

Note technique

SURVEILLANCE DU BENZENE

Préconisations concernant les lignes de prélèvement associées à la surveillance des BTEX par prélèvement actif

T. LEONARDIS, S. CRUNAIRE et N. LOCOGE (Mines Douai)

SYNTHESE DES TRAVAUX

Conformément aux exigences de la Directive Européenne 2008/50/CE [1] et aux recommandations du guide pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant (version 2014) [2], les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) réalisent depuis plusieurs années des prélèvements de benzène par pompage actif. Le guide de recommandations dans sa version actuelle donne des préconisations concernant la mise en œuvre des lignes de prélèvement associées aux analyseurs automatiques et aux préleveurs actifs. Ces préconisations ont été faites sur la base des connaissances actuelles et en se basant sur le retour d'expérience concernant les lignes de prélèvement associées aux analyseurs utilisés dans le cadre de la surveillance des polluants inorganiques.

Les travaux présentés ici ont pour objectif de vérifier par l'expérience le bien fondé des préconisations actuelles du guide de recommandations et éventuellement de les ajuster pour garantir au mieux la fiabilité des mesures actives du benzène et des autres composés aromatiques d'intérêt (toluène, éthylbenzène et xylènes).

Les essais réalisés ont permis de tester l'influence de deux matériaux : l'acier inoxydable et le PFA (un copolymère du Téflon « PTFE ») ; de deux longueurs de tubes : 2 et 10 mètres et de la passivation.

Dans l'état actuel des expérimentations menées en laboratoire, les recommandations en matière de ligne de prélèvement pour le prélèvement des composés aromatiques seraient :

- **De privilégier les lignes en acier inoxydable surtout pour la surveillance des composés aromatiques ramifiés. Pour le benzène uniquement, le PFA peut également convenir ;**
- **De limiter au maximum le volume mort en privilégiant des lignes de faible section (1/8") et les plus courtes possibles (< 10m).**

1. CONTEXTE - INTRODUCTION

Conformément aux exigences de la Directive Européenne 2008/50/CE [1] et aux recommandations du guide pour la surveillance du benzène dans l'air ambiant [2], les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) réalisent depuis plusieurs années des prélèvements de benzène par pompage actif sur des cartouches contenant du Carbopack X. Dans le guide méthodologique (v.2014), il subsiste des points pour lesquels des préconisations ont été faites sans avoir été validées expérimentalement sur le terrain. Notamment, le paragraphe ayant trait aux lignes de prélèvement indique ceci : « *La ligne de prélèvement associée doit être réalisée en Téflon ou en acier inoxydable. Il faudra veiller à ce que la ligne de prélèvement ait le plus faible volume mort possible. Pour cela, on préférera une ligne réalisée avec un tube de faible section (1/8" ou 3-6 mm) qui soit la plus courte possible. Le préleveur doit être installé sans dispositif de séchage de l'air prélevé (sècheur comme par exemple une membrane Nafion). Dans le cas des préleveurs installés sur des sites pour lesquels la teneur en particules est importante, il est possible d'ajouter en tête de la ligne de prélèvement un filtre composé par un matériau chimiquement inerte comme l'acier inoxydable ou le Téflon, de porosité inférieure ou égale à 7 µm. Dans l'état actuel des connaissances, il est vivement conseillé de procéder à une étape de purge et passivation de la ligne de prélèvement en forçant le passage d'air ambiant à un débit de plusieurs litres par minutes pendant 15 minutes minimum à l'aide d'une pompe externe.*

N. B. : Les conditions de passivation de la ligne de prélèvement ont été convenues en se référant aux procédures mises en place pour les lignes de prélèvement associées aux analyseurs automatiques pour les gaz inorganiques (O₃, NO, NO₂, etc.). Ces conditions seront validées et ajustées au besoin par le LCSQA et feront l'objet le cas échéant d'un addendum au présent document. »

Le point concernant la membrane Nafion a fait l'objet de précédents travaux LCSQA [3].

La présente note traite plus particulièrement des points relatifs aux matériaux constitutifs de la ligne de prélèvement, à sa longueur et à sa passivation.

2. MISE EN PLACE EXPERIMENTALE

Les lignes de prélèvements testées dans cette étude avaient toutes un diamètre externe de 1/8" afin de garantir des temps de séjour les plus courts possibles et inférieurs à 5 minutes (soit une perte par oxydation inférieure à 1%¹ pour le m-xylène, plus réactif des BTEX). Différentes configurations de lignes de prélèvement ont été testées dans cette étude :

- Lignes en acier inoxydable neuves de 2 et 10 m de longueur ;
- Lignes en PFA (PerFluoroAlkoxyde, copolymère du Téflon « PTFE ») de 2 et 10 m de longueur neuves et ligne en PFA passivée de 10 m de longueur.

Il est à noter que le PFA a ici été retenu car selon la littérature il a une moins grande perméabilité à l'air que le PTFE (à épaisseur identique) [4].

Les lignes de 2 m de longueur correspondent à des temps de séjour d'environ 30 secondes et les lignes de 10 m à des temps de séjour de 2 minutes et 30 secondes (pour des prélèvements réalisés à un débit nominal de 10 mL.min⁻¹).

¹ Calcul réalisé pour l'oxydation par les radicaux OH d'une concentration en m-xylène initiale de 5 µg.m⁻³ ([OH]=2.10⁶ molec.cm⁻³ ; [mX]₀=2,8.10¹⁰ molec.cm⁻³ ; k=2,1.10⁻¹¹ cm³.molec⁻¹.s⁻¹)

Les essais ont été conduits en utilisant un mélange étalon à une humidité relative de 50 % et contenant des concentrations de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour chacun des composés suivants : benzène (B), toluène (T), éthylbenzène (E), o-xylène (oX), m-xylène (mX) et p-xylène (pX). Les échantillons ont été prélevés à un débit de 10 mL.min^{-1} soit directement en entrée d'un chromatographe muni d'un thermodésorbeur en ligne (marque : PerkinElmer) soit après être passé par la ligne de prélèvement. Ainsi, pour chacune des configurations différentes de lignes de prélèvement, chacune des expériences comprenaient au moins 3 phases :

- Passage étalon « en voie directe » pendant 5 à 15 heures ;
- Passage étalon « via ligne de prélèvement » pendant 5 à 15 heures ;
- Passage étalon « en voie directe » pendant 5 à 15 heures.

Pour chacune des configurations c'est ainsi une différence relative Δx_{L-D} entre la moyenne des voies « directes » x_{direct} (avant et après passage par ligne de prélèvement) et la voie « ligne de prélèvement » x_{ligne} qui a pu être déterminée (voir équation ci-dessous, ct est ici la concentration nominale en gaz d'essai).

$$\Delta x_{L-D} = \frac{x_{\text{ligne}} - x_{\text{direct}}}{c_t} \times 100$$

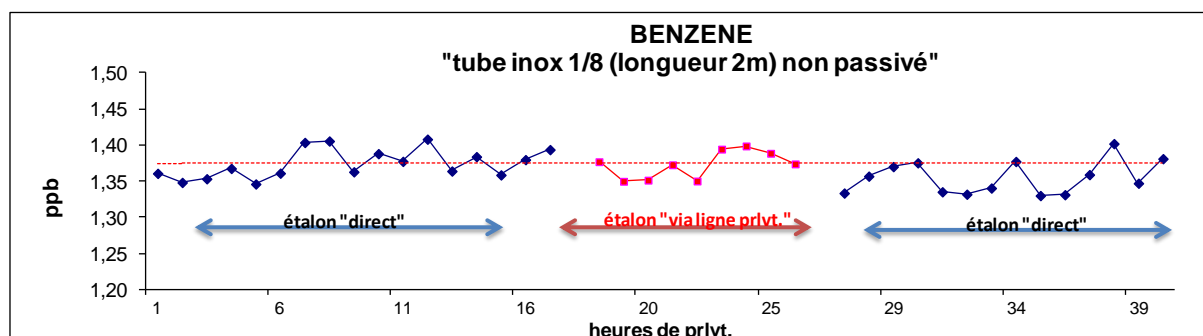
Selon les critères indiqués dans le projet de norme prNF EN 14662-3 (sept. 2013) [5], il faudrait que cette différence relative soit inférieure ou égale à 1% (soit $0,05 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour des essais conduits à la valeur limite $v_L=5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Il est à noter cependant, que dans le projet norme en question, il est demandé d'utiliser un gaz à une concentration correspondant à 70-90% de la gamme de certification mais que dans notre cas nous avons fait le choix d'un gaz à la v_L car pour la surveillance réalisée par les AASQA se sont plus de 95% des valeurs qui sont inférieures à cette concentration limite pour le benzène.

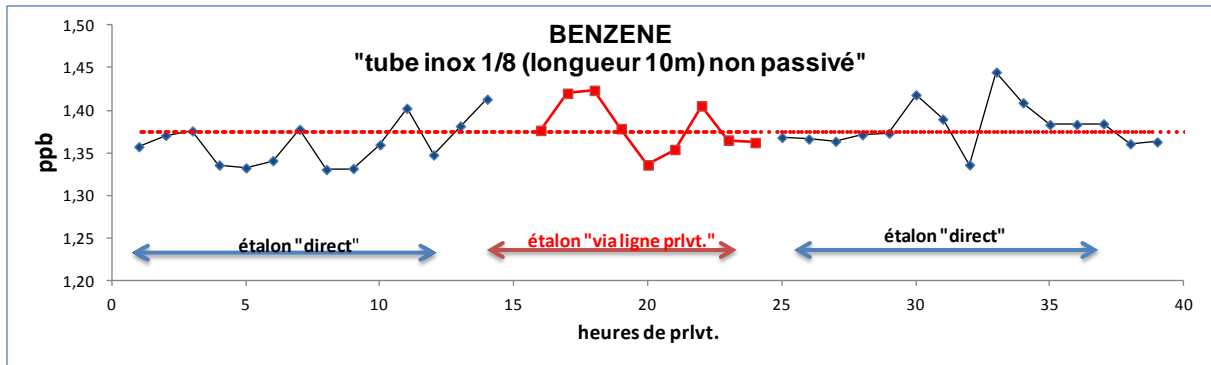
3. RESULTATS OBTENUS

3.1 Cas du benzène

3.1.1 Lignes en acier inoxydable

Les résultats obtenus pour le benzène avec des lignes neuves en acier inoxydable de 2 et 10 m sont présentés sur les figures qui suivent. La ligne pointillée rouge représente la teneur nominale calculée à partir de la dilution de la bouteille étalon utilisée.

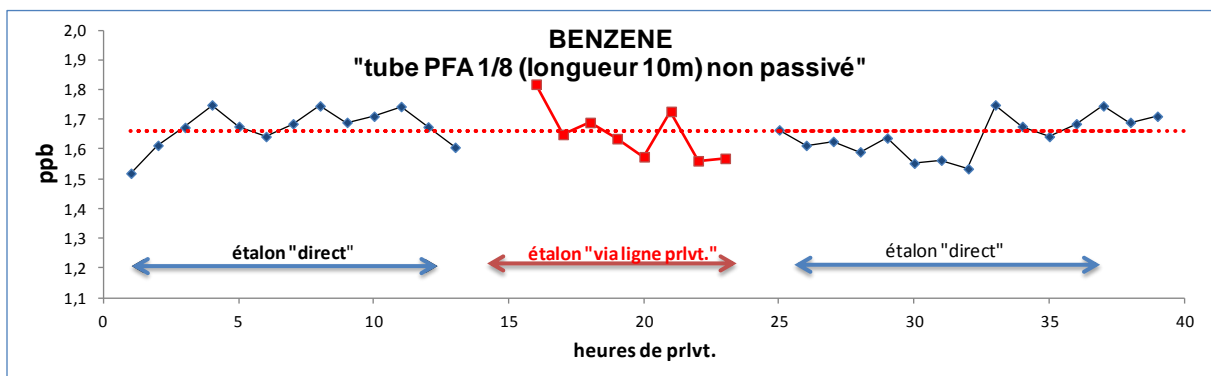
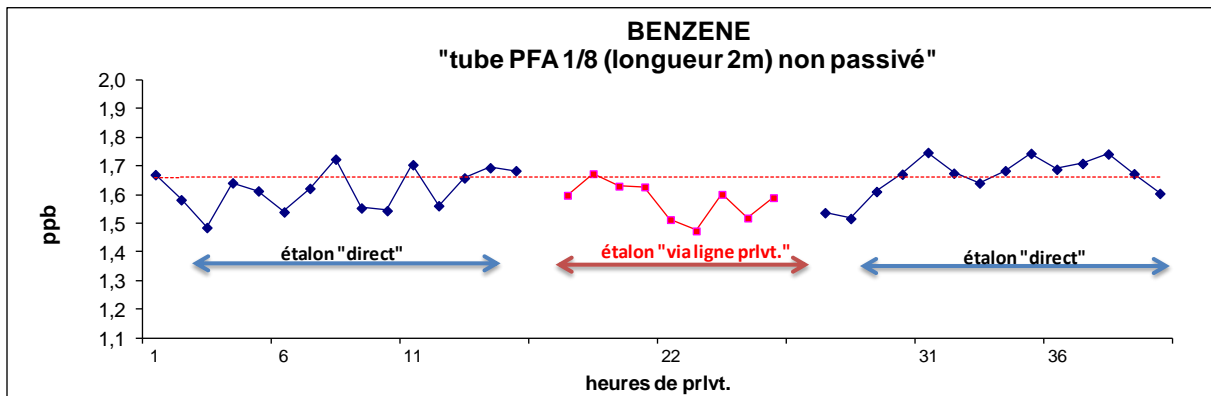




D'après les résultats présentés sur les deux graphiques du dessus, les différences relatives pour le benzène calculées selon l'équation donnée au paragraphe 2 sont égales, respectivement pour la ligne de 2m et la ligne de 10m en acier inoxydable 1/8", à 0,5% et 0,6%. Ainsi, les lignes de prélèvement jusqu'à 10 m de longueur en acier inoxydable, de diamètre externe 1/8", n'impactent pas les mesures de benzène effectuées par prélèvement actif à un débit de 10 mL.min⁻¹.

3.1.2 Lignes en PFA

Les résultats obtenus pour le benzène avec des lignes neuves en PFA de 2 et 10 m sont présentés sur les figures qui suivent.

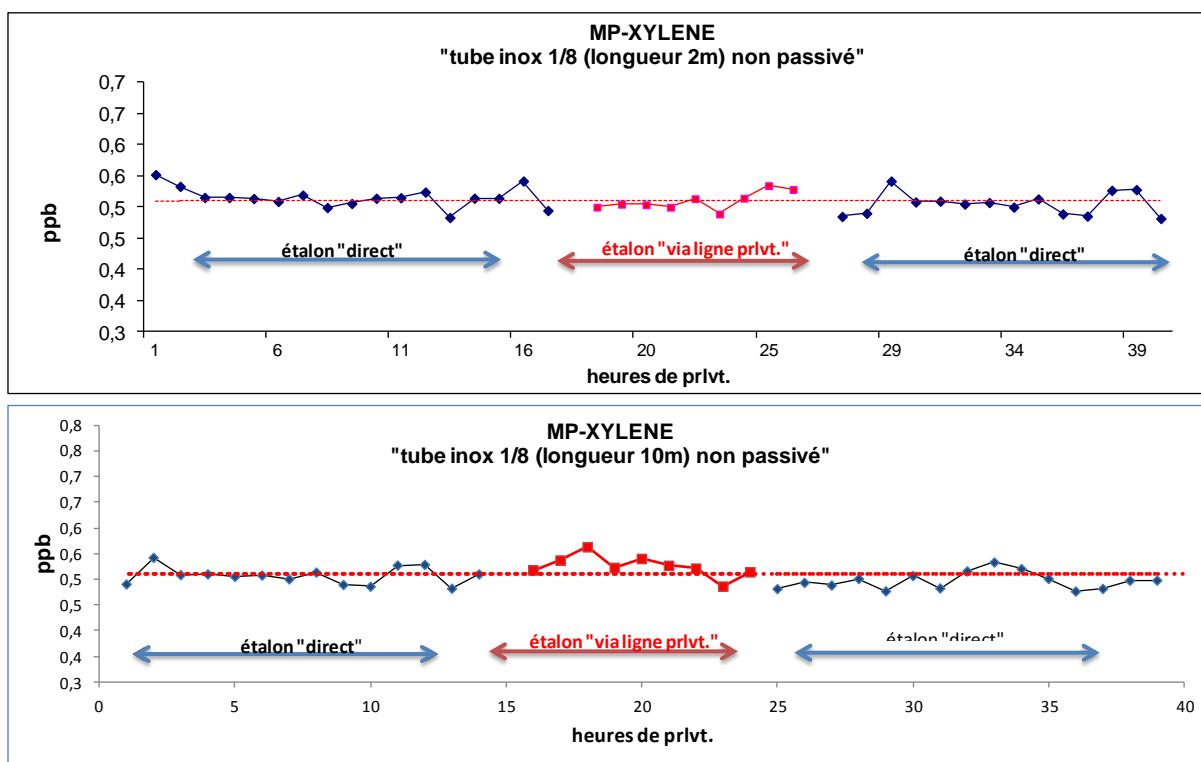


D'après les résultats présentés sur les deux graphiques du dessus, les différences relatives pour le benzène calculées selon l'équation donnée au paragraphe 2 sont égales, respectivement pour la ligne de 2m et la ligne de 10m en PFA 1/8", à -3,1% et -1,5%. Ainsi, nous pouvons noter une légère rétention du benzène dans ces lignes. Néanmoins compte tenu de la dispersion des points de mesure présentés sur les deux graphiques, nous pouvons penser que les lignes de prélèvement jusqu'à 10 m de longueur en PFA, de diamètre externe 1/8", impactent peu les mesures de benzène effectuées par prélèvement actif à un débit de 10 mL.min⁻¹.

3.2 Cas des autres composés aromatiques

3.2.1 Lignes en acier inoxydable

Des exemples de résultats obtenus pour les m,p-xylènes avec des lignes neuves en acier inoxydable de 2 et 10 m sont présentés sur les figures qui suivent.



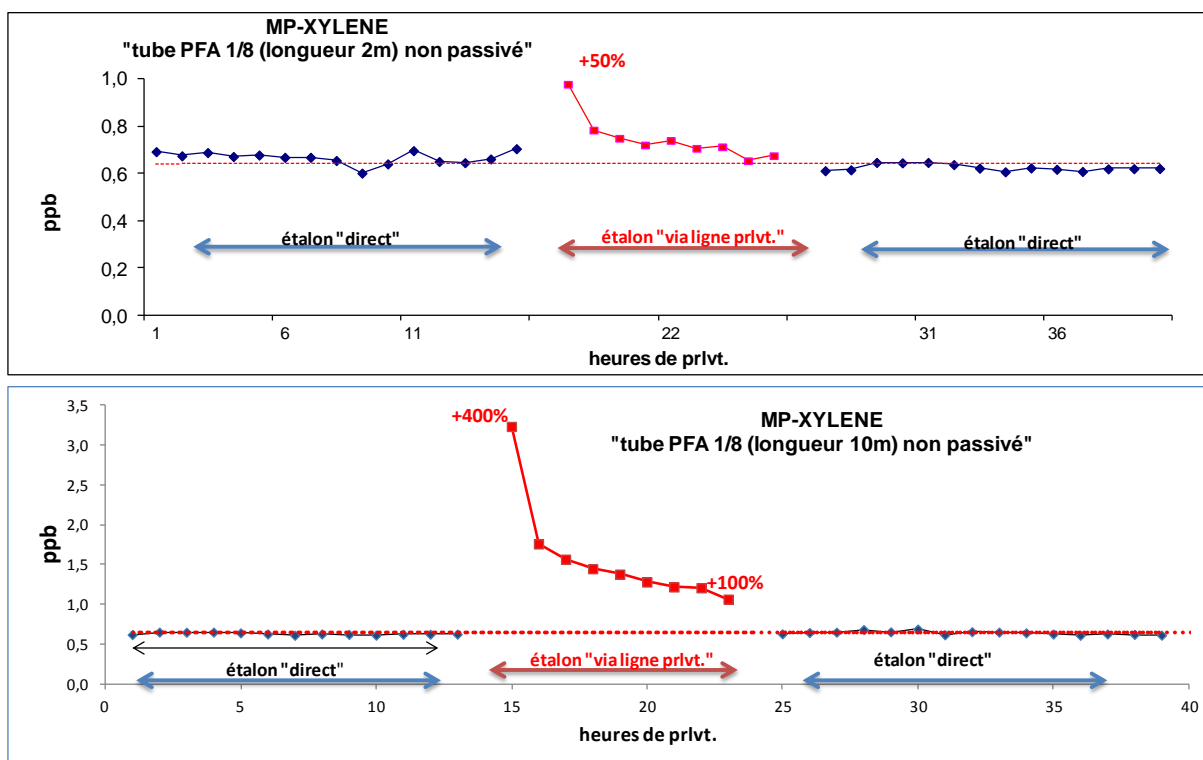
D'après les résultats présentés sur les deux graphiques du dessus, les différences relatives pour les m,p-xylènes calculées selon l'équation donnée au paragraphe 2 sont égales, respectivement pour la ligne de 2m et la ligne de 10m en acier inoxydable 1/8", à -0,3% et 3,1%. Ainsi, nous pouvons noter une légère surestimation pour la ligne de 10m. Néanmoins, d'après les résultats présentés sur les deux graphiques du dessus, les lignes de prélèvement jusqu'à 10 m de longueur en acier inoxydable, de diamètre externe 1/8", impactent peu les mesures de m,p-xylènes effectuées par prélèvement actif à un débit de 10 mL.min⁻¹.

Des résultats similaires (voir tableau ci-dessous) ont pu être obtenus pour le toluène, l'éthylbenzène et l'o-xylène. A savoir, que les lignes de 2m en acier inoxydable n'impactent pas les mesures de TEX et que celles de 10m impactent peu ces mêmes mesures (<5%).

Différence relative entre les mesures effectuées via la ligne de prélèvement et les mesures « directes »				
	Toluène	Ethylbenzène	m,p-xylènes	o-xylène
Ligne 2m	0,0%	-0,3%	-0,3%	1,5%
Ligne 10m	1,4%	5,0%	3,1%	3,2%

3.2.2 Lignes en PFA

Des exemples de résultats obtenus pour les m,p-xylènes avec des lignes neuves en PFA de 2 et 10 m sont présentés sur les figures qui suivent. La ligne pointillée rouge représente la teneur nominale calculée à partir de la dilution de la bouteille étalon utilisée.

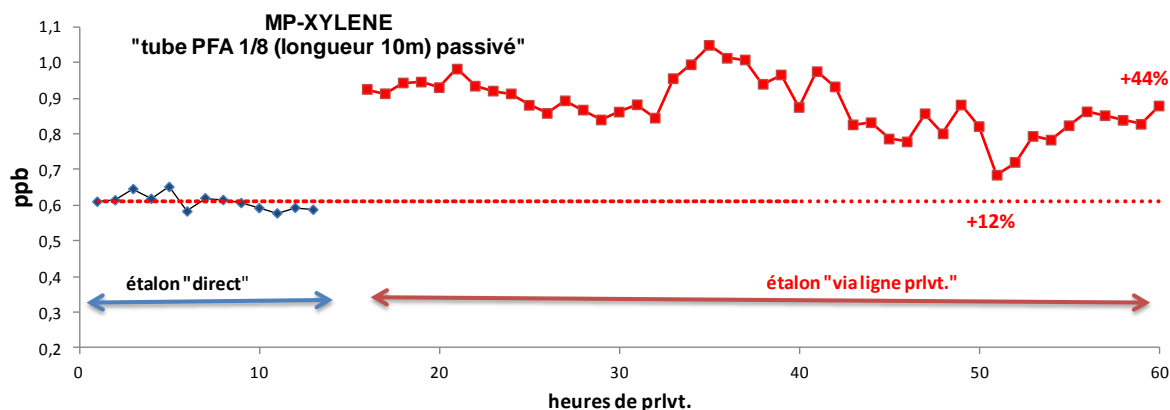


D'après les graphiques présentés ci-dessus, on remarque que les lignes de prélèvement en PFA donnent lieu à une large surestimation, pouvant aller jusqu'à plus de 400% de la concentration mesurée en m,p-xylènes. Pour la ligne de prélèvement la plus courte (i.e. 2m), cet effet de surestimation s'atténue au cours du temps pour revenir à un niveau « acceptable » (<5 %) après une dizaine d'heures de prélèvement (3,5% sur les 2 derniers points de mesure via la ligne de prélèvement). En revanche, pour la ligne de prélèvement de 10 m, l'effet s'atténue mais sans pour pouvoir revenir à un niveau de concentration « acceptable » même après 10 heures de prélèvement, l'écart restant de l'ordre de 70%.

Pour ces lignes en PFA, il semble donc que la passivation joue un rôle important.

3.2.3 Lignes en PFA passivées

Un exemple de résultats obtenus pour les m,p-xylènes avec une ligne passivée en PFA de 10 m est présenté sur la figure qui suit. La passivation a été effectuée par balayage d'air ambiant extérieur à un débit de 200 mL.min⁻¹ pendant 24 heures.



D'après la figure précédente, on remarque que la passivation a atténué la surestimation observée sur la ligne neuve (surestimation initiale de +400% jusqu'à +45% en moyenne [min=12% ; max=72%]). En revanche, la mesure obtenue en m,p-xylènes n'est toujours pas satisfaisante et ce même après 40 heures de prélèvement. De plus, nous remarquons des niveaux de m,p-xylènes qui fluctuent avec le temps ce qui laisse penser à un phénomène de perméation de l'air ambiant extérieur à la ligne de prélèvement vers l'intérieur de la ligne de prélèvement. Ce phénomène de perméation des fluoroplastiques est bien connu [4] mais assez mal renseigné en ce qui concerne la perméation des substances organiques comme les BTEX.

Des résultats similaires mais dans une moins grande proportion ont été obtenus pour le toluène, l'éthylbenzène et l'o-xylène (voir tableau ci-dessous).

Différence relative entre les mesures effectuées via la ligne de prélèvement et les mesures « directes » pour une ligne de 10 m en PFA passivée				
	Toluène	Ethylbenzène	m,p-xylènes	o-xylène
Moyenne	3,5%	13,4%	44,9%	16,6%
[Min-Max]	[-2,4 ; 12,5]%	[0,7 ; 28,6]%	[12,2 ; 71,8]%	[-2,4 ; 40,2]%

4. CONCLUSION PARTIELLE - PERSPECTIVES

En conclusion :

- Les lignes de prélèvement de 1/8" de diamètre externe, en acier inoxydable et de longueur inférieure à 10 m peuvent être utilisées directement pour les prélèvements actifs à un débit minimum de 10 mL.min⁻¹ d'air ambiant ;
- Les lignes de prélèvement de 1/8" de diamètre externe, en PFA et de longueur inférieure à 10 m peuvent être utilisées directement pour les prélèvements actifs à un débit minimum de 10 mL.min⁻¹ d'air ambiant mais pour la mesure du benzène uniquement ;

- Les lignes de prélèvement de 1/8" de diamètre externe, en PFA et de longueur inférieure à 2 m peuvent être utilisées pour les prélèvements actifs à un débit minimum de 10 mL.min⁻¹ d'air ambiant pour la mesure des BTEX après une durée de passivation minimale de 10 heures ;
- Les lignes de prélèvement de 1/8" de diamètre externe, en PFA et de longueur supérieure à 2 m ne doivent pas être utilisées pour les prélèvements actifs à un débit minimum de 10 mL.min⁻¹ d'air ambiant pour la mesure des TEX.

En accord avec les membres de la commission de suivi « HAP – métaux lourds – benzène », une enquête sera lancée auprès des responsables techniques des AASQA fin 2015 afin de savoir si une poursuite de l'étude doit être envisagée (utilisation de lignes ¼", utilisation de lignes en PTFE, etc.) et pour chiffrer avec une plus grande exactitude les coûts associés à une recommandation sur le changement de l'intégralité des lignes de prélèvement par des lignes de prélèvement en acier inoxydable. Par ailleurs, une étude sur les préconisations de nettoyage et de durée maximale d'utilisation sera à mener compte-tenu des résultats présentés ici.

5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Directive n°2008/50/CE du 21/05/08 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe
- [2] N. Locoge, T. Leonardis, S. Crunaire « Guide Méthodologique pour la Surveillance du Benzène dans l'Air Ambiant (version 2014) », 59 p., 2014
- [3] N. Locoge, T. Leonardis « Surveillance du benzène 2/2 : la méthode de référence (échantillonnage actif) », rapport LCSQA, 53 p., 2011
- [4] L. W. McKeen « Permeability properties of plastics and elastomers », 3rd ed., 344 p., 2012
- [5] prNF EN 14662-3 ; Septembre 2013 ; Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site