Pour citer cet article : Rousset et al. (2018), Distribution granulométrique du chrome hexavalent dans les fumées de soudage, Congrès Français sur les Aérosols 2018, Paris

DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DU CHROME HEXAVALENT DANS LES FUMÉES DE SOUDAGE

D. Rousset[*1], N. Carabin[1], F. Bonthoux[2], V. Matera[1], E. Pardieu[1], et J.M. Elcabache[1]

[1]Département Métrologie des Polluants, INRS, 1 rue du Morvan, F-54500 Vandoeuvre, France
[2]Département Ingénierie des Procédés, INRS, 1 rue du Morvan, F-54500 Vandoeuvre, France
*Courriel de l'orateur : davy.rousset@inrs.fr

TITLE

Size distribution of hexavalent chromium in welding fumes

ABSTRACT

Hexavalent chromium is a carcinogenic element which could be found in the welding fumes from stainless steel. The analysis of this element in this case is difficult as it is not stable in presence of iron. The characterization of smokes generated in a laboratory demonstrated the absence of elementary fractionation, the Cr^{VI} being in a roughly constant proportion with respect to the other elements present, whatever the size fraction considered. Furthermore, conservation tests carried out on the same welding fumes revealed a loss of chromium VI, probably by reduction in CrIII, as a function of the duration between sampling and analysis. Sample storage in a freezer removes this bias.

RESUME

Le chrome hexavalent est un élément cancerogène présent notamment dans les fumées issues des opérations de soudage sur inox. L'analyse de cet élément dans ce cas est rendue difficile car le Cr^{VI} n'est pas stable en présence de fer. La caractérisation de fumées générées de manière contrôlée en laboratoire a permis de mettre en évidence l'absence de fractionnement élémentaire, le Cr^{VI} se retrouvant en a peu près proportion constante par rapport aux autres éléments présents quelle que soit la fraction granulométrique considérée. Par ailleurs, des essais de conservation menées sur les mêmes fumées ont permis de mettre en évidence une perte de chrome VI, probablement par réduction en CrIII, en fonction de la durée de conservation du support. Une conservation au congélateur permet d'éliminer ce biais.

KEYWORDS: welding fumes, ultrafine particles, hexavalent chromium, size distribution, low-pressure impactor /
MOTS-CLÉS : fumées de soudage, particules ultrafines, chrome hexavalent, distribution en taille, impacteur basse pression

1. INTRODUCTION

Le chrome est en hygiène industrielle un des agents chimiques qui nécessite une spéciation ; seul le chrome hexavalent (Cr^{VI}) est identifié comme cancérogène pour l'homme par l'Union Européenne et le CIRC. Au 1er juillet 2014, deux nouvelles valeurs limites d'exposition professionnelle pour le Cr^{VI} et ses composés sont entrées en application : VLEP-8h de 1 $\mu g.m^{-3}$ et VLEP-CT de 5 $\mu g.m^{-3}$. Les niveaux d'exposition en France dépassent fréquemment la VLEP-8h de 1 $\mu g.m^{-3}$ dans les activités telles que la métallisation thermique, la fabrication et l'application de peintures dans le secteur aéronautique et le soudage (Vincent *et al*, 2015).
La méthode de prélèvement et d'analyse recommandée consiste en un prélèvement de la fraction inhalable de l'aérosol sur un filtre en fibre de quartz imprégné d'une solution de carbonate de sodium/sulfate de magnésium et une extraction dans une solution alcaline Na_2CO_3 + NaOH (MétroPol M-43, 2016). Ce protocole à 1 seule extraction est recommandé dans le cas des fumées de soudage car il permet de limiter la réduction du chrome VI en chrome III en présence de fer.
L'objectif de cette étude est de caractériser d'un point de vue granulométrique et chimique les fumées de soudage et plus particulièrement en chrome hexavalent. Pour cela, des fumées de soudage ont été générées en laboratoire pour évaluer la répartition du chrome dans les aérosols et tester la performance de la méthode de prélèvement et d'analyse pour limiter l'interférence liée à la présence de fer

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Génération des aérosols d'essai

Les essais présentés ont tous été effectués avec un générateur de soudage MIG MAG de type Digiwave 400 (SAF PRO) utilisant un mélange de gaz Ar/CO_2 82%/18% (Air Liquide).
Le fil utilisé pour les essais est un fil inox FILINOX 316LSI (SAF PRO) (Fe 50-60% ; Cr 10-25% ; Ni 10-15% ; Mn 1-3% ; Si 0.3-1% ; Mo 1-5% ; Cu < 0.3%). Les cordons de soudure sont réalisés sur des éprouvettes en

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12580

acier standard brutes dégraissées de 73 cm de longueur et de 6 mm d'épaisseur. Pour chaque essai, deux éprouvettes sont utilisées : l'éprouvette, sur laquelle le cordon de soudure est réalisé, est positionnée au-dessus d'une éprouvette martyre. Les éprouvettes sont changées entre chaque essai.
Le déplacement de la pièce (torche fixe) est assuré par un système de déplacement 1D à une vitesse de 4 mm/s (Figure 1). L'ensemble est installé dans une enceinte dont la partie basse est équipée d'une grille perforée permettant la compensation de l'air extrait en partie haute (débit d'extraction d'environ 210 m^3/h). La sonde de prélèvement est placée dans ce flux d'air extrait après homogénéisation de l'aérosol et est reliée à un flow splitter 1-4 voies (PALAS). L'influence du splitter a été évaluée sur 8 essais : aucune différence statistiquement significative entre les moyennes des essais en fonction de la voie du splitter au niveau de confiance de 95.0% n'a été mise en évidence. L'ensemble du système (commande et information du générateur de soudage, système de déplacement, métrologie des débits de gaz protecteur,…) est supervisé par une application Labview.

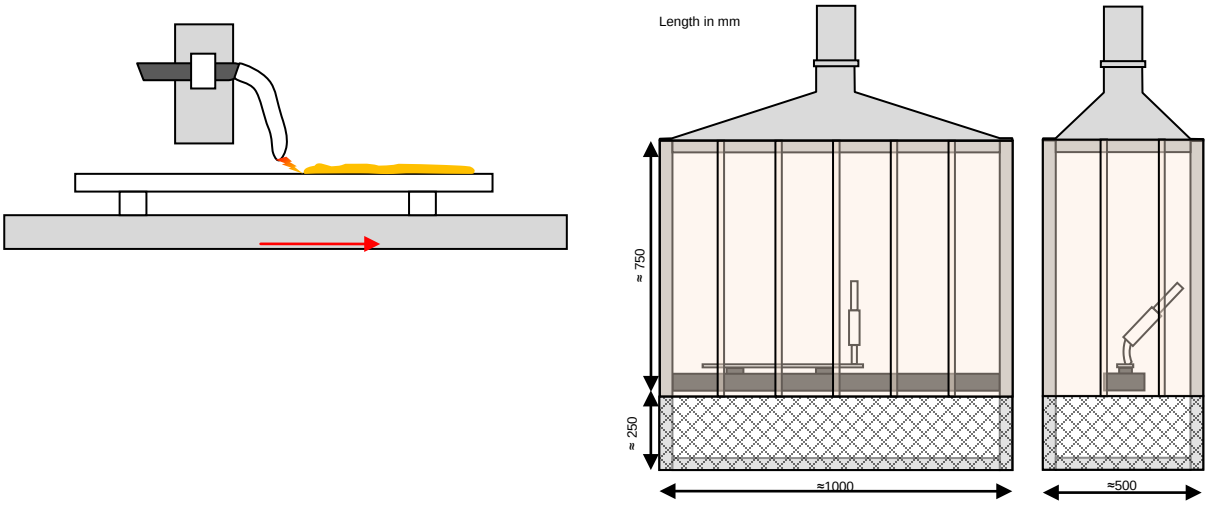

Figure 1. Système de déplacement de la pièce (gauche)
et enceinte du banc de soudage (droite) (d'après F. Bonthoux, INRS)

2.2. Détermination de la distribution granulométrique des aérosols

Lors de ces essais, 4 cordons de soudure ont été réalisés consécutivement. Les voies du flow splitter ont été reliés aux dispositifs suivants:

- ELPI+ (DEKATI) muni de supports d'impaction en PVC 25 mm de diamètre lavés, tarés non graissés pour la distribution granulométrique en nombre (temps réel) et en masse des particules entre 0,006 µm et 10 µm sur 14 canaux;
- DLPI + (DEKATI) muni de supports d'impaction en PVC 25 mm de diamètre lavés, tarés, non graissés pour la distribution granulométrique en masse des particules entre 0,006 µm et 10 µm sur 14 canaux;
- DLPI + (DEKATI) muni de supports d'impaction en fibres de quartz 25 mm imprégnés $Na_2CO_3/MgSO_4$ pour la distribution granulométrique en masse de Cr^{VI} des particules entre 0,006 µm et 10 µm sur 14 canaux;
- Porte-filtre 25 mm muni d'un filtre en fibres de quartz 25 mm imprégné $Na_2CO_3/MgSO_4$ pour la masse totale de Cr^{VI} produites lors de ces essais.

L'analyse gravimétrique des supports en PVC permet d'établir la distribution granulométrique en masse de l'aérosol. Ces supports sont ensuite minéralisés dans HNO_3 à chaud sous pression (Ultrawave, Milestone) pour une analyse chimique élémentaire (Fe, Cr, Ni, Mn) par ICP-MS (Nexion 300, Perkin Elmer).
Les supports en fibres de quartz sont traités selon le protocole décrit précédemment (extraction dans Na_2CO_3 + NaOH) pour une détermination de la teneur en Cr^{VI} par chromatographie ionique (ICS 1000, Dionex) (MétroPol M-43, 2016).

2.3. Détermination de la conservation du Cr^{VI} sur le support en présence de fer

Lors de ces essais, 2 cordons de soudure ont été réalisés consécutivement. Les voies du flow splitter ont été reliés à 4 cassettes (ouverture 4 mm) chacune munie d'un filtre en fibres de quartz 37 mm imprégné $Na_2CO_3/MgSO_4$ pour la détermination de la teneur de Cr^{VI}. Les extractions ont été différés dans le temps pour une cassette donnéee: le jour même (J+0), à J+7, à J+7 après conservation du support au congélateur, à J+15. Les analyses sont réalisées de manière identique à celles décrites précédemment.
Ces essais ont été répétés 4 fois, soit 16 cassettes au total et 4 cassettes par conditions d'extraction

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12580

3. RESULTATS

3.1. Distribution granulométrique

La distribution granulométrique en nombre est centrée autour d'un mode à 250 nm avec une concentration moyenne en nombre de l'ordre de 5.10^6 #/cm^3, confirmant que les fumées de soudage sont essentiellement constituées de particules ultrafines. LA distribution granulométrique en masse (analyse gravimétrique) est légèrement décalée vers un mode autour de 320 nm (Figure 2). La distribution en masse en Cr^{VI} obtenue avec le DLPI+ muni de supports en filtres imprégnés, est également centrée autour d'un mode à 320 nm mais avec un épaulement plus marqué vers les particules plus fines (200 nm) (Figure 2).

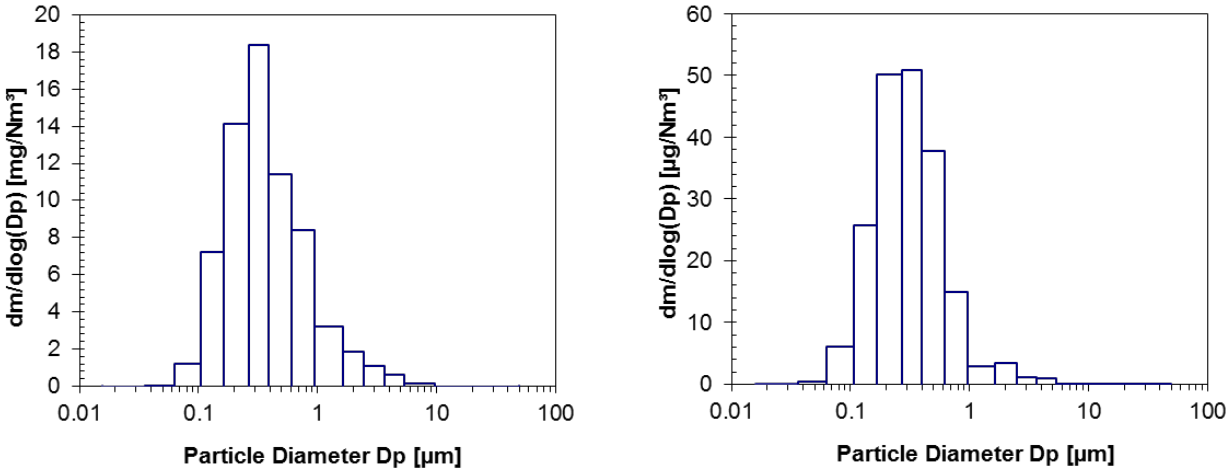

Figure 2. Distribution granulométrique en masse (DLPI+) :
Masse de particules collectées (gauche), teneur en Cr^{VI} (droite)

Il existe une bonne corrélation entre les teneurs en fer (élément principal composant les particules des fumées de soudage) avec le chrome total pour l'ensemble des étages (r^2=0.98) ce qui suggère une absence de fractionnement élémentaire en fonction de la taille des particules (Figure 3). De la même manière, le Cr^{VI} est bien corrélé (r^2=0.93) avec le CrIII par étage d'impaction bien que les particules aient été dans ce cas prélevées sur deux impacteurs en parallèle (Figure 3). Ces premiers résultats permettent de montrer que le Cr^{VI} se comporte de la même façon que les autres éléments, y compris le chrome total, lors de la formation des fumées sans enrichissement préférentiel dans une fraction granulométrique donnée.

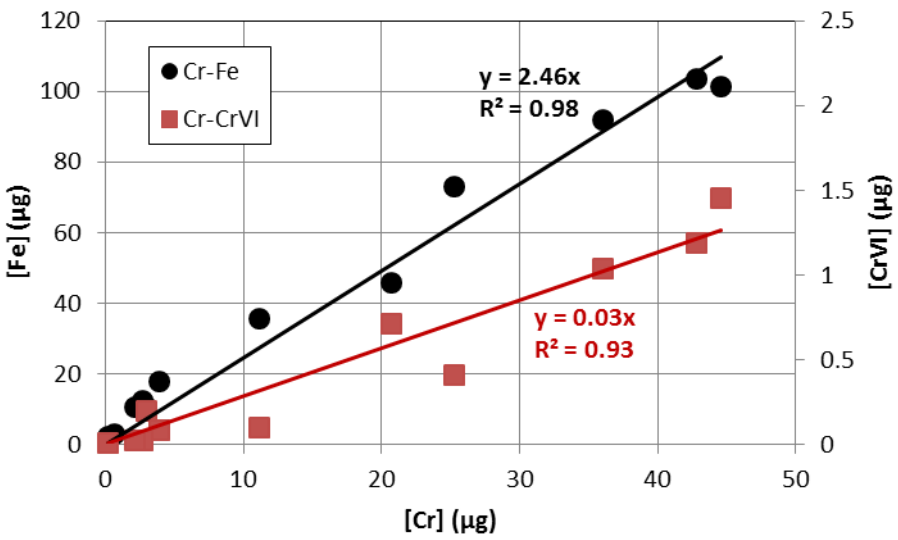

Figure 3. Relation entre teneur en chrome total chrome total et teneur en fer et Cr^{VI} par étage d'impaction.

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12580

3.2. Conservation du Cr^{VI}

Les quantités moyennes de Cr^{VI} varient de manière significative en fonction de la durée de conservation (Figure 4). Ainsi, 2 groupes distincts sont identifiés à l'intérieur desquels il n'y a pas de différences statistiquement significatives (Test LSD à 95%). Les quantités en Cr^{VI} diminuent respectivement de 14% et 10% après conservation de 7 et 15 jours à température ambiante par rapport à une extraction le jour même. Lorsque le support est conservé au congélateur, les teneurs moyennes augmentent légèrement (+6%) sans que cette différence soit statistiquement significative. De la même manière, une ré-analyse des solutions d'extractions au bout de 13 jours ne modifient pas les résultats, démontrant que le Cr^{VI} est stable dans la solution d'extraction.
Ces résultats indiquent que pour optimiser la conservation du Cr^{VI} entre l'analyse et le prélèvement, il faut soit réaliser l'extraction rapidement (peu pratique sur le terrain), soit conserver l'échantillon au congélateur pour éviter que les interconversions Cr^{VI}-Cr^{III} en présence de Fe et Mn notamment.

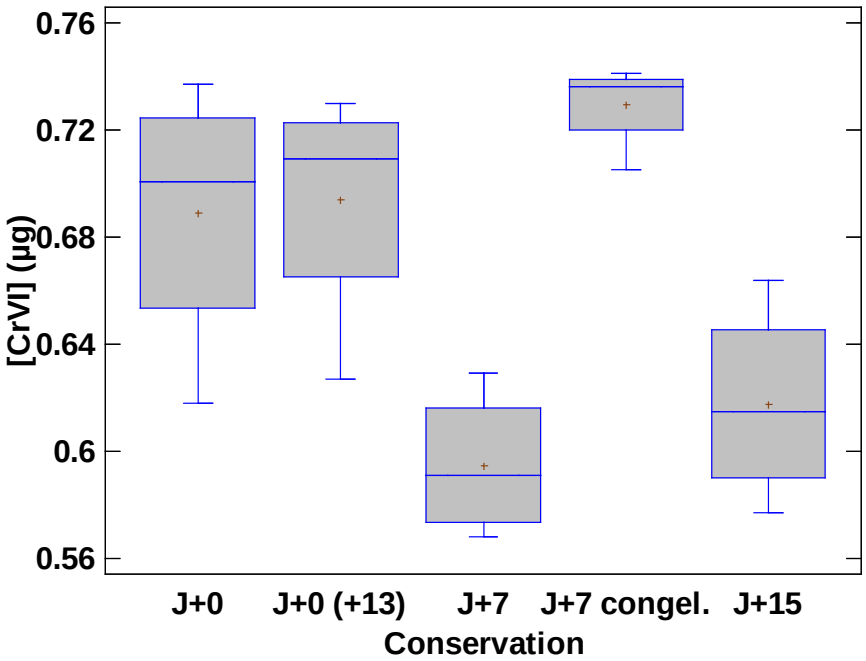

Figure 4. Conservation du Cr^{VI} sur le support après prélèvement. Extraction le jour même (J+0), au bout d'une semaine conservé à température ambiante (J+7) ou au congélateur (J+7 congel.), au bout de 15 jours (J+15). La solution d'extraction à J+0 a été conservée et ré-analysée à J+13 (J+0 (J+13)).

4. CONCLUSION

Ces résultats obtenus sur échantillons représentatifs des atmosphères de travail mettant en œuvre des procédés de soudage montrent pour la première fois l'absence de fractionnement élémentaire lors de la formation des fumées de soudage, en particulier pour le Cr^{VI}. Il existe peu de données dans la littérature sur la distribution granulométrique de cet élément pour des fractions submicroniques à nanométriques.
Par ailleurs, ces travaux ont permis de mettre en évidence les limites de la méthode actuelle de prélèvement et d'analyse du Cr^{VI} dans les fumées de soudage (biais de l'ordre de 10%) et de proposer des solutions pour améliorer la conservation du Cr^{VI} avant analyse.

Vincent, R., Gillet, M., Goutet, P., Guichard, C., Hédouin-Langlet, C., Frocaut, A.M., Lambert, P., Leray, F., Mardelle, P., Dorotte, M. and Rousset D. (2015) Occupational Exposure to Chrome VI Compounds in French Companies: Results of a National Campaign to Measure Exposure (2010–2013). Ann. Occup. Hyg. 59, 41–51.

MétroPol M-43 (2016) Chrome VI. In: MétroPol, INRS, 2016 (www.inrs.fr/metropol/)

DOI : 10.25576/ASFERA-CFA2018-12580