

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

① N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 463 928

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

② **N° 80 18343**

⑤④ Dosimètre autonome pour impuretés gazeuses.

⑤① Classification internationale (Int. Cl. 3). G 01 N 13/00, 31/06.

②② Date de dépôt..... 22 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 24 août 1979, n° 069.574; 3 décembre 1979, n° 099.704.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 9 du 27-2-1981.

⑦① Déposant : Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO., résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Elbert Victor Kring.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse,
37, av Franklin-Roosevelt, 75008 Paris.

La présente invention concerne un dosimètre personnel pour enregistrer des impuretés gazeuses dans l'atmosphère. Plus particulièrement, elle concerne un dosimètre autonome capable d'intégrer le niveau d'exposition à une impureté gazeuse pendant un laps de temps donné.

Pour répondre aux préoccupations croissantes concernant la santé des travailleurs qui sont exposés à des agents de pollution nuisibles dans l'air, il est devenu nécessaire de contrôler la concentration des impuretés atmosphériques. Une technique à cet effet a comporté l'utilisation d'une assez grosse pompe à air refoulant des échantillons d'air à travers un filtre retenant les impuretés en particules. Cette technique ne convient évidemment pas pour le contrôle des impuretés gazeuses et, même pour les particules, n'est pas précise pour déterminer la concentration des particules dans l'atmosphère dans laquelle on prélève des échantillons.

On a utilisé aussi des dispositifs personnels de prélèvement d'échantillons qui sont portés par les travailleurs individuels et qui recueillent passivement les impuretés. Par exemple, un dispositif qui utilise la diffusion moléculaire du gaz à contrôler pour recueillir l'échantillon a été décrit dans American Industrial Hygiene Association Journal, Volume 34, pages 78 à 81 (1973). Ce dispositif, toutefois, exige que le milieu collecteur soit enlevé du dispositif et traité avec soin avec des réactifs qui doivent être mesurés exactement à chaque analyse. Le démontage du dispositif et l'utilisation de réactifs peu commodes nécessaires pour chaque analyse sont désavantageux.

Il subsiste donc un besoin concernant un dosimètre personnel pour impuretés gazeuses qui intègre avec précision, c'est-à-dire indique la concentration moyenne de l'impureté gazeuse pour un laps de temps donné, et qui permet facilement l'analyse sans enlèvement du milieu de recueil du gaz ou sans addition peu commode d'autres

éléments.

Selon la présente invention, il est prévu un dosimètre personnel pour mesurer la concentration moyenne d'une impureté gazeuse sur un laps de temps donné, 5 comprenant un réceptacle fermé en forme de poche en une matière polymère pliable, ce réceptacle comportant une chambre à réaction prévue pour contenir un milieu collecteur de gaz et au moins un compartiment fermé séparément et prévu pour contenir un réactif d'essai, les éléments 10 d'étanchéité de chaque compartiment pouvant être rompus individuellement de manière que les réactifs puissent être libérés séparément dans la chambre à réaction; et un dispositif à diffusion de gaz qui est fixé de manière étanche à une partie limite du réceptacle, le dispositif 15 à diffusion assurant la seule communication entre l'atmosphère et l'intérieur de la chambre à réaction.

La description qui va suivre, avec référence aux figures annexées, fera bien comprendre comment l'invention peut être réalisée.

20 La figure 1 est une vue en perspective agrandie d'un dispositif à diffusion de gaz utilisable dans la présente invention.

La figure 2 est une vue de dessus d'un dosimètre à impuretés gazeuses utilisant le dispositif à diffusion de gaz de la figure 1. 25

La figure 3 est une vue partielle en perspective du dosimètre de la figure 2.

La figure 4 est une vue en perspective d'un dosimètre à impuretés gazeuses utilisant une membrane 30 comme dispositif à diffusion de gaz.

Les dosimètres selon la présente invention recueillent une impureté gazeuse proportionnellement à sa concentration moyenne dans l'atmosphère durant la période de recueil et assurent la détermination commode de 35 cette concentration. Cela est obtenu en prélevant passivement des échantillons de l'impureté gazeuse dans l'air ambiant en proportion de sa concentration dans l'air en

laissant l'impureté diffuser dans une portion intérieure du dosimètre où elle est conservée jusqu'à ce qu'elle soit analysée. Le dosimètre contient aussi des réactifs spécifiés formant une couleur, enfermés séparément en quantités mesurées à l'intérieur du dosimètre, mais pouvant être mis en contact avec le milieu collecteur.

Le milieu collecteur, qui est présent en une quantité mesurée, retient l'impureté gazeuse ou ses ions dans une forme plus facilement analysable que sous la forme gazeuse. Après recueil de l'impureté, le milieu est traité par les réactifs appropriés pour produire une couleur, dont l'intensité dépend de la quantité d'impureté gazeuse recueillie. On peut alors déterminer la concentration ambiante moyenne en fonction du temps, comme expliqué ci-après, avec un colorimètre ou spectrophotomètre étalonné à l'avance.

Généralement, le milieu collecteur est une matière qui absorbe ou adsorbe l'impureté gazeuse à mesurer ou réagit avec elle ou se combine autrement avec elle. Quel que soit le mode de réaction du milieu collecteur avec l'impureté, comme indiqué ci-dessus, la quantité ou la concentration du milieu collecteur dans le dosimètre doit être suffisante pour réagir complètement avec la quantité totale d'impureté gazeuse dont on prévoit le recueil. Le milieu collecteur sera souvent spécifique à l'impureté gazeuse particulière que l'on contrôle. Des exemples, devant être considérés comme représentatifs, comprennent des solutions aqueuses d'agents oxydants ou de triéthanol amine pour absorber le bioxyde d'azote, des solutions de tétrachloromercurate de potassium ou de sodium pour absorber l'anhydride sulfureux, et des solutions d'acide sulfurique ou d'autres acides pour absorber l'ammoniac. On peut utiliser du charbon de bois ou du carbone en poudre de grande surface spécifique, des poudres de métaux ou de sels de métaux ou des pellicules pour adsorber de nombreuses impuretés organiques.

Des procédés d'analyse colorimétrique pour,

par exemple, l'anhydride sulfureux, le bioxyde d'azote et l'ammoniac, dans l'air, sont décrits dans les méthodes du National Institute for Occupational Safety and Health n° 160 (publication 121, 1975), 108 (publication 5 136, 1974) et 205 (publication 121, 1975), respectivement. Les techniques qui y sont décrites sont facilement adaptables au cas de solutions absorbantes et de réactifs formateurs de couleur pour utilisation dans le dosimètre selon la présente invention.

10 Un mode de réalisation de la présente invention est représenté sur les figures 2 et 3 et est décrit et peut être formé comme suit. Une feuille de base 7 de matière polymère imperméable, qui est de préférence souple, est pourvue d'au moins une dépression 6. Normalement, 15 il y aura plusieurs dépressions 6 qui peuvent être espacées linéairement le long d'un bord de la feuille 7 comme représenté. La feuille est de préférence transparente et thermoplastique et peut être formée de polymères d'oléfine, de polymères halogénés, de polyester ou de résines ionomères. Des matières préférées sont indiquées dans 20 le brevet des E.U.A. n° 3 264 272. Ce sont les copolymères ioniques d' α -oléfines et d'acides carboxyliques éthyléniquement non-saturés en α, β de 3 à 8 atomes de carbone ayant de 10 à 90% des groupes acide carboxylique neutralisés par des ions de métaux. 25

Les dimensions de la feuille 7 ne sont pas critiques, mais ce sont de préférence des dimensions permettant une utilisation facile dans un dosimètre personnel qui est porté ou facilement transporté par l'utilisateur. 30 On peut facilement former les dépressions 6 en appliquant une pression à la feuille 7 avec un poinçon approprié, chauffé ou autrement.

Des quantités prédéterminées de réactifs sont placées d'une manière convenable quelconque dans les dépressions 6. Le milieu collecteur est placé dans la portion centrale de la feuille 7. Quand le milieu collecteur est un liquide, cela peut s'effectuer plus facilement 35

en formant d'abord une dépression dans la partie centrale de la feuille d'une manière similaire à la formation des dépressions 6. Cette dépression centrale est normalement plus grande que n'importe laquelle des dépressions 6.

5 Après que le réactif et le milieu collecteur aient été placés sur la feuille 7, une deuxième feuille 8, supérieure, de même composition que la feuille 7 et sensiblement de mêmes dimensions, est placée sur la feuille 7. On applique ensuite de la chaleur et de la pression
10 aux zones 4 entourant les dépressions 6 contenant le réactif avec, par exemple, un dispositif classique de thermosoudage, de manière à former des compartiments séparés pour chaque réactif. On fait en sorte intentionnellement que les joints le long des zones 4 puissent être rompus
15 facilement, en réglant soigneusement l'apport de chaleur ou en formant seulement un joint étroit. Spécifiquement, on peut conduire la formation des joints de manière à obtenir des joints susceptibles d'être rompus ultérieurement par l'application d'une pression aux réactifs dans
20 les compartiments. En variante, on peut utiliser des adhésifs ou d'autres formes d'assemblage, du moment que des joints pouvant être rompus sont formés dans ces zones. On applique ensuite de la chaleur et de la pression aux trois zones 3 de manière à obtenir un assemblage permanent, étanche aux fluides aux trois bords correspondants
25 des feuilles 7 et 8.

Un dispositif à diffusion de gaz allongé 1 comportant une multiplicité de canaux 2 le traversant de part en part est placé parallèlement et près du quatrième
30 bord non-collé de la feuille de base 7 et parallèlement et au ras du quatrième bord non-collé de la feuille supérieure 8. Les canaux ouverts 2 du dispositif à diffusion 1 sont ainsi orientés horizontalement par rapport au plan de la feuille 7 et perpendiculairement par rapport aux
35 quatrième bords des feuilles 7 et 8. Le dispositif à diffusion 1, ainsi placé entre les feuilles 7 et 8, est soudé à ces feuilles par application de chaleur et de

pression ou par utilisation d'adhésifs qui doivent être imperméables et chimiquement inertes au milieu collecteur et aux réactifs.

L'assemblage entre le dispositif à diffusion 1 et chacune des feuilles 7 et 8 doit être étanche aux liquides et aux gaz, complétant ainsi la formation de la chambre à réaction 5, cette chambre étant l'intérieur du réceptacle étanche formé entre les feuilles 7 et 8 et contenant le milieu collecteur. Les positions relatives du dispositif à diffusion 1 et des feuilles 7 et 8 sont telles que les canaux 2 constituent la seule communication entre l'atmosphère et l'intérieur de la chambre à réaction 5.

Il est possible aussi de former le dosimètre des figures 2 et 3 en effectuant seulement à la fin la mise en place des réactifs et du milieu collecteur, quand ce sont des liquides. Dans ce cas, le dosimètre est formé par ailleurs comme décrit ci-dessus. On peut mettre en place les réactifs et le milieu collecteur en perçant la feuille supérieure 8 à un point approprié avec une aiguille hypodermique et en injectant une quantité mesurée du milieu collecteur ou du réactif dans la chambre ou le compartiment appropriés. Les trous formés par l'aiguille hypodermique peuvent être bouchés ensuite par thermo-soudage.

Le dispositif à diffusion 1 permet à l'impureté gazeuse de diffuser dans chacun des canaux 2 selon la loi de Fick, qui est exprimée dans une forme appropriée comme suit :

$$M = D \cdot C \cdot t \cdot A/L$$

où

M = quantité d'impureté gazeuse transférée (mg)

D = coefficient de diffusion de l'impureté gazeuse dans l'air (cm²/min)

C = concentration de l'impureté dans l'atmosphère (mg/cm³)

t = durée de l'exposition (minutes)

A = surface de section du canal (cm^2)

L = distance dans la direction de diffusion, ici
longueur du canal (cm)

Des valeurs de D pour diverses impuretés gazeu-
5 ses sont facilement disponibles d'après la documentation
technique publiée. La nature du transfert de l'impureté
gazeuse par les canaux s'effectuant uniquement par dif-
fusion, à une vitesse directement proportionnelle à sa
concentration dans l'atmosphère, donne au dosimètre son
10 caractère intégrateur.

Le dispositif à diffusion de gaz 1 est formé
de préférence de matières non-hygroscopiques et qui sont
tant chimiquement que physiquement inertes envers l'im-
pureté gazeuse et le milieu collecteur. Des exemples sont
15 le polyéthylène, le polypropylène, des polymères ou co-
polymères de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène
et l'acier inoxydable. Les polymères indiqués ci-dessus
sont préférés parce qu'ils peuvent être facilement mou-
lés par injection.

20 Comme on peut le voir d'après la loi de Fick,
le nombre et le diamètre des canaux ont une influence
sur la quantité d'impureté gazeuse recueillie, car ils
ont une influence sur la surface totale de section dis-
ponible pour le transfert. La quantité d'impureté recueil-
25 lie est aussi inversement proportionnelle à la longueur
des canaux. Bien que ces paramètres ne soient pas néces-
sairement critiques pour le fonctionnement intégrateur
du dispositif à diffusion, on a trouvé que l'utilisation
de 5 à 500 canaux environ, de préférence de 10 à 100 ca-
30 naux ayant chacun un diamètre de 50 à 1000 μm envi-
ron et une longueur de 1,0 à 25,0 mm environ, de préfé-
rence de 3,0 à 8,0 mm, donne un dispositif qui est suffi-
samment sensible à de basses concentrations des impuretés
ambiantes, mais qui est encore de dimensions assez petites
35 pour être commodes.

Eventuellement, une pellicule hydrophobe poreuse
de 15 à 1000 μm d'épaisseur peut être placée sur

les ouvertures des canaux du côté intérieur 11 du dispositif à diffusion 1, le côté communiquant avec l'intérieur de la chambre à réaction 5. La pellicule peut être formée, par exemple, de polymères ou copolymères de tétrafluoroéthylène et d'hexafluoropropylène. Le rôle de la pellicule est d'empêcher la solution absorbante, si on utilise cette forme de milieu collecteur, de s'écouler dans les canaux du dispositif à diffusion 1. En conséquence, on doit choisir la porosité de la pellicule et la grosseur de ses pores de manière que ce rôle soit rempli sans que soit gêné le passage des impuretés gazeuses des extrémités intérieures des canaux vers la solution absorbante. C'est-à-dire que la diffusion de l'impureté gazeuse à travers cette pellicule doit être notablement supérieure à la diffusion par les canaux de manière que la vitesse globale de diffusion soit commandée essentiellement seulement par les canaux. On a trouvé qu'une pellicule d'une porosité de 50 à 80% avec une grosseur de pores de 0,1 à 3,0 μm est suffisante à cet effet quand on utilise des canaux tels que décrit précédemment.

D'autres dispositifs à diffusion de gaz qui peuvent être utilisés dans le dosimètre selon la présente invention sont des membranes perméables aux gaz et imperméables aux liquides à travers lesquelles l'impureté gazeuse peut diffuser. N'importe lesquelles des membranes connues de manière classique sont utilisables ici, avec la condition que la membrane doit être choisie de manière que la vitesse de diffusion de l'impureté gazeuse à travers elle varie linéairement avec la concentration atmosphérique de l'impureté dans un large intervalle de ces concentrations. Cela assure qu'un dosimètre utilisant une telle membrane aura une action efficace d'intégration. Quand, par exemple, une membrane laisse passer une quantité de gaz dans des conditions de forte concentration atmosphérique qui est disproportionnée à la quantité passant à des concentrations plus faibles, la corrélation entre la quantité finale recueillie et la concentration

moyenne dans l'atmosphère est détruite. Les membranes ont normalement de 10 à 300 μm environ d'épaisseur et peuvent être formées, par exemple, de caoutchouc de silicone, de polytétrafluoroéthylène, ou de copolymères de silicone et de polycarbamate.

Un dosimètre selon la présente invention dans lequel on utilise une telle membrane comme dispositif à diffusion de gaz est représenté sur la figure 4. La construction et la description de ce dosimètre sont sensiblement les mêmes que décrit à propos du dosimètre des figures 2 et 3, mais avec les modifications suivantes. En plus du fait que les feuilles 7 et 8 sont soudées le long des zones 3 comme sur les figures 2 et 3, les feuilles 7 et 8 de ce dosimètre sont soudées aussi d'une manière similaire sur le quatrième côté 3a, complétant la formation de la chambre à réaction 5.

La feuille supérieure 8, constituant une frontière de la chambre à réaction 5, comporte une ouverture rectangulaire qui est recouverte d'une membrane 10 de forme correspondante du type décrit précédemment. Un élément de fermeture 9, ayant la forme du contour d'un rectangle, recouvre la membrane 10 de manière que l'ouverture de forme rectangulaire à travers l'élément de fermeture 9 expose la membrane 10 à l'atmosphère. L'élément de fermeture 9 est formé de la même matière que la feuille 8 et peut être soudé à elle de manière étanche aux fluides par l'application de chaleur et de pression. La membrane 10 est ainsi scellée dans la feuille supérieure 8 et assure la seule communication entre l'atmosphère et l'intérieur de la chambre à réaction 5.

En plus des dispositifs à diffusion de gaz décrits ici, d'autres dispositifs utilisables dans le présent dosimètre sont n'importe lesquels de ceux qui permettent la diffusion ou l'infiltration de l'impureté gazeuse à travers eux à une vitesse qui varie linéairement avec la concentration atmosphérique de l'impureté. Par exemple, des fibres creuses du type décrit dans la demande

de brevet français n° 2 430 606 peuvent être utilisées.

A part l'inclusion d'un dispositif à diffusion, le réceptacle du présent dosimètre est sensiblement similaire à l'unité d'essai représentée dans le brevet des
5 E.U.A. n° 3 476 515. Le contenu de ce brevet est incorporé ici par référence.

En service, le dosimètre est exposé à l'air contenant l'impureté gazeuse pendant un certain laps de temps pour lequel on recherche la concentration moyenne
10 de l'impureté. Après l'exposition, les compartiments à réactif choisis, contenant les réactifs nécessaires pour l'analyse, sont rompus, leur contenu étant libéré dans la chambre à réaction et mélangé avec le milieu collecteur qui s'y trouve. La rupture du compartiment est effectuée très facilement par application d'une pression
15 à ce compartiment, par exemple en pressant avec un doigt. Les réactifs et le milieu collecteur peuvent être complètement mélangés par application de légères impulsions par les doigts sur les feuilles souples formant la chambre à réaction.
20

Comme le dosimètre est souple et transparent, le contenu de la chambre à réaction peut être analysé directement sans prélèvement d'un échantillon du dosimètre. Si l'analyse doit être effectuée photométriquement,
25 le dosimètre peut être fixé dans une position où une radiation électromagnétique peut être passée à travers le contenu de la chambre à réaction, la radiation non-absorbée (c'est-à-dire transmise) étant dirigée vers un détecteur approprié. Le procédé préféré consiste à utiliser
30 des réactifs qui changent la couleur du milieu collecteur, suivant la quantité d'impureté gazeuse recueillie, et à effectuer ensuite une analyse avec une radiation dans la plage de la lumière visible en utilisant un colorimètre ou un spectrophotomètre.

35 Le dosimètre selon la présente invention peut être étalonné de manière à fournir une relation directe entre des lectures colorimétriques ou spectrophotométriques

et la concentration ambiante moyenne de l'impureté gazeuse. Cela peut s'effectuer en suivant une technique d'étalonnage similaire à celle décrite dans la demande de brevet français précitée. Dans une telle technique, plusieurs dosimètres sont exposés pendant un laps de temps donné à diverses concentrations connues d'une impureté pour laquelle on recherche l'étalonnage. Les dosimètres contiennent les mêmes espèces et les mêmes quantités de milieu collecteur et de réactifs. Les résultats spectrophotométriques, par exemple, sont déterminés pour au moins deux dosimètres à chacune de plusieurs concentrations connues et on trace une ligne droite, en utilisant la méthode des moindres carrés, entre les points de résultats ainsi obtenus.

REVENDICATIONS

1. Dosimètre personnel pour mesurer la concentration moyenne d'une impureté gazeuse sur un laps de temps donné, caractérisé en ce qu'il comprend : un réceptacle en forme de poche en une matière polymère comportant au moins un compartiment (6), ce compartiment occupant moins que le volume total du réceptacle, laissant une chambre à réaction (5), le compartiment étant prévu pour contenir une quantité prédéterminée d'un réactif formateur de couleur et étant prévu en outre pour libérer le réactif dans la chambre à réaction indépendamment de tous autres réactifs présents dans tous autres compartiments, la chambre à réaction étant prévue pour contenir un milieu collecteur pour l'impureté gazeuse; et un dispositif à diffusion de gaz contenant une multiplicité de canaux le traversant de part en part qui est fixé de manière étanche à une partie limite du réceptacle, les canaux du dispositif à diffusion fournissant la seule communication entre l'atmosphère et l'intérieur de la chambre à réaction.

2. Dosimètre selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il y a de 5 à 500 canaux, chacun ayant un diamètre de 50 à 1000 μm et une longueur de 1,0 à 25,0 mm.

3. Dosimètre personnel pour mesurer la concentration moyenne d'une impureté gazeuse sur un laps de temps donné, caractérisé en ce qu'il comprend : un réceptacle en forme de poche en une matière polymère comportant au moins un compartiment (6), le compartiment occupant moins que le volume total du réceptacle, laissant une chambre à réaction (5), le compartiment étant prévu pour contenir une quantité prédéterminée d'un réactif formateur de couleur et étant prévu en outre pour libérer le réactif dans la chambre à réaction indépendamment de tous autres réactifs présents dans tous autres compartiments, la chambre à réaction étant prévue pour contenir un milieu collecteur pour l'impureté gazeuse;

et un dispositif à diffusion de gaz sous la forme d'une membrane (10) à travers laquelle l'impureté gazeuse passe à une vitesse qui est en proportion linéaire avec sa concentration dans l'atmosphère, la membrane étant fixée de manière étanche à une partie limite du réceptacle et fournissant la seule communication entre l'atmosphère et l'intérieur de la chambre à réaction.

4. Dosimètre selon la revendication 3, caractérisé en ce que la membrane est constituée de caoutchouc de silicone, de polytétrafluoroéthylène, ou de copolymères de silicone et de polycarbonate.

5. Dosimètre selon l'une quelconque des revendications 1, 2, 3 et 4, caractérisé en ce qu'il contient un milieu collecteur sous la forme d'une solution absorbante.

6. Dosimètre selon la revendication 5, caractérisé en ce que la solution absorbante est pour l'anhydride sulfureux, le bioxyde d'azote ou l'ammoniac.

7. Dosimètre selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'il contient, en outre, au moins un réactif formateur de couleur.

8. Dosimètre selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution absorbante est une solution de tétrachloromercurate de sodium ou de tétrachloromercurate de potassium dans l'eau et le réactif est prévu pour déterminer la présence d'anhydride sulfureux.

9. Dosimètre selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution absorbante est une solution de triéthanol amine dans l'eau et le réactif est prévu pour déterminer la présence de bioxyde d'azote.

10. Dosimètre selon la revendication 7, caractérisé en ce que la solution absorbante est une solution d'acide sulfurique dans l'eau et le réactif est prévu pour déterminer la présence d'ammoniac.

1 - 1

FIG. 1

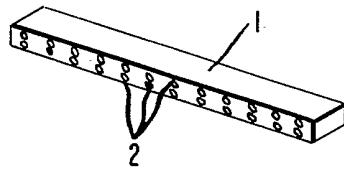


FIG. 2

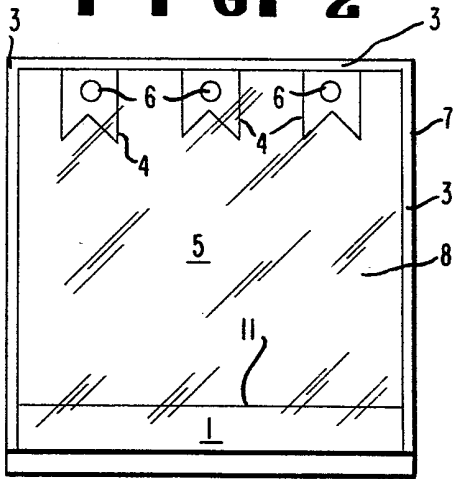


FIG. 3

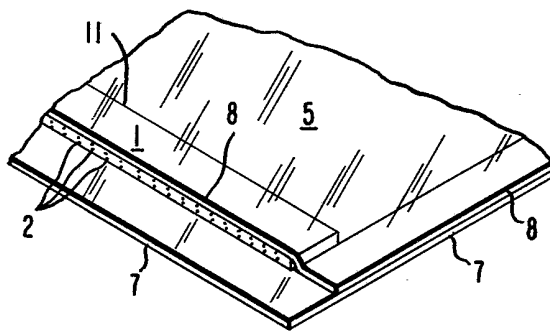


FIG. 4

