

Note technique

SURVEILLANCE DU BENZENE

Essais de perçage en BTX sur des cartouches Carbopack X-450 mg dans des conditions environnementales extrêmes (type DOM)

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 sur des cartouches contenant du Carbopack X.

Jusqu'alors des cartouches contenant 500 mg de cet adsorbant étaient utilisées en routine par les AASQA, mais courant 2013 un problème technique pour la réalisation de ces cartouches a contraint le principal fournisseur des AASQA (TERA Environnement) à réduire la quantité d'adsorbant des cartouches à 450 ± 10 mg. Cette modification a entraîné la réalisation d'essais permettant de vérifier l'intégrité des prélèvements réalisés par les AASQA pour la surveillance réglementaire du benzène par prélèvement actif.

Une première partie des essais a été menée en 2014 dans des conditions environnementales proches de celles rencontrées en métropole et a montré qu'il n'y avait aucun problème à utiliser ces nouvelles cartouches pour des prélèvements à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pendant 7 jours, à une température inférieure à 27°C et une humidité relative inférieure à 73,5%. La seconde série d'essais, présentée dans cette note de synthèse montre que l'intégrité des prélèvements est maintenue dans des conditions environnementales extrêmes, telles que celles rencontrées pour les AASQA des Départements d'Outre-mer. Ainsi une durée moyenne (N=5) de claquage de 13,2 jours (soit un volume de perçage de 213 L) a pu être déterminée pour une température moyenne de $30,2^\circ\text{C}$ et une humidité relative moyenne de 81,7%.

Pour rappel, pour garantir l'intégrité d'un prélèvement de 7 jours à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, il faut avoir une durée de claquage supérieure à 10 jours. **Ainsi des cartouches contenant $450\pm 10 \text{ mg}$ de Carbopack X peuvent être utilisées pour des prélèvements à $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, pendant 7 jours pour assurer la surveillance du benzène y compris pour des conditions environnementales extrêmes ($T^\circ\text{moy} = 30^\circ\text{C}$ et $\text{RH} = 80\%$).**

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. Courant 2013, un problème de fourniture en cartouches contenant 500 mg de Carbopack X est survenu. Dans ce contexte, le LCSQA s'est donc attaché à réaliser des essais de perçage pour de nouvelles cartouches contenant 450 mg de Carbopack X afin de vérifier que les volumes de claquage restaient compatible avec la stratégie de mesure mise en place jusqu'alors (prélèvement à 10 mL/min pendant 7 jours). Ces essais ont d'abord été menés dans des conditions environnementales compatibles avec les prélèvements effectués en Métropole (température = 27°C – Humidité relative = 73,5% - Concentration en composés aromatiques = 150 µg.m⁻³) et ont donné des résultats, dans ces conditions, correspondant à une durée de perçage moyenne de 60±6 jours.

Au cours des discussions menées en 2014 dans le cadre de la révision du guide méthodologique et dans un souci d'harmonisation des moyens et pratiques utilisés pour la surveillance du benzène, des essais complémentaires ont été entrepris en 2015 afin d'évaluer les durées de perçage de ces mêmes cartouches contenant 450 mg de Carbopack X dans des conditions environnementales extrêmes telles que celles qui peuvent être rencontrées dans les ASSQA des Départements d'Outre-mer (température = 30°C – Humidité relative = 80%).

2. MISE EN PLACE EXPERIMENTALE : DETERMINATION DU VOLUME DE CLAQUAGE

2.1 Définition

Le volume de claquage, aussi appelé volume de perçage est défini comme suit dans l'annexe E de la norme NF EN 14662-1 (nov. 2005) [3] : « le volume de claquage d'un système analyte/tube est le volume d'air qui peut passer à travers le tube rempli d'adsorbant, en donnant à la sortie du tube une concentration de l'analyte inférieure ou égale à 5 % de sa concentration dans l'air entrant ».

Le volume de claquage des adsorbants dépend de la nature de l'adsorbant, et de sa quantité dans la cartouche [4]. Il varie aussi avec la température de l'air ambiant, diminuant d'un facteur 2 approximativement pour une élévation de température de 10°C. Pour finir, il varie également en proportion plus ou moins grande en fonction des adsorbants avec le débit, la concentration et l'humidité relative [5].

Afin de laisser une marge de sécurité appropriée, un volume de prélèvement sécurisé (SSV) est défini de telle sorte qu'il ne dépasse pas 70 % du volume de claquage.

2.2 Méthodes de détermination du volume de claquage

Il existe deux méthodes de détermination des volumes de claquage : la méthode directe et la méthode indirecte.

La méthode indirecte est celle décrite dans l'annexe informative F de la norme NF EN 14662-1 selon laquelle, la cartouche d'adsorbant est placée dans le four d'un chromatographe en lieu et place de la colonne chromatographique. Elle est ainsi connectée à l'injecteur et au détecteur et est soumise aux variations de température du four (en règle générale entre 50 et 300°C). Des injections successives d'un même volume d'atmosphère étalon sont réalisées à différentes températures. Le temps t entre l'injection et la détection d'un pic chromatographique est mesuré. A partir du débit du gaz vecteur (d), il est alors possible de calculer le volume de claquage ($V_{\text{clac}} = d \times t$) pour chacune des températures d'essai. L'extrapolation à 20°C de la droite représentant $\log(V_{\text{clac}}) = f(1/T)$ permet d'obtenir la valeur du volume de claquage à température ambiante. Une étude LCSQA menée en 2007 [6] a montré que cette méthode n'était pas la plus appropriée pour la détermination fiable des volumes de claquage dans les conditions représentatives de l'utilisation terrain en AASQA. En effet, cette méthode ne prend pas en compte l'humidité relative de l'échantillon et extrapole à température ambiante, un comportement observé à haute température (> 230°C).

La méthode directe est décrite dans l'annexe E de la norme NF EN 14 662-1. Elle est basée sur la génération d'une atmosphère étalon dont on fixe la température, l'humidité relative et la concentration en composés. La cartouche contenant l'adsorbant est placée sur un système de prélèvement muni d'un système de pompage qui permet le prélèvement de l'atmosphère étalon générée à un débit fixé et constant. A la sortie de la cartouche de prélèvement, on place un dispositif d'analyse en continu qui permet d'avoir un suivi en temps réel des concentrations en composés et donc qui permet de déterminer le volume de claquage. Celui-ci est atteint lorsque l'analyseur mesure une concentration supérieure ou égale à 5 % de la concentration générée à l'entrée de la cartouche.

C'est cette dernière méthode que nous avons privilégié dans cette étude car elle est plus proche des conditions d'échantillonnage mises en œuvre pour les prélèvements sur site et permet ainsi d'aboutir à un volume de claquage plus représentatif des conditions opératoires usuelles des AASQA.

2.3 Dispositif expérimental

Le système de prélèvement utilisé pour nos essais est un préleveur commercialisé par la société TERA Environnement, modèle : Sypac v1. Ce système permet d'effectuer des prélèvements, sur 2 cartouches en simultané, à un débit proche de 10 mL.min⁻¹. Afin de bien visualiser le perçage individuel de chacune des deux cartouches, le démarrage du prélèvement de la seconde cartouche a systématiquement été décalé de 3 à 5 jours.

Un analyseur en continu de marque Environnement SA, modèle : VOC71M a été placé à la sortie du préleveur pour vérifier avec un pas de temps de 15 minutes les teneurs en composés aromatiques à la sortie des cartouches. L'étalonnage de cet analyseur a été réalisé au moyen d'une bouteille étalon certifiée (NPL) au démarrage puis un contrôle systématique de l'étalonnage (avec ré-ajustage si besoin des coefficients) a été réalisé toutes les semaines pour s'affranchir de la dérive inhérente au système de détection par PID. L'analyseur était également utilisé pour une vérification quotidienne des teneurs générées dans le mélange étalon.

L'atmosphère étalon est générée à partir d'une bouteille étalon concentrée (environ 15 ppm en benzène, 15 ppm en toluène et 10 ppm en p-xylène), diluée avec de l'air zéro sec et de l'air zéro humide pour atteindre une humidité relative de 80% environ et des teneurs en composés aromatiques comprises entre 30 et 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La chambre de dilution est placée dans une enceinte thermo-staée, afin de réguler la température à environ de 30°C.

3. RESULTATS OBTENUS - CONCLUSION

Les résultats obtenus sur une série de 4 tubes sont présentés dans le tableau ci-dessous. Le 5^{ème} essai correspond à la réutilisation du tube de l'essai n°3.

	Masse de CX	Débit moyen de prélèvement (mL.min ⁻¹)	Température moyenne (°C)	Humidité relative moyenne (%)	Concentration totale en composés aromatiques ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Durée de perçage (jours)	Volume de claquage correspondant (L)
Essai 1 – Tube 1	442,2	11,2	30	84	145	11,2	181
Essai 2 – Tube 2	440,2	11,2	30	81	145	11,8	190
Essai 3 – Tube 3	442,0	11,2	30,6	81,5	145	11,9	192
Essai 4 – Tube 4	443,0	11,2	30,5	81,2	145	11,7	189
Essai 5 – Tube 3	442,0	11,2	30	81	145	19,4	313
Moyenne	441,9	11,2	30,2	81,7	145	13,2	213

D'après les résultats présentés au tableau ci-dessus, une durée de perçage moyenne, dans des conditions environnementales typiques des AASQA des DOM, égale à 13,2 jours a pu être déterminée soit un volume de perçage moyen de 213L avec des valeurs extrêmes variant entre 181L et 313L.

Ainsi, le volume de volume de prélèvement sécurisé (SSV) moyen peut être évalué à 149L permettant dans tous les cas, pour la surveillance du benzène, une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10 mL.min⁻¹ (ce qui correspond à un volume de 101L).

On peut donc en conclure que les cartouches contenant au moins 440 mg de Carbopack X peuvent être utilisées pour des prélèvements à 10 mL.min⁻¹ d'air ambiant à une température moyenne (sur 7 jours) de 30°C et à une humidité relative moyenne (sur 7 jours) de 80%. Par extension, les cartouches contenant au moins 290 mg de Carbopack X peuvent être utilisées dans les mêmes conditions pour des prélèvements alternatifs (1 jour sur 2) pendant 7 jours.

Ces résultats ont fait l'objet d'une intégration dans la dernière version du guide méthodologique pour la surveillance du benzène avant sa parution.

4. 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] NF EN 14662-1 ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 1 : Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse

[4] M. Harper « Evaluation of solid sorbent sampling methods by breakthrough volume studies », Annals of Occupational Hygiene, vol. 37, pp. 65-68, 1993

[5] F. Lhuillier, O. Moulut, J.C. Protois « Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques - Étude comparative », Hygiène et sécurité du travail, vol 179, pp. 15-28, 2000

[6] N. Locoge, L. Chiappini « 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : Application de la norme 14 662-1 », 98 p., 2007