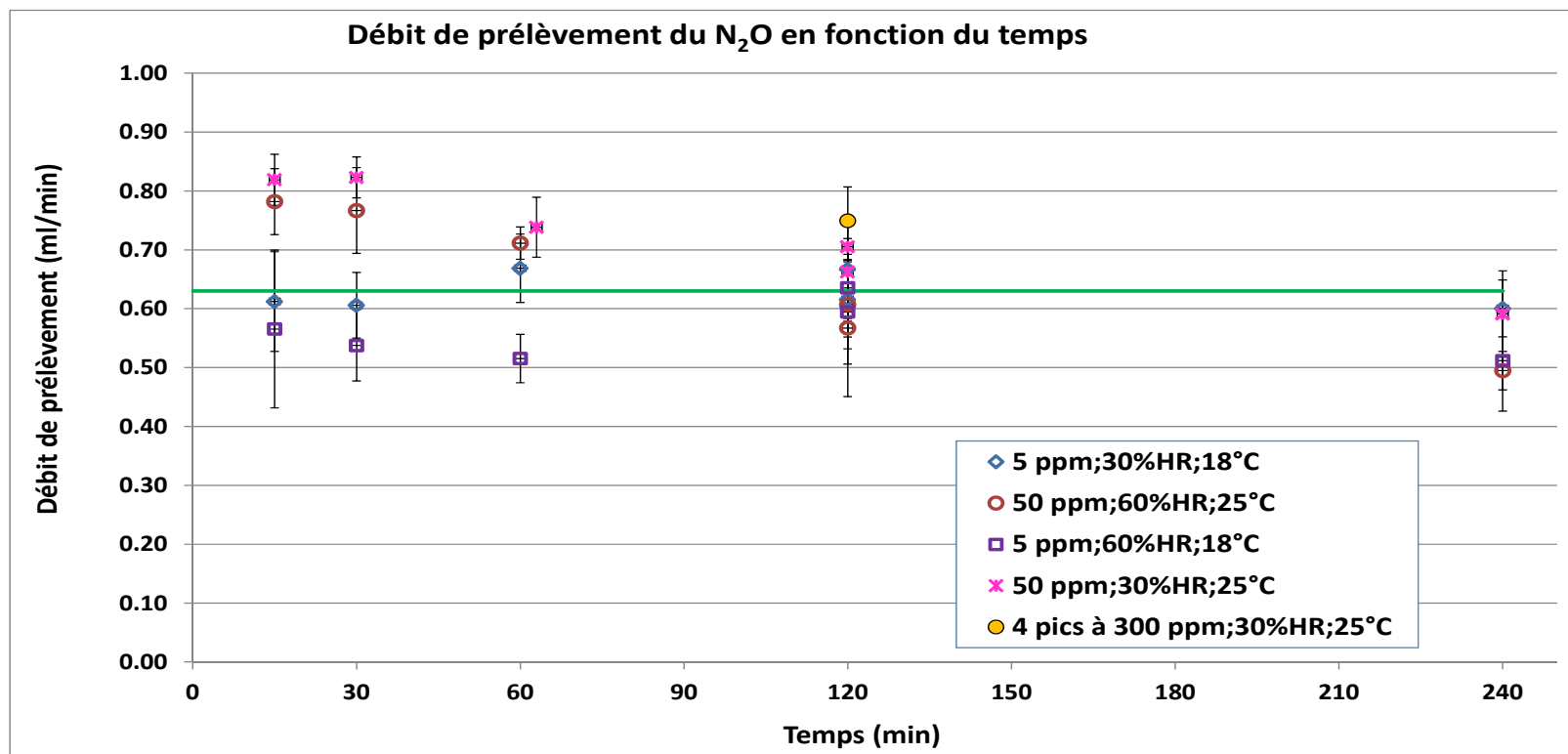
Paramètres		-	+
A:	Rétrodiffusion	sans	avec (50/50)
B:	Concentration	5 ppm	50 ppm
C:	Humidité relative	30 %	60 %
D:	Température	18°C	25°C
F:	Copollution	sans	Isoflurane + éthanol

Détermination du débit de prélèvement passif de BaZSM5(11)

Essai	Ordre des manips.	A (rétro.)	B (Conc.)	C (HR)	D (Temp.)	F (ABCD) (Copol)	AB	AC	AD	BC	BD	CD	ABD	ACD	BCD	ABC	Ve (ccm)
1	4	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	0.62
2	11	+	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	-	+	0.67
3	15	-	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	-	+	+	0.70
4	10	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	-	+	+	-	0.63
5	14	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	-	+	+	+	0.59
6	12	+	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	0.64
7	5	-	+	+	-	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	0.64
8	7	+	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	0.67
9	16	-	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	+	+	-	0.64
10	8	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	0.64
11	6	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	0.71
12	2	+	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	-	-	0.66
13	13	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	0.56
14	3	+	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	-	+	-	-	0.59
15	1	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	-	-	+	-	0.57
16	9	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	0.61
	Effet /Interaction	0.010	0.030	-0.050	-0.023	-0.009	-0.022	0.027	-0.002	-0.004	-0.001	-0.032	0.012	0.002	-0.012	0.021	Ve = 0,63

→ Effet de significativité minimum = 0,039

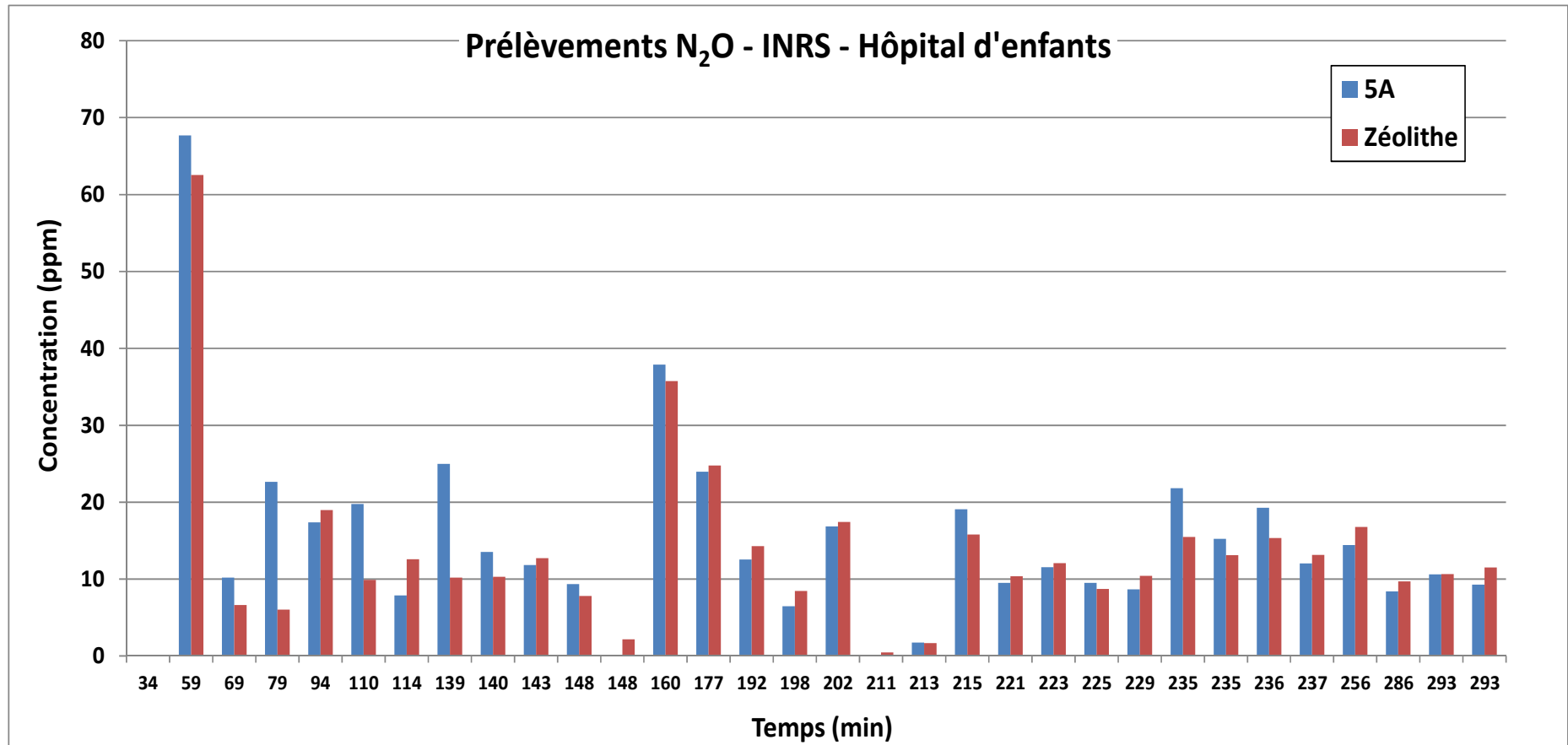
Influence du temps de prélèvement sur le débit



Débit de prélèvement (ccm)	HR < 40%	HR > 40%
1h < temps <= 2 h	0,63	0,63
2 h < temps < 4 h	0,63	0,50

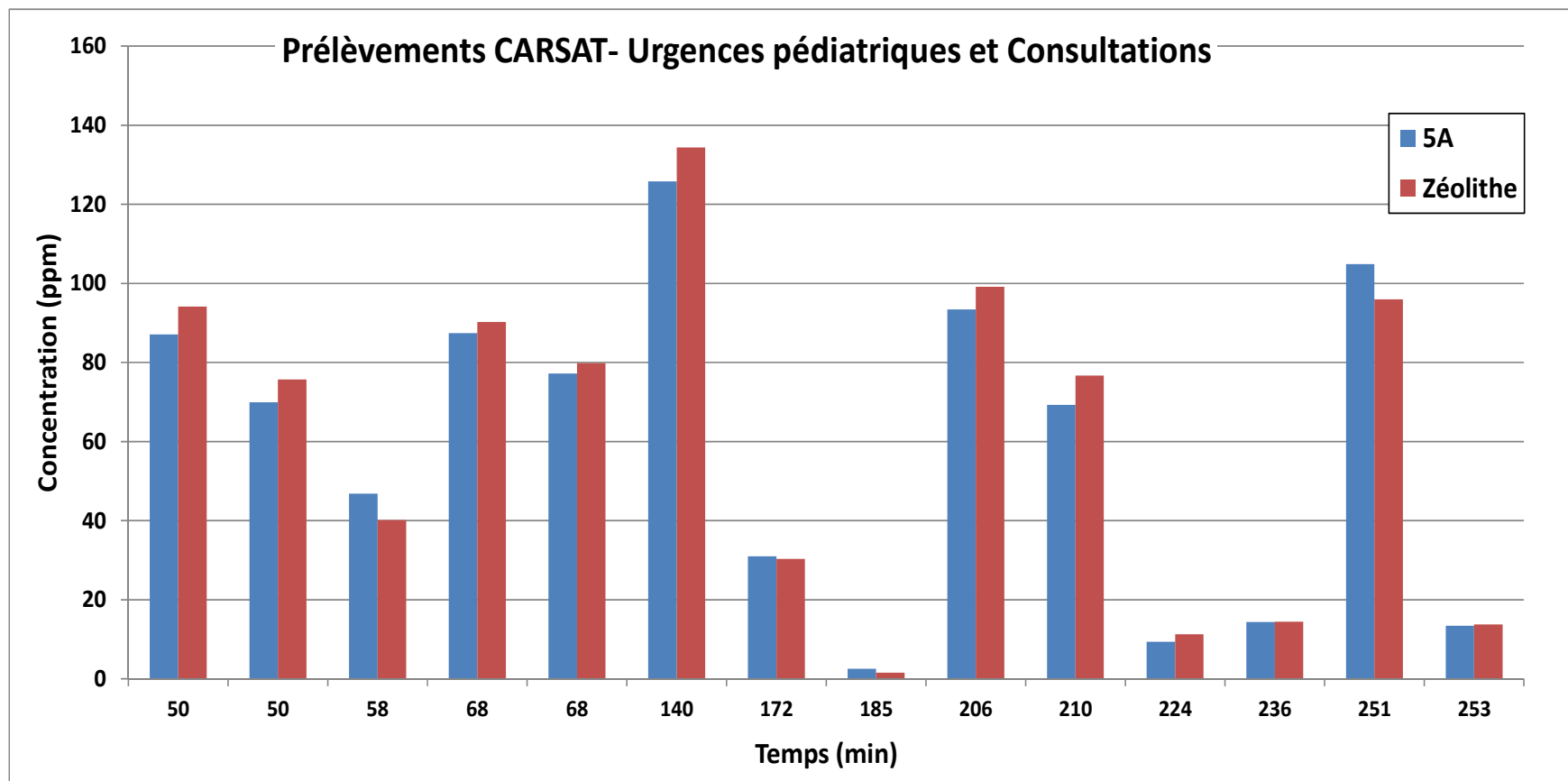
Mesures terrain : comparaison 5A - zéolithe

22°C < Température < 23°C
24 % < HR < 30 %



Mesures terrain : comparaison 5A - zéolithe

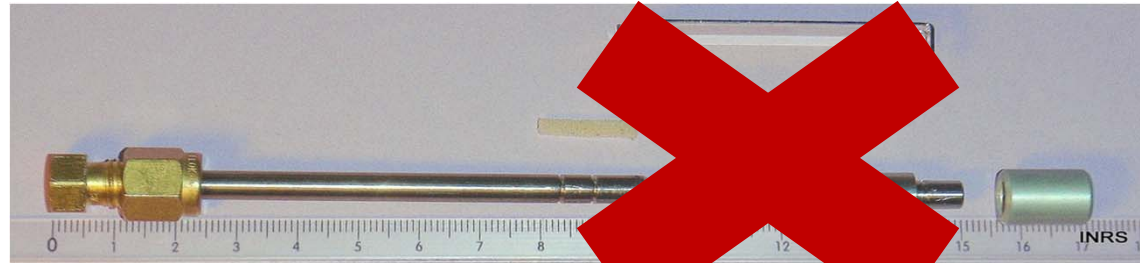
21°C < Température < 25°C
37 % < HR < 38 %



Conclusion

→ Pas de rétrodiffusion sur la zéolithe : système de prélèvement plus simple

Préparation
du tube
zéolithe



Tube de prélèvement

Bouchon de diffusion

- Débit de prélèvement plus grand que sur tamis 5A → meilleure sensibilité
- Etude de l'influence du temps de prélèvement (entre 15 min et 4 h) en complément du plan d'expérience : le prélèvement court terme n'est pas indiqué pour ce type de support
- Evolution de la fiche Métropol N₂O
- Fabrication et commercialisation du support par un industriel

Merci pour votre attention

■ Notre métier,
■ rendre le vôtre plus sûr

www.inrs.fr