

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE n°9

**ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL
DES RESEAUX A LA MESURE DES COV**

**Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO, Marc VEILLEROT
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
Décembre 2000**

S O M M A I R E

RESUME	1
1 – INTRODUCTION	3
2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR A LA MESURE DES COV	3
2.1 – Objectif	3
2.2 – Organisation de la formation.....	3
2.3 – Programme	4
2.4 – Perspectives	4
2.5 - Remerciements.....	4
3 – ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LA MISE EN PLACE ET LE FONCTIONNEMENT DES DISPOSITIFS DE MESURE	4
3.1 – Objectif	4
3.2 – Travaux menés	4
3.3 – Comparaison des teneurs évaluées avec l’analyseur de BTEX et avec des prélèvements par canister et analyse en différé au laboratoire.....	5
3.3.1 – protocole d’échantillonnage	5
3.3.2 – Résultats de la quantification des BTEX par analyse en CPG et détection FID	7
4 – ENQUETE SUR LA MISE EN PLACE ET LE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS BTEX.....	12
4.1 – Objectif	12
4.2 – Questionnaire de l’enquête.....	12
4.3 – Résultat de l’enquête.....	13
4.3.1 – Types d’analyseurs installés.....	13
4.3.2 – Taux de fonctionnement.....	14
4.3.3 – Pannes et interventions	14
4.3.4 – Technique d’étalonnage	18
4.3.5 – Teneurs mesurées.....	29
ANNEXE	31

RESUME de l'étude n°9 du compte rendu d'activités de l'EMD 2000**Etude suivie par : Nadine Locoge****Tel : 03 27 71 26 19****ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX
A LA MESURE DES COV**

Cette étude, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a plusieurs objectifs.

Le premier de ces objectifs, est la formation du personnel des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air à l'utilisation des analyseurs BTEX parallèlement à la mise en place progressive de ces appareils dans les stations de mesure. Au travers de ce stage, il s'agit de les initier à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du point de vue théorique et pratique, de leur présenter les techniques de préconcentration et de leur indiquer comment exploiter les chromatogrammes délivrés par les analyseurs.

La formation d'une durée de 2,5 jours se déroule au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, elle s'adresse en priorité aux personnels des réseaux déjà équipés d'analyseurs BTEX. Le nombre de stagiaires est limité à six personnes, à raison d'un ou deux représentants par réseau.

Plusieurs sessions de formation sont prévues en 2001, concernant les analyseurs qui auront été choisis pour équiper les réseaux. Elles devraient permettre de couvrir l'ensemble des réseaux équipés d'analyseurs BTEX.

Le second objectif est d'apporter une aide technique lors de la mise en œuvre des dispositifs de mesure des COV globalement, et des BTEX plus spécifiquement ici, puisque à l'heure actuelle seuls ces analyseurs automatiques sont mis en place dans les Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air.

Les aides apportées au cours de cette année ont consisté essentiellement à des conseils téléphoniques et à apporter une aide concernant la certification de bouteilles étalon hautes teneurs (de l'ordre de la ppm) ou basses teneurs mais pour des composés autres que le benzène.

Un dernier type d'actions a consisté à apporter une aide technique à certains réseaux lorsque le bon fonctionnement de l'analyseur de BTEX était remis en cause compte tenu des teneurs observées. Ce type d'action a été mené avec le réseau Atmo Auvergne pour lequel le rapport des teneurs toluène/benzène était très élevé et proche de 8 à 10 alors que ce rapport, en site urbain de proximité automobile ou de fond, varie relativement peu entre 2 et 4. Afin d'essayer de comprendre d'où pouvait provenir cet écart, il a été jugé utile de comparer les teneurs délivrées par un de ces analyseurs automatiques de BTEX à celles déterminées lors d'un prélèvement à l'aide de canisters et après analyse de l'air contenu dans ce canister en différé sur un analyseur de COV spécifiques avec détection FID. Au vu des résultats obtenus, il apparaît nettement que les teneurs en toluène sont très voisines avec un écart inférieur à 10% (malgré le fait qu'une des 4 valeurs quart-horaires soit manquante) mais pour le benzène la teneur déterminée à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech est nettement sous-estimée (d'un facteur 2,9).

Afin d'essayer d'expliquer ce résultat, une identification des pics chromatographiques proches de ceux du benzène et du toluène a été réalisée à

l'aide d'un couplage chromatographie en phase gazeuse (GC)/ Spectrométrie de masse (MS). Cependant les composés et les teneurs détectées ne peuvent pas expliquer les observations quantitatives conduites précédemment.

Suite à ces résultats, le constructeur a jugé judicieux de changer la colonne chromatographique et plus particulièrement la phase stationnaire de cette colonne. Après avoir réalisé cette modification, le rapport des teneurs en toluène sur les teneurs en benzène s'est situé entre 2 et 4 c'est à dire proche de ce qui est habituellement observé en site urbain.

En dernier lieu, une enquête concernant la mise en place et le fonctionnement des analyseurs BTEX actuellement en place dans les différents Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air a été menée.

13 réseaux sur 14 interrogés ont répondu au questionnaire. L'analyse des réponses a été conduite au regard des différents points qui avaient été abordés dans le questionnaire.

Pour la totalité des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, 20 analyseurs de BTEX sont en place, à la date de réception de l'enquête. Ils se partagent entre 9 analyseurs BTX 61M Environnement SA (repris en charge au niveau du SAV par la société Chromato-Sud) et 11 analyseurs GC 855 Syntech Spectras.

Il apparaît que le taux de fonctionnement de l'analyseur BTX GC 855 Syntech selon les réseaux varie entre 76 et 100% sauf pour le réseau Coparly où le taux de fonctionnement n'est que de 24% (ceci s'explique par la dévalidation des résultats fournis par l'analyseur lorsque le rapport toluène/benzène dépasse 3, ce résultat étant sans doute lié à une sous-évaluation de la teneur en benzène). Le taux de fonctionnement de l'analyseur BTX 61M Environnement SA selon les réseaux varie entre 60 et 80% sauf pour le réseau Ascoparg où l'analyseur n'a jamais fonctionné dans des conditions satisfaisantes.

Concernant les techniques d'étalonnage, il apparaît que les réseaux équipés de l'analyseur BTX 61M Environnement SA utilisent dans leur majorité une valise VE3M dans le four de laquelle est installé un tube à perméation de benzène (technique d'étalonnage envisageable avec ce type d'analyseur car il est équipé d'un détecteur FID et seul le coefficient de réponse du benzène est nécessaire pour la quantification de l'ensemble des composés). Pour les réseaux équipés de l'analyseur BTX GC 855 Syntech pour lequel la détection est réalisée à l'aide d'un détecteur PID, il est nécessaire de disposer dans le mélange gazeux étalon de l'ensemble des composés visés. Ces réseaux sont par conséquent tous équipés de bouteilles étalon contenant l'ensemble des COV visés. Sur les 8 réseaux, 6 utilisent des bouteilles basses concentrations et 2 des bouteilles fortes concentrations.

Pour ce qui est des teneurs mesurées, il apparaît très nettement que les teneurs mesurées les plus importantes sont obtenues pour les stations urbaines de proximité automobile où les teneurs quart-horaire en benzène peuvent dépasser largement $5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il n'a pas été possible de quantifier avec précision les moyennes annuelles car les analyseurs ne sont pas installés depuis une durée suffisante.

1 – INTRODUCTION

Cette étude, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a pour objectif d'une part la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX parallèlement à la mise en place progressive de ces appareils dans les stations de mesure, d'autre part une assistance aux réseaux pour la mise en place et le fonctionnement des analyseurs BTEX.

A la demande de l'ADEME, une enquête concernant la mise en place et le fonctionnement des analyseurs BTEX actuellement en place dans les différents Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air a été menée.

2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR A LA MESURE DES COV

2.1 – Objectif

L'objectif est de former le personnel des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air à l'utilisation des analyseurs BTEX. Au travers de ce stage, il s'agira de les initier à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du point de vue théorique et pratique, de leur présenter les techniques de préconcentration et de leur indiquer comment exploiter les chromatogrammes délivrés par les analyseurs

2.2 – Organisation de la formation

La formation d'une durée de 2,5 jours se déroule au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, elle s'adresse en priorité aux personnels des réseaux déjà équipés d'analyseurs BTEX.

L'encadrement des deux premières journées est pris en charge par trois enseignants-chercheurs et un technicien de l'Ecole des Mines Douai.

Un ingénieur et une technicienne de l'INERIS participent à la formation de la dernière demi-journée.

Le nombre de stagiaires est limité à six personnes, à raison d'un ou deux représentants par réseau.

La session s'est déroulée du 7 au 9 juin 2000, les réseaux concernés par ce stage, équipés de l'analyseur BTX 61M Environnement SA, étaient les suivants :

- Atmo-Picardie (Amiens)
- Air Normand – Remappa (Rouen)
- AirMaraix (Marseille)

2.3 – Programme

Comme l'indique le programme détaillé en annexe, la première journée est consacrée à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, d'un point de vue théorique et pratique. Au cours de la deuxième journée, l'analyseur BTX et son mode de fonctionnement sont présentés dans le détail, l'exploitation des données chromatographiques et les performances de l'appareil sont également étudiées. Les problèmes pratiques, et en particulier l'étalonnage sont traités.

La dernière demi-journée est consacrée à la présentation des résultats de l'évaluation de l'analyseur BTEX et à une discussion entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants.

2.4 – Perspectives

Plusieurs sessions de formation sont prévues en 2001, concernant les analyseurs qui auront été choisis pour équiper les réseaux. Elles devraient permettre de couvrir l'ensemble des réseaux équipés d'analyseurs BTEX.

2.5 - Remerciements

Nous tenons à remercier M.Alain Cornille, responsable du réseau Atmo Picardie ainsi que son équipe qui nous ont permis d'utiliser leur analyseur BTX pour la réalisation de la partie pratique de ce stage concernant l'analyseur BTX 61M Environnement SA.

3 – ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LA MISE EN PLACE ET LE FONCTIONNEMENT DES DISPOSITIFS DE MESURE

3.1 – Objectif

L'objectif est d'apporter une aide technique lors de la mise en œuvre des dispositifs de mesure des COV globalement, et des BTEX plus spécifiquement ici, puisque à l'heure actuelle seuls ces analyseurs automatiques sont mis en place dans les Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air.

3.2 – Travaux menés

Les aides apportées au cours de cette année ont consisté essentiellement à des conseils téléphoniques. Les principaux points qui ont été abordés sont les suivants :

- stratégie d'implantation de l'analyseur concernant le choix du site de mesure
- nature des tubes visant à relier l'analyseur aux dispositifs fluidiques d'alimentation en gaz ou à la bouteille de gaz étalon ou à la prise d'échantillon extérieure
- stratégie concernant la mise à pression atmosphérique du gaz utilisé pour réaliser l'étalonnage de l'analyseur

- valeurs des coefficients de réponse de composés les uns par rapport aux autres à introduire et validité de ces coefficients (stratégie d'étalonnage adoptée dans l'analyseur équipé d'un FID)
- conseils de mise en fonctionnement de générateurs d'hydrogène
- stratégie à adopter pour mettre en évidence d'éventuelles fuites sur le circuit fluidique d'un analyseur et solutions afin d'y remédier

D'autres actions ont consisté, par exemple, à apporter une aide concernant la certification de bouteilles :

- hautes teneurs comme en dispose le réseau AREQUA ou
- basses teneurs comme en dispose le réseau ARMA LM mais pour les autres composés que le benzène

Un dernier type d'actions a consisté à apporter une aide technique à certains réseaux lorsque le bon fonctionnement de l'analyseur de BTEX était remis en cause compte tenu des teneurs observées. Ce dernier point est abordé dans le paragraphe suivant.

3.3 – Comparaison des teneurs évaluées avec l'analyseur de BTEX et avec des prélèvements par canister suivis d'une analyse en différé au laboratoire

De nombreuses mesures de BTEX réalisées en Europe à l'aide d'analyseurs automatiques, par prélèvement actif ou passif à l'aide de tubes d'adsorbants ou par prélèvement par canisters ont révélé que, de manière générale, sur un site urbain de proximité automobile ou de fond, le rapport des teneurs en toluène sur les teneurs en benzène variait relativement peu entre 2 et 4. Or, il s'est avéré que pour plusieurs réseaux équipés de l'analyseur BTX GC 855 Syntech Spectras (AIRPARIF, COPARLY, ATMO AUVERGNE) et installé sur des sites urbains, le rapport des teneurs toluène/benzène était très élevé et proche de 8 à 10. Afin d'essayer de comprendre d'où pouvait provenir cet écart, il a été jugé utile de comparer les teneurs délivrées par un de ces analyseurs automatiques de BTEX à celles déterminées lors d'un prélèvement à l'aide de canisters et après analyse de l'air contenu dans ce canister en différé sur un analyseur de COV spécifiques avec détection FID et de manière complémentaire avec détection en spectrométrie de masse de manière à identifier les composés présents.

3.3.1 – Protocole d'échantillonnage

Afin de disposer d'un élément de comparaison fiable, il a été choisi de procéder à un prélèvement d'air dans un canister pendant une heure simultanément à quatre prélèvements quart-heure réalisés à l'aide de l'analyseur de BTEX GC 855 du réseau Atmo-Auvergne.

Le dispositif de prélèvement joint au canister est constitué d'un système de régulation de débit appelé " vériflo " et d'un filtre en acier inoxydable de porosité 2µm afin d'éviter l'introduction de poussières à l'intérieur du dispositif de prélèvement ou du canister. Il est représenté sur la figure 1.

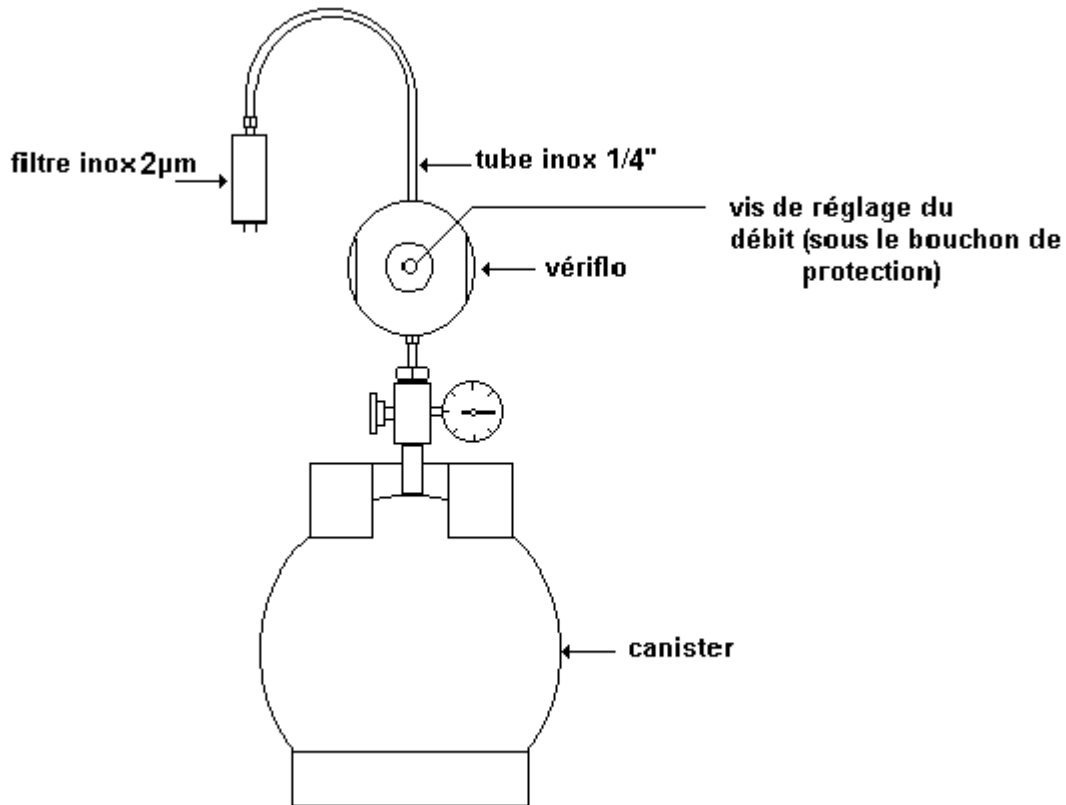


Figure 1 : dispositif de prélèvement de COV à l'aide d'un canister et d'un dispositif de régulation de débit

Le protocole de mise en place du canister sur site et de réalisation du prélèvement, envoyé au réseau simultanément au canister, est le suivant :

Sur le lieu de prélèvement :

- retirer les bouchons laiton aux deux extrémités du dispositif de prélèvement
- retirer le bouchon en laiton de l'extrémité du canister
- connecter l'écrou $\frac{1}{4}$ Swagelok du dispositif de prélèvement sur l'extrémité du canister
- ouvrir le canister
- noter la pression lue sur le manomètre du canister et l'heure de début de prélèvement
- au cours du prélèvement la pression doit monter régulièrement pour atteindre 0 à la fin de la période de prélèvement (1 heure)
- à la fin du prélèvement, fermer le canister, noter la pression lue sur le manomètre et l'heure de fin de prélèvement
- déconnecter l'écrou $\frac{1}{4}$ Swagelok du dispositif de prélèvement de l'extrémité du canister
- resserrer le bouchon en laiton à l'extrémité du canister
- remplacer les bouchons aux deux extrémités du dispositif de prélèvement

Remarque : le canister doit être connecté à l'aide d'un Té sur la même ligne de prélèvement que l'analyseur GC 855 Syntech selon le schéma de la figure 2.

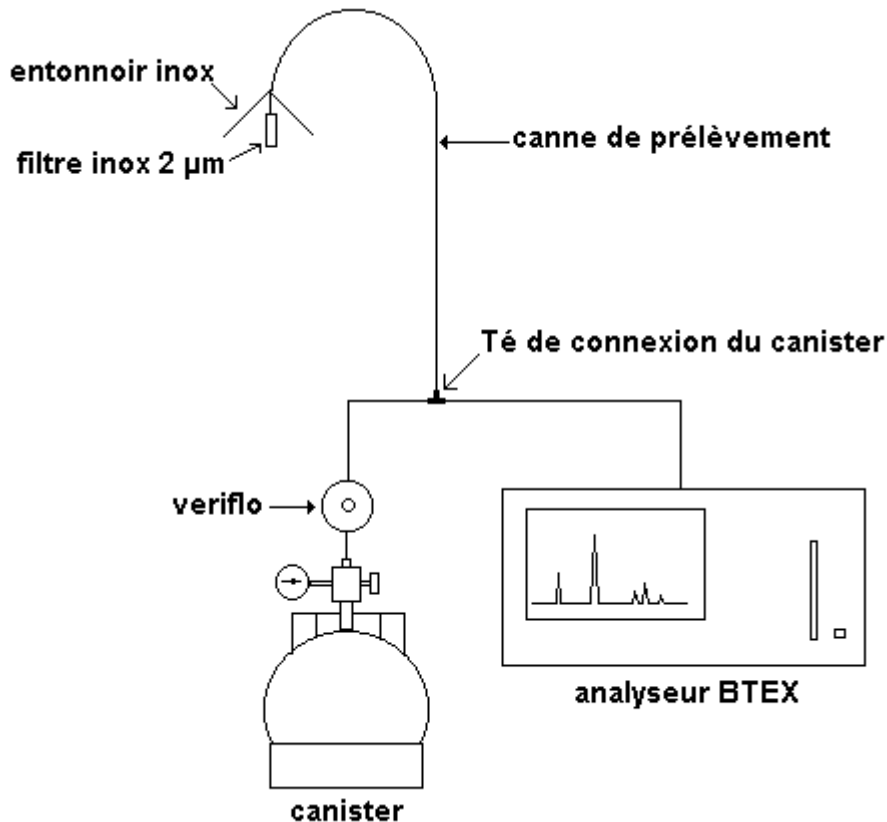


Figure 2 : Schéma de connexion du canister parallèlement à l'analyseur BTEX Syntech

3.3.2 – Résultats de la quantification des BTEX par analyse en CPG et détection FID

Après réception à l'Ecole des Mines de Douai, l'air contenu à l'intérieur du canister a été analysé à l'aide de l'analyseur automatique de COV spécifiques VOC-AIR Chrompack. Pour cet analyseur, équipé d'un système chromatographique multidimensionnel dans lequel la séparation des BTEX est assurée à l'aide d'une colonne CP Sil 5 CB, aucune coélution du benzène et du toluène avec un autre COV n'a été mise en évidence lorsque la programmation de température mise en place lors de cette analyse chromatographique est utilisée.

Il faut souligner le fait ici que les teneurs en BTEX ont été comparées entre l'analyse de l'air contenu à l'intérieur du canister et correspondant à une durée de prélèvement de une heure et les quatre analyses réalisées simultanément par l'analyseur automatique GC 855.

Les teneurs en benzène et toluène quantifiées à l'aide de l'analyseur automatique GC 855 Syntech sont présentées dans le tableau I.

Tableau I : teneurs en benzène et toluène déterminées à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech

Prélèvement	Teneurs (ppb)		Rapport
	Benzène	Toluène	Toluène/Benzène
13h30-13h45	1,28	8,20	6,4
13h45-14h00	2,02	19,49	9,6
14h00-14h15	Non mesuré	Non mesuré	Non calculé
14h15-14h30	0,83	5,42	6,5

Il apparaît ici clairement que les rapports des teneurs en toluène/benzène varient entre 6,4 et 9,6 au cours des trois prélèvements quart-horaires.

Les teneurs en benzène et toluène de l'air contenu dans le canister et quantifiées à l'aide de l'analyseur VOC AIR Chrompack sont présentées dans le tableau II.

Tableau II : teneurs en benzène et toluène de l'air du canister déterminées à l'aide de l'analyseur VOC-AIR Chrompack

Prélèvement	Teneurs (ppb)		Rapport
	Benzène	Toluène	Toluène/Benzène
De 13h30 à 14h30	4,0	12,2	3,05

Il est à noter que les teneurs en éthylbenzène, para+méta-xylène et ortho-xylène dans le canister valent respectivement 1.9,5.5 et 2.0 ppb ce qui correspond à des rapports avec benzène le toluène tout à fait voisins de ce qui est habituellement observé en atmosphère urbaine.

Dans le tableau III sont comparées les teneurs en benzène et toluène obtenues à l'aide des deux techniques précédemment citées.

Tableau III : Comparaison des teneurs en benzène et toluène déterminées à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech et de l'air du canister déterminées à l'aide de l'analyseur VOC-AIR Chrompack

	Teneurs (ppb)

Type de prélèvement	Benzène	Toluène
Canister (de 13h30 à 14h30)	4,0	12,2
Analyseur automatique (moyenne des 3 analyses)	1,38	11,03
Ecart (%)	65%	9,6%

Au vu de ces résultats, il apparaît nettement que les teneurs en toluène sont très voisines avec un écart inférieur à 10% (malgré le fait qu'une des 4 valeurs quart-horaires soit manquante) mais pour le benzène la teneur déterminée à l'aide de l'analyseur GC 855 Syntech est nettement sous-estimée (d'un facteur 2,9).

3.3.3 – Résultats de l'analyse qualitative de l'air contenu dans le canister par couplage GC/MS

A la suite des résultats quantitatifs obtenus pour le benzène et le toluène lors de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et détection FID et afin d'essayer de comprendre ce résultat, une identification des pics chromatographiques proches de ceux du benzène et du toluène a été réalisée à l'aide d'un couplage chromatographie en phase gazeuse (GC)/ Spectrométrie de masse (MS). La seule hypothèse envisageable pour expliquer une telle sous-estimation de la teneur en benzène étant la coélution du benzène avec un composé tel que CCl_4 , ce dernier étant un composé coélué avec le benzène sur la colonne équipant l'analyseur GC 855 Syntech⁽¹⁾ et dont le coefficient de réponse négatif lors d'une détection à l'aide d'un détecteur à photoionisation (PID), comme celui équipant cet analyseur, entraîne une sous-estimation de la teneur en benzène.

Les zones des chromatogrammes obtenus dans la zone des temps de rétention du benzène et du toluène sont présentés sur les figures 3 et 4. Il apparaît à des temps de rétention proches du benzène : du CCl_4 , du cyclohexane, du 2-méthyl hexane et du 2,3-diéthyl pentane à des concentrations inférieures à 1ppb et à des temps de rétention proches du toluène : du 2,3,4-triméthylpentane et d'un alcane ramifié en C7 également à des concentrations inférieures à 1ppb.

Ces composés et les teneurs détectés ne peuvent en aucun cas expliquer les observations conduites précédemment.

(1) : Analyse des composés organiques volatils par les réseaux – Etude de l'analyseur BTX GC 855 Syntech Spectras". N. LOCOGE, N. WAETERAERE et J.C. GALLOO, avec la collaboration technique de T. LEONARDIS. Partie 2, rapport d'activités 1997 n°4, novembre 1997).

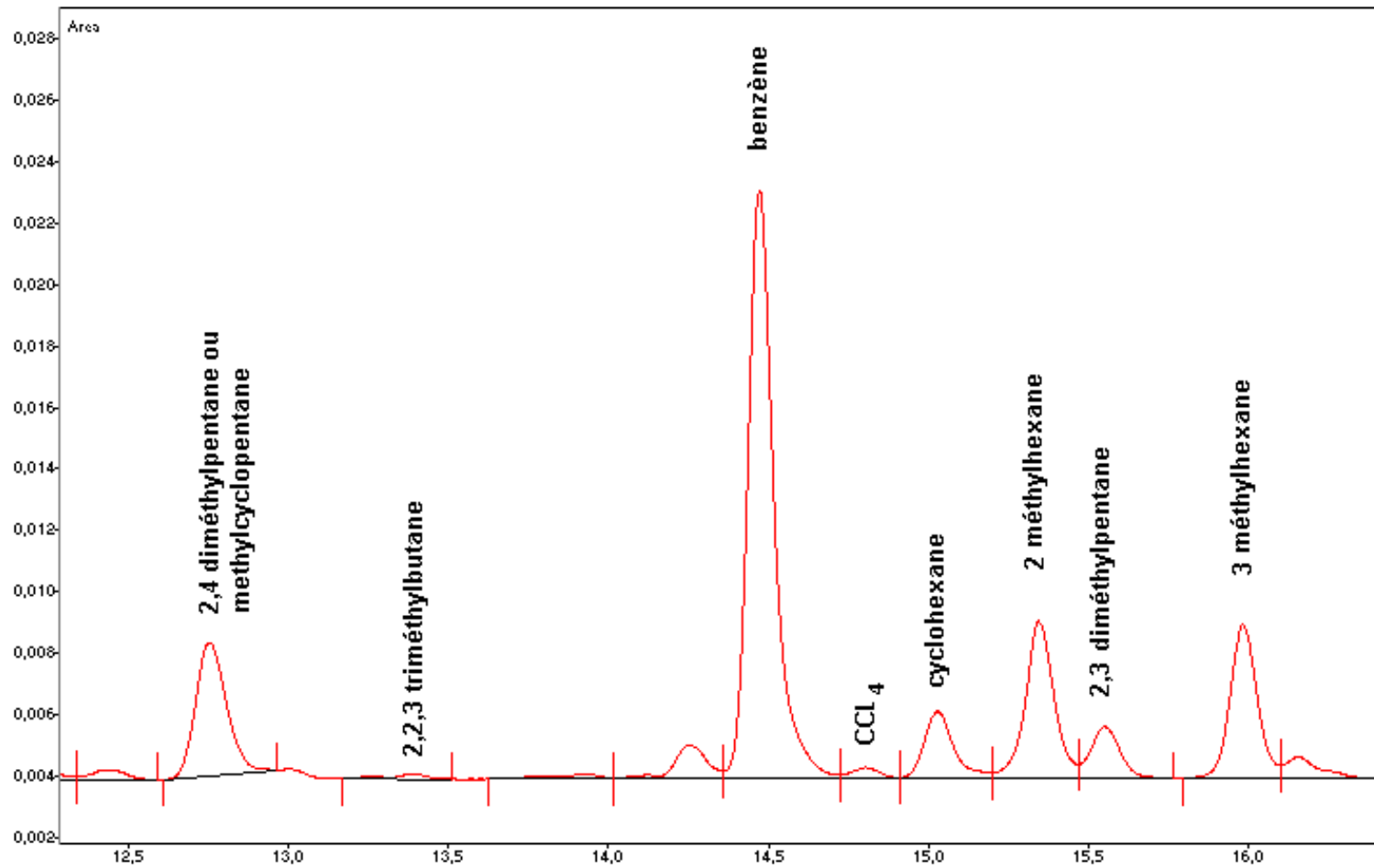


Figure 3 : zoom du chromatogramme obtenu dans la zone des temps de rétention du benzène

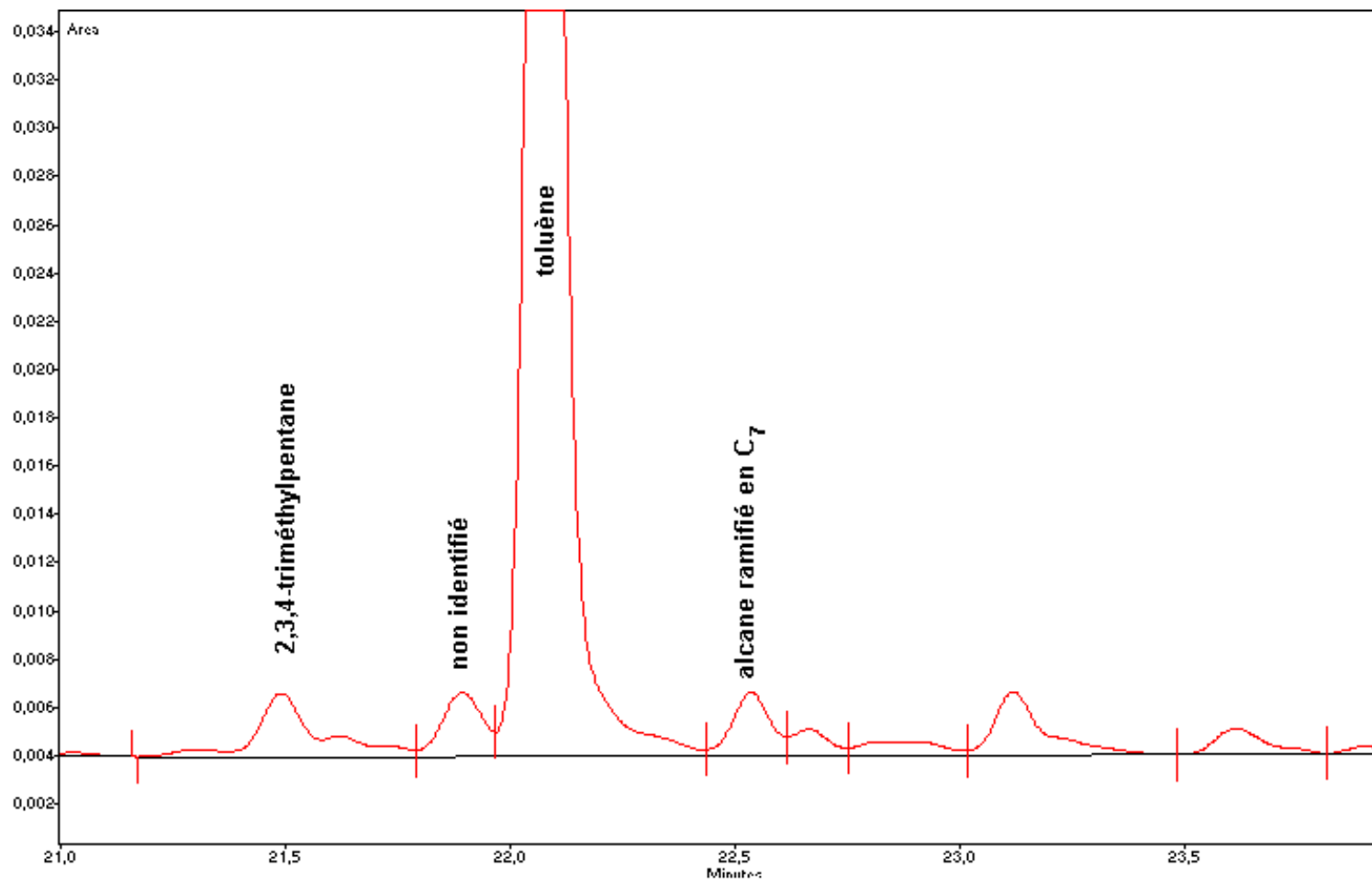


Figure 4 : zoom du chromatogramme obtenu dans la zone des temps de rétention du toluène

3.3.4 – Conclusion

Compte tenu de ces observations, et notamment des résultats de l'analyse quantitative, transmis au constructeur, ce dernier a jugé judicieux de changer la colonne chromatographique et plus particulièrement la phase stationnaire de cette colonne. Après avoir réalisé cette modification, le rapport des teneurs en toluène sur les teneurs en benzène s'est situé entre 2 et 4 c'est à dire proche de ce qui est habituellement observé en site urbain.

4 – ENQUETE SUR LA MISE EN PLACE ET LE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS BTEX

4.1 – Objectif

A la demande de l'ADEME, l'Ecole des Mines de Douai a organisé une enquête auprès des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air concernant la mise en place et l'utilisation des analyseurs BTEX.

4.2 – Questionnaire de l'enquête

L'ensemble des réseaux équipés d'un ou plusieurs analyseurs BTEX ont reçu le questionnaire suivant :

- date de mise en place de l'analyseur et type d'analyseur BTEX
- y a-t-il eu des pannes ? quelles types de pannes? durée de l'arrêt de l'analyseur
- taux de fonctionnement
- y a t il eu une intervention réalisée sur l'analyseur par le constructeur ou le personnel du réseau?
- origine et concentrations de la bouteille étalon et type de manomètre de détente utilisé?
- fréquence d'étalonnage et dispositif (dilution? dévalidation de la pompe grand débit sur l'analyseur Syntech? fuite? si oui juste à l'entrée de l'analyseur ou pas, type de tube de raccordement de l'étalon à l'analyseur? Vanne de régulation de débit de l'étalon?)
- suivi de l'analyseur (aire des pics obtenus lors des différentes injections du gaz étalon) pour évaluer la stabilité de l'analyseur et l'effet d'éventuelles interventions de maintenance
- un filtre est-il installé en amont de l'analyseur? si oui, de quel type? quelle porosité? en tête de canne de prélèvement ou juste avant l'analyseur?
- environnement de l'analyseur (poste central du réseau, station de mesure, climatisation, camion laboratoire...)
- situation de la station où est placé l'analyseur : station urbaine de fond, de proximité automobile, influence industrielle....
- teneurs ambiantes en BTEX mesurées (moyenne mensuelle ou annuelle)

4.3 – Résultat de l'enquête

13 réseaux sur 14 interrogés ont répondu au questionnaire. L'analyse des réponses a été conduite au regard des différents points qui avaient été abordés dans ce questionnaire.

4.3.1 – Types d'analyseurs installés

Pour la totalité des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, 20 analyseurs de BTEX sont en place, à la date de réception de l'enquête. Ils se partagent entre 9 analyseurs BTX 61M Environnement SA (repris en charge au niveau du SAV par la société Chromato-Sud) et 11 analyseurs GC 855 Syntech Spectras. La répartition détaillée de ces analyseurs est la suivante :

- **9 analyseurs BTX 61M Environnement SA :**
 - AIRPARIF : 3 analyseurs
 - AIR NORMAND : 1 analyseur : septembre 1996
 - AIR LANGUEDOC ROUSSILLON : 1 analyseur : décembre 1996
 - ESPOL : 1 analyseur : janvier 1998
 - ATMO PICARDIE : 1 analyseur : septembre 1998
 - ASCOPARG : 1 analyseur
 - AIRMARAIX : 1 analyseur : septembre 1999

- **11 analyseurs BTX GC 855 Syntech Spectras:**
 - AREQUA : 2 analyseurs : septembre 1998 sur le site de La Rochelle
février 1999 sur le site de Poitiers
 - AREMA-LM : 2 analyseurs : septembre 1998 sur le site de Lille
novembre 1999 sur le site de Villeneuve d'Ascq
 - REMARTOIS : 1 analyseur : septembre 1998
 - ORAMIP : 1 analyseur : octobre 1998
 - COPARLY : 1 analyseur : novembre 1998
 - ATMO AUVERGNE : 1 analyseur : décembre 1998
 - ASCOPARG : 1 analyseur : décembre 1998
 - ESPAC : 1 analyseur : avril 1999
 - AIRPARIF : 1 analyseur

4.3.2 – Taux de fonctionnement

L'ensemble des taux de fonctionnement des analyseurs BTEX sont regroupés dans le tableau IV avec dans la première partie du tableau l'ensemble des

résultats relatifs à l'analyseur BTX GC 855 Syntech et dans la seconde les résultats relatifs à l'analyseur BTX 61M Environnement SA.

D'après ce tableau, il apparaît que le taux de fonctionnement de l'analyseur BTX GC 855 Syntech selon les réseaux varie entre 76 et 100% sauf pour le réseau Coparly où le taux de fonctionnement n'est que de 24%. Ce dernier taux de fonctionnement très bas s'explique par la dévalidation des résultats fournis par l'analyseur lorsque le rapport toluène/benzène dépasse 3, ce résultat étant sans doute lié à une sous-évaluation de la teneur en benzène (voir § 3.3, p 5).

Le taux de fonctionnement de l'analyseur BTX 61M Environnement SA selon les réseaux varie entre 60 et 80% sauf pour le réseau Ascoparg où l'analyseur n'a jamais fonctionné dans des conditions satisfaisantes.

4.3.3 – Pannes et interventions

De manière tout à fait liée au taux de fonctionnement des analyseurs, le point concernant les éventuelles interventions et pannes a été fait. L'ensemble des constatations est regroupé respectivement dans le tableau Va pour les résultats relatifs à l'analyseur BTX 61M Environnement SA et dans le tableau Vb pour les résultats relatifs à l'analyseur BTX GC 855 Syntech.

**Tableau IV : Enquête sur le fonctionnement des analyseurs BTX
Taux de fonctionnement**

Réseau	Type de BTX	Date de mise en service	Taux de fonctionnement (%)	
			1999	2000
AREQUA	Syntech GC855 n°:329	septembre-98	40	91
	Syntech GC855 n°:325	janvier-99	55	95
AREMALRT	Syntech GC855 n°:328	septembre-98	100	
	Syntech GC855 n°:370	novembre-99	100	
ORAMIP	Syntech GC855	octobre-98	station mobile	
ATMO AUVERGNE	Syntech GC855 n°:326	décembre-98	85	
ASCOPARG	Syntech GC855	septembre-99	75,7	
	Envt.SA 61M	pas en service	0	
COPARLY	Syntech GC855 n°:332	novembre-98	24	
ESPAC	Syntech GC855	avril-99		
AREMARTOIS	Syntech GC855	septembre-98	station mobile	
EMD	Syntech GC855	septembre-98		
AIRPARIF	Syntech GC855			
	Envt.SA 61M			
	Envt.SA 61M			
	Envt.SA 61M			
AIRNORMAND	Envt.SA 61M	fin d 'année 96	très faible	70
ESPOL	Envt.SA 61M	janvier-98	82	
Air Languedoc Roussillon	Envt.SA 61M	décembre-96		
ASQAP	Envt.SA 61M	septembre-98	60	
AIRMARAIX	Envt.SA 61M	pas en service		

**Tableau Va : Enquête sur le fonctionnement des BTX
Interventions et pannes**

Réseau	Type de BTX	Type d'intervention	Pannes
ASCOPARG	Envt.SA 61M	n'a jamais fonctionné	
AIRPARIF	Envt.SA 61M		
AIRNORMAND	Envt.SA 61M	nombreux retour chez Evt.SA puis chez Chromatosud	allumage flamme FID régulateur de débit générateur d'hydrogène
ESPOL	Envt.SA 61M	changement électromètre par personnel reseau, retour chez fournisseur suite à surchauffe	saturation disque dure électromètre défectueux surchauffe de l'analyseur
Air Languedoc Roussillon	Envt.SA 61M	plusieurs interventions du personnels du réseau 1retour chez Environnement SA + 1 retour chez ChromatoSud	pls pannes du générateur d'hydrogène fuite sur le circuit fluide plantage intempestifs de l'analyseur
ASQAP	Envt.SA 61M	entretien général (ChromatoSud)	perte de fichier (mémoire trop faible) problème de redémarrage après coupure de courant modifications intempestives des paramètres d'acquisitions
AIRMARAIX	Envt.SA 61M		fuite sur le circuit fluide

**Tableau Vb : Enquête sur le fonctionnement des BTX
Interventions et pannes**

Réseau	Type de BTX	Type d'intervention	Pannes
AREQUA	Syntech GC855 n°:329	maintenance effectuée par Nereides (changement lampe, 2 filtres charbon+ tube préconcentration)	aucune
	Syntech GC855 n°:325	maintenance Arequa (idem Nereides)	disque dur
AREMALRT	Syntech GC855 n°:328	maintenance effectuée par Nereides (idem)	aucune
	Syntech GC855 n°:370	aucune	aucune
ORAMIP	Syntech GC855	maintenance effectuée par Nereides (idem)	fuite gaz vecteur
ATMO AUVERGNE	Syntech GC855 n°:326	maintenance effectuée par Nereides (nettoyage lampe, changement 2 filtres charbon+ tube préconcentration) +changement colonne	fuite gaz vecteur Pb électronique sur carte mère Pb connections du PID Rapport toluène/benzène
ASCOPARG	Syntech GC855	maintenance effectuée par Nereides (idem)	aucune
COPARLY	Syntech GC855 n°:332	maintenance préventive Nereides, changement PID et modification de la géométrie de l'électrode centrale pour limiter effet coélution avec CCl4 + changement colonne	fuite azote retour chez constructeur Rapport Toluène/benzène
ESPAC	Syntech GC855	pas de maintenance	
AREMARTOIS	Syntech GC855	maintenace effectuée par Nereides (idem)	disque dur
EMD	Syntech GC855	maintenance effectuée par EMD (idem Nereides)	disque dur
AIRPARIF	Syntech GC855		Rapport Toluène/benzène

Concernant l'analyseur BTX 61M Environnement SA, il semble que pour plusieurs utilisateurs des problèmes d'allumage du détecteur FID et de fuites sur le circuit fluïdique aient été rencontrés. Le changement de la société prenant en charge le SAV (de Environnement SA à Chromato-Sud) de cet analyseur a conduit à quelques retards et flottements. Cependant, au vu des derniers contacts qui ont été pris avec l'ensemble des réseaux équipés de cet analyseur, il apparaît qu'en date de fin novembre 2000, seul l'analyseur installé au niveau du réseau Ascoparg soit en cours de remise en fonctionnement, l'ensemble des huit autres analyseurs étant en fonctionnement avec un taux de fonctionnement satisfaisant (de l'ordre de 80% ou plus).

Concernant l'analyseur GC 855 Syntech, la quasi-totalité des utilisateurs ont reçu la visite de la société Néréïdes qui assure la commercialisation de ce produit en France afin d'assurer la maintenance annuelle de l'analyseur. Lors de chacune de ces interventions, il a été procédé au nettoyage de la lampe du détecteur PID, au changement des deux filtres de charbon actif, et au changement du tube de préconcentration.

Pour la majorité des analyseurs GC 855 Syntech installés en France, les opérations de maintenance ont entraîné une augmentation de la réponse du signal, de manière analogue à ce qui avait été observé à l'Ecole des Mines de Douai (voir rapport d'activités n°3 de l'EMD, 1999, Convention n°18/98). Des exemples de suivis de la réponse de l'analyseur, observés dans différents réseaux sont présentés sur les figures 5 à 11bis. Suite à ces opérations de maintenance, il semble qu'une stabilisation de la réponse de l'analyseur soit observée pour la majorité des réseaux sauf pour l'analyseur GC 855 Syntech N°329 de l'AREQUA. Dans ce cas, il serait sans doute souhaitable d'envisager le changement de la colonne analytique. En effet, l'hypothèse la plus plausible pour expliquer la diminution initiale progressive du signal de ces analyseurs est l'opacification de la fenêtre du détecteur due à un dépôt d'une substance blanchâtre vraisemblablement liée à l'évaporation de la phase stationnaire (bleeding) de la colonne analytique, qui pourrait provenir d'un mauvais conditionnement de cette colonne.

Il est à noter également que trois changements de disque dur ont dû être réalisés sur ce type d'analyseurs BTEX, pour lequel le PC est intégré à l'analyseur.

4.3.4 – Technique d'étalonnage

Le tableau VI regroupe, pour l'ensemble des réseaux, les techniques d'étalonnage utilisées ainsi que la fréquence d'étalonnage et le type de manomètre détendeur utilisé avec dans la première partie du tableau l'ensemble des résultats relatifs à l'analyseur BTX GC 855 Syntech et dans la seconde les résultats relatifs à l'analyseur BTX 61M Environnement SA.

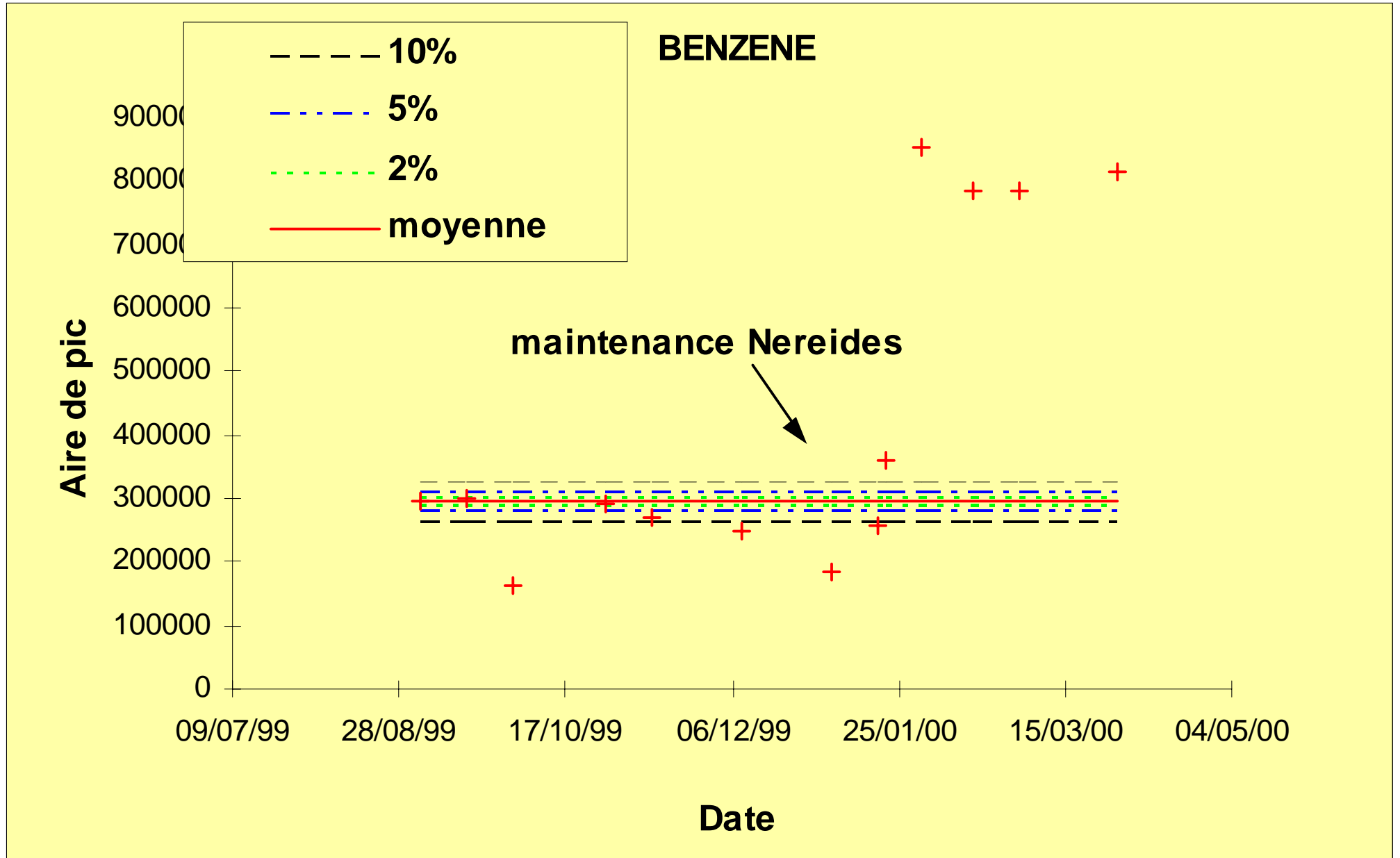


Figure 5 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air ASCOPARG

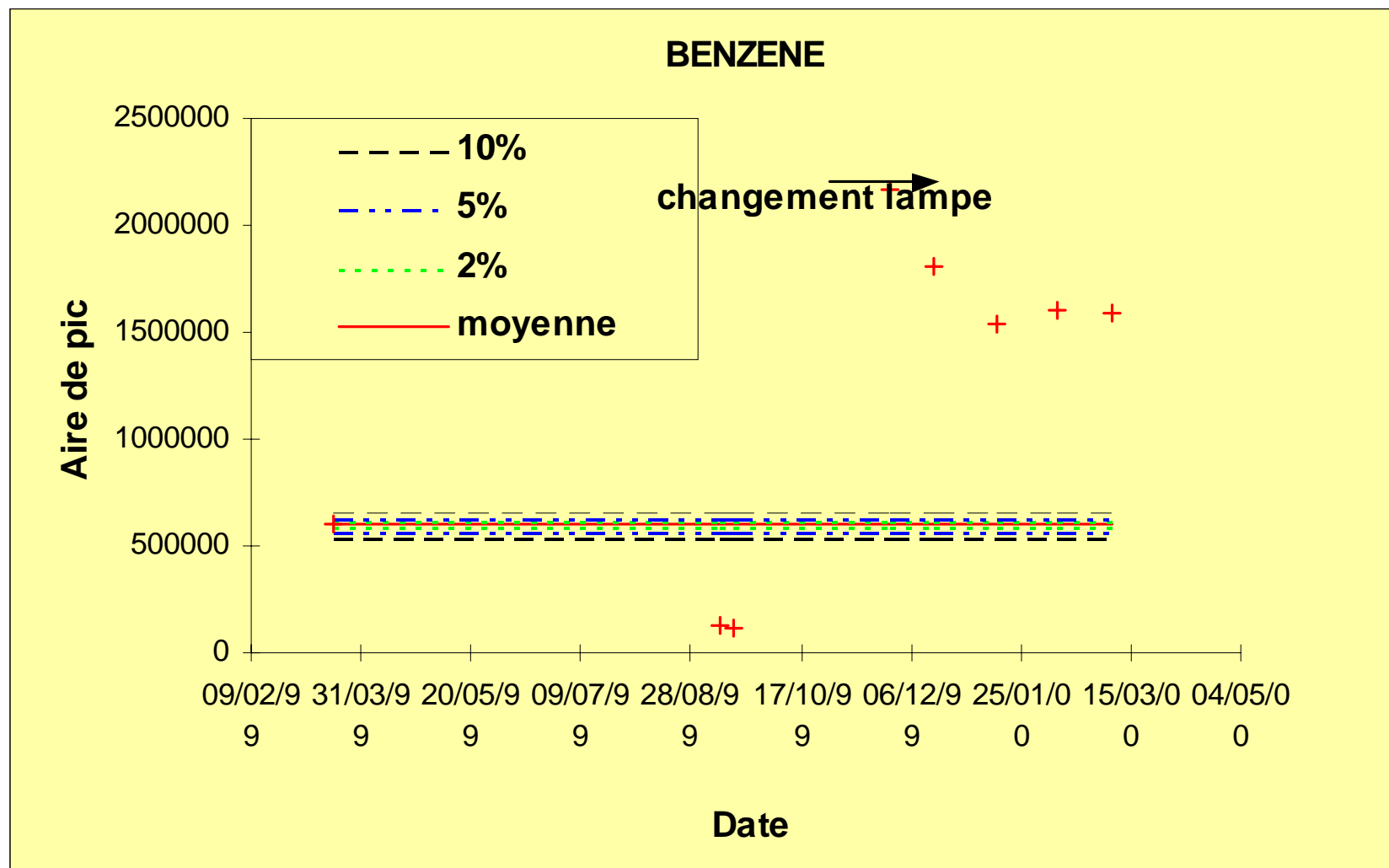


Figure 6 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air COPARLY

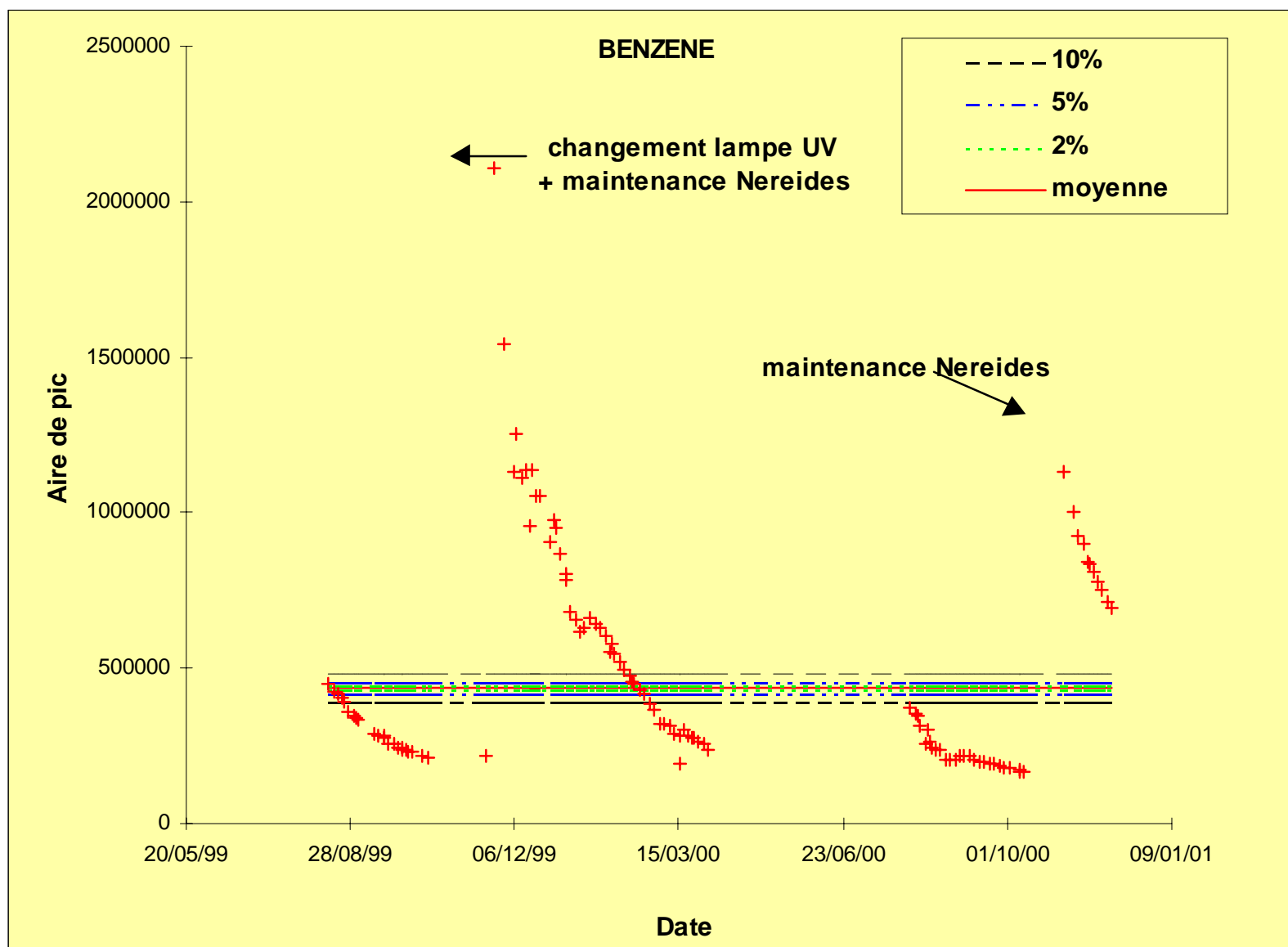


Figure 7 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air AREQUA (N°329)

BENZENE

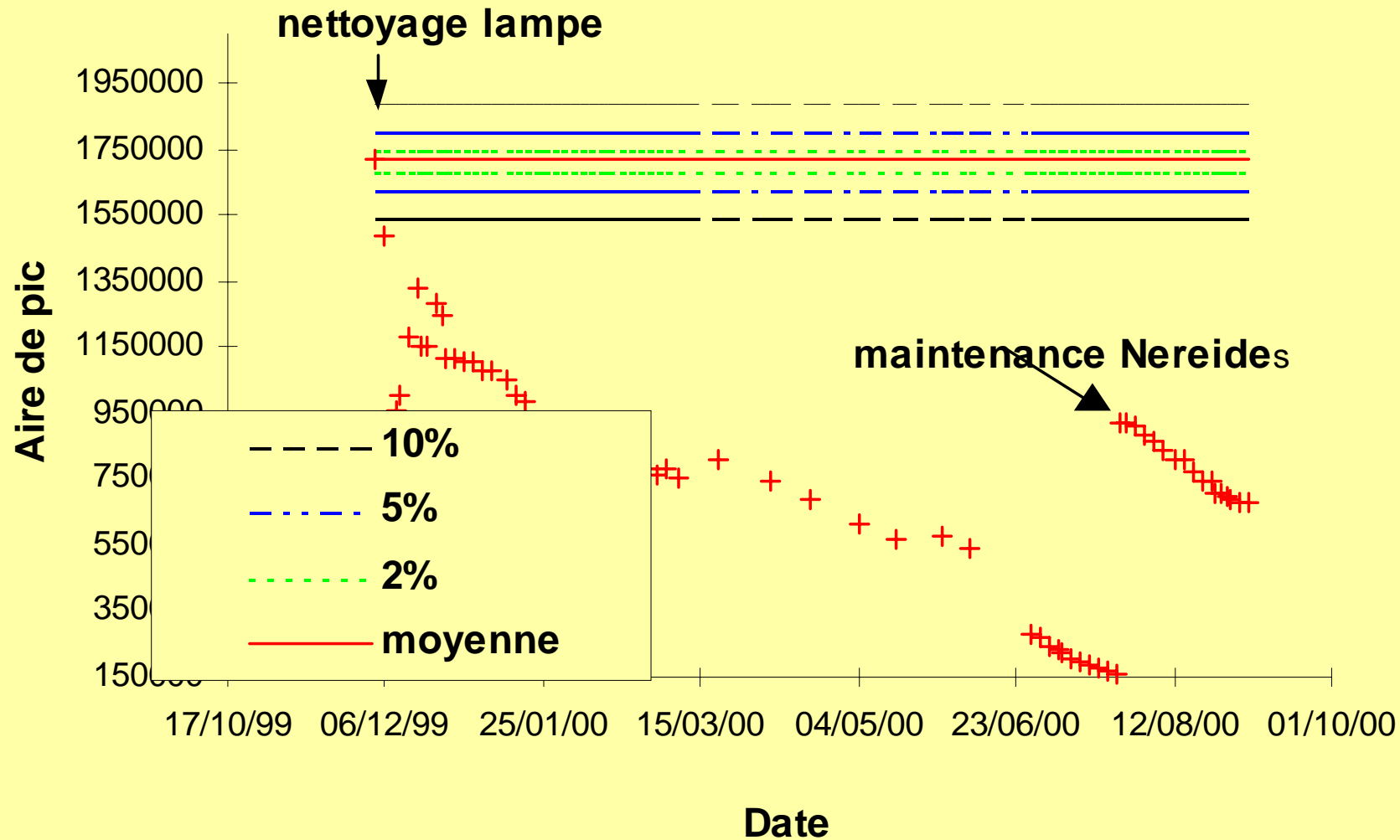


Figure 8 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air AREQUA (N°325)

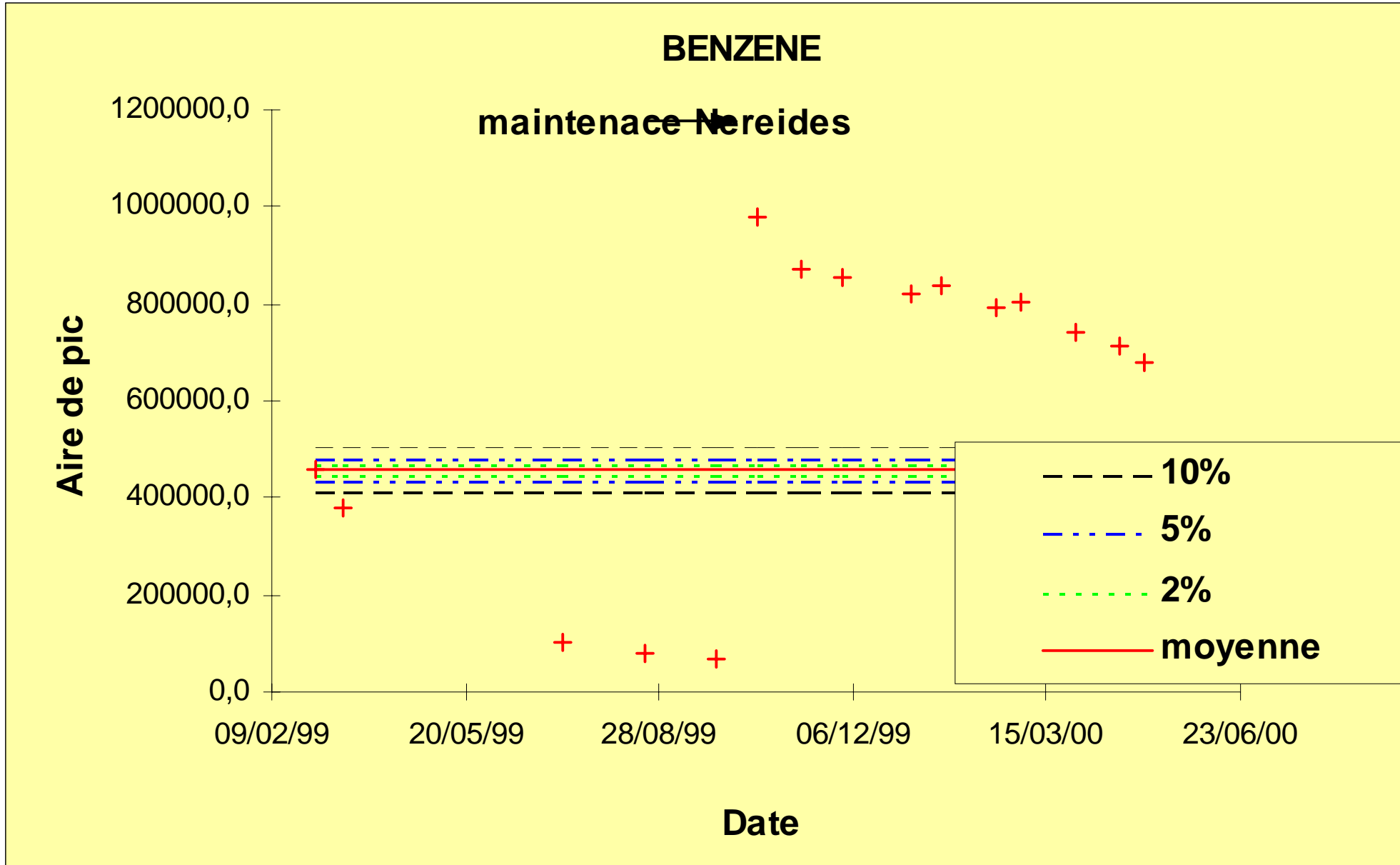


Figure 9 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air AREQUA (N°328)

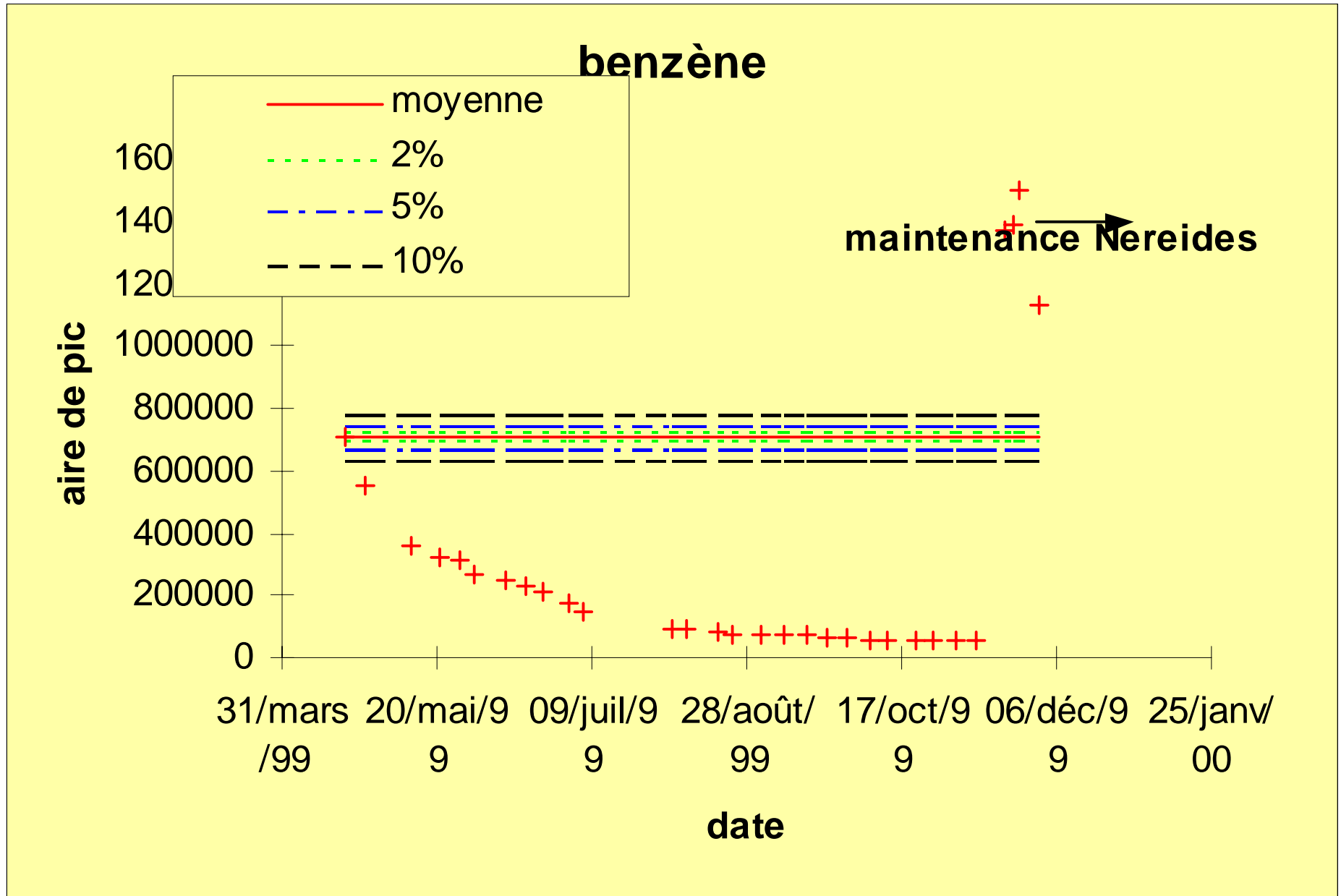


Figure 10 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air AMPAC

benzène

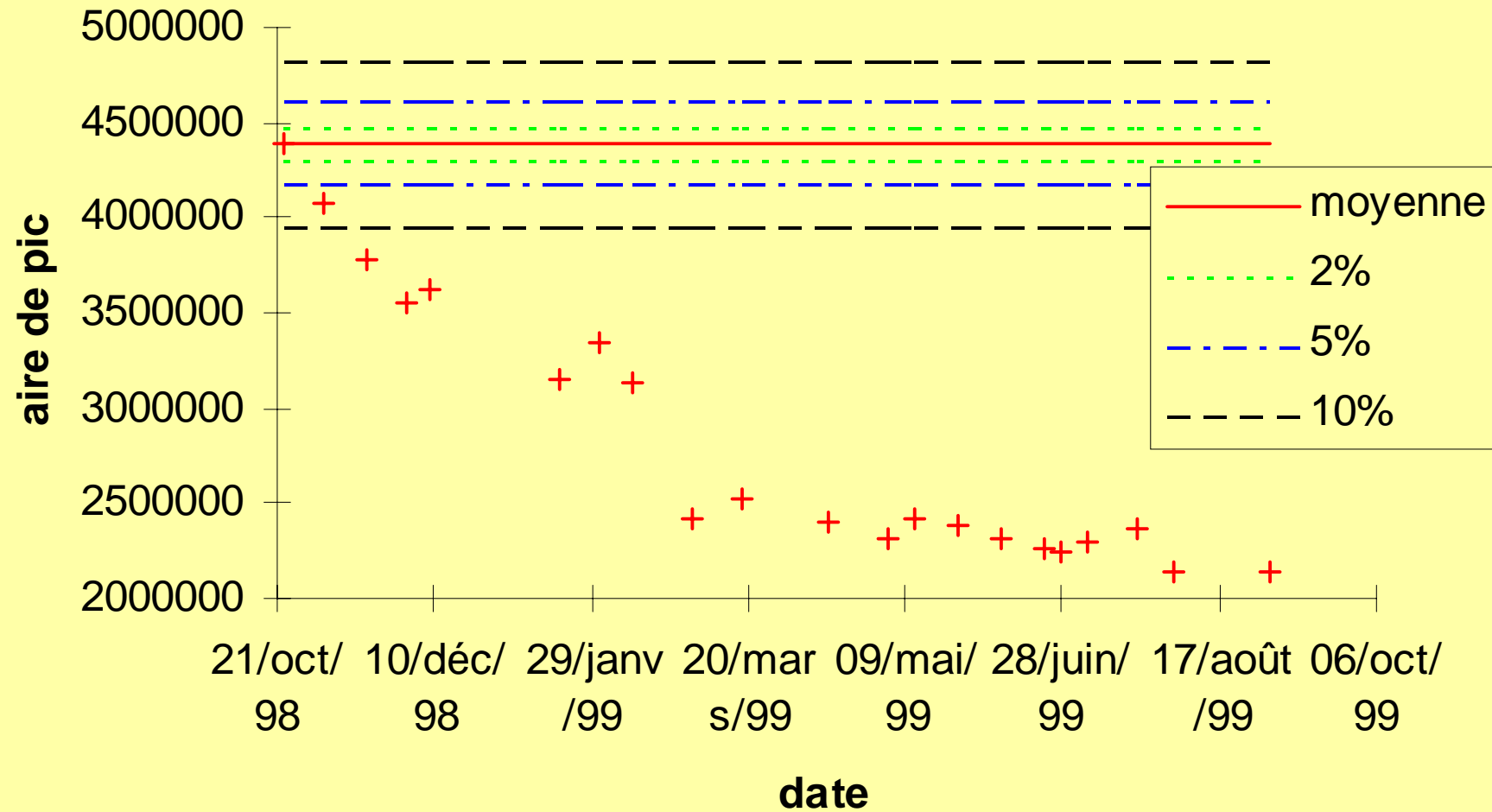


Figure 11 : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air ORAMIP (bouteille A)

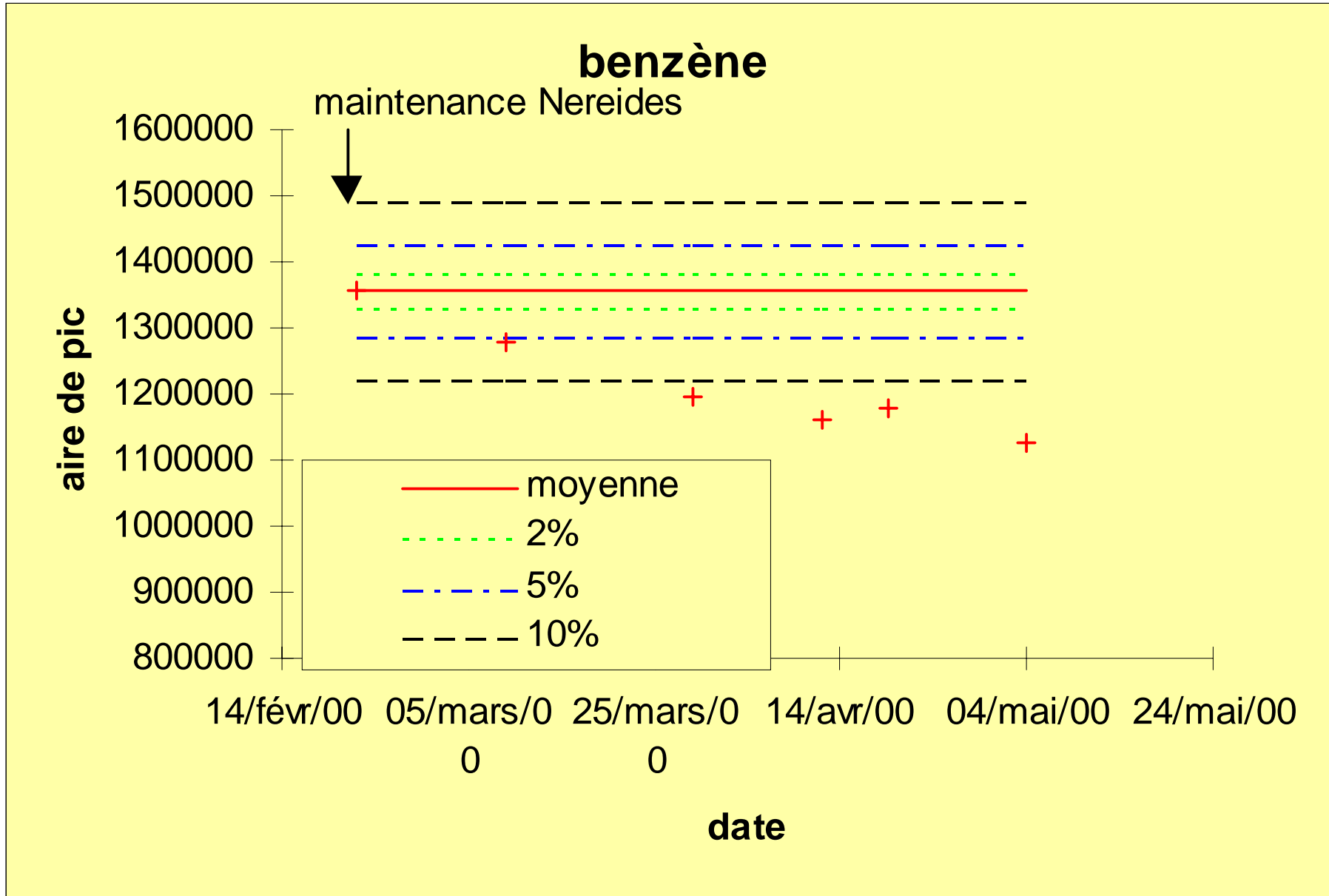


Figure 11bis : Stabilité de l'analyseur BTX Syntech du réseau de surveillance de la qualité de l'air ORAMIP (bouteille B)

**Tableau VI : Enquête sur le fonctionnement des BTX
Technique d'étalonnage**

Réseau	Moyen d'étalonnage		Type de mano	Fréquence d'étalonnage
	Type	teneur benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
AREQUA	bouteille étalon hautes teneurs Air Liquide diluée à l'aide du diluteur Sonimix 3020	29250 puis dilution	HBSI Air Liquide	tous les 3 jours en automatique
AREMALRT	bouteille étalon basses teneurs Messer Griesheim	65	Messer inox double détente	tous les 15 jours
ORAMIP	bouteille étalon basses teneurs Air Liquide	199	D31 Air Liquide	tous les 15 jours
ATMO AUVERGNE	bouteille étalon basses teneurs Air Liquide	98	HBSI Air Liquide	hebdomadaire
ASCOPARG	bouteille étalon basses teneurs Air Liquide	65	Span Instrument	tous les 15 jours
COPARLY	bouteille étalon hautes teneurs Air Liquide diluée à l'aide du diluteur Sonimix 3002	32500 ramenée à 163 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ par dilution	Air-Products double détente inox ref.:R803	tous les 15 jours
ESPAC	bouteille étalon basses teneurs Air Liquide			
AREMARTOIS	bouteille étalon basses teneurs Messer Griesheim		Messer inox double détente	
AIRPARIF				
AIRNORMAND	valise VE3M (tube benzène)	100		tous les 15 jours
ESPOL	valise VE3M (tube benzène) + bouteille étalon basses teneurs Air Liquide	teneur bouteille : 32.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	HBSI Air Liquide	
AMPADILR	valise VE3M (tube benzène)	air zéro + 1 point à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		trimestrielle
ASQAP	valise VE3M (tube benzène)	air zéro + 2 points à 19,5 et 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		mensuelle
AIRMARAIX				

Il apparaît que les réseaux équipés de l'analyseur BTX 61M Environnement SA utilisent dans leur majorité une valise VE3M dans le four de laquelle est installé un tube à perméation de benzène. Cette technique d'étalonnage est envisageable avec ce type d'analyseur car il est équipé d'un détecteur FID et seul le coefficient de réponse du benzène sera nécessaire pour la quantification de l'ensemble des composés, les coefficients de réponse des autres composés étant déduits de celui du benzène. Il est à noter que le réseau ESPOL utilise la valise VE3M afin de suivre la stabilité de l'analyseur mais utilise de manière complémentaire une bouteille basse concentration permettant le raccordement du réseau via cette bouteille pour réaliser l'étalonnage.

Pour les réseaux équipés de l'analyseur BTX GC 855 Syntech pour lequel la détection est réalisée à l'aide d'un détecteur PID, il est nécessaire de disposer dans le mélange gazeux étalon de l'ensemble des composés visés. Ces réseaux sont par conséquent tous équipés de bouteilles étalon contenant l'ensemble des COV visés. Sur les 8 réseaux, 6 utilisent des bouteilles basses concentrations et 2 des bouteilles fortes concentrations.

4.3.5 – Teneurs mesurées

Le tableau VII regroupe pour l'ensemble des réseaux le type de station dans lequel a été placé l'analyseur et la gamme des teneurs mesurées.

Il apparaît très nettement que les teneurs mesurées les plus importantes sont obtenues pour les stations urbaines de proximité automobile où les teneurs quart-horaire en benzène peuvent dépasser largement $5\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il n'a pas été possible de quantifier avec précision les moyennes annuelles car les analyseurs ne sont pas installés depuis une durée suffisante. Il est à noter que l'analyseur du réseau ESPOL placé sur un site industriel présente des teneurs en benzène supérieures aux teneurs en toluène ce qui n'est pas le cas sur un site urbain de proximité automobile ou de fond.

**Tableau VII : Enquête sur le fonctionnement des BTX
Teneurs mesurées**

Réseau	Type de station	Teneur moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
		benzène	toluène	éthylbenzène	m+p-xylène	o-xylène
AREQUA	urbaine de fond	de 1.7 à 6.4				
	urbaine de fond	de 0.8 à 1.5				
AREMALRT	trafic automobile	5	25	4	18	10
	urbaine	1,4	8,3	1,5	3,7	1,5
ASCOPARG		4,1	17,9		9,5	
COPARLY	trafic automobile	de 4.4 à 11.2	de 27.9 à 76.3			
AREMARTOIS	urbaine de fond	de 4 à 8	de 17 à 30			
AIRNORMAND	urbain de fond	de 3 à 4	de 15 à 16	de 3 à 4	de 9 à 10	de 3 a 4
ESPOL	industrielle	de 11 à 19	de 5 à 8	de 2 à 4	de 2 à 5	de 1 à 5
Air Languedoc Roussillon	trafic automobile	de 11 à 16	de 35 à 52	de 8 à 10		
	urbaine	de 1 à 5	de 6 à 11	1		
ASQAP	urbaine de fond	2,73	6,73	0,95	2,74	1,11

A N N E X E

PROGRAMME DU STAGE BTX

PROGRAMME DU STAGE BTX

PREMIERE JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par J.C. GALLOO (EMD)

Initiation à la chromatographie gazeuse

- But et principe
- Appareillage : injecteur, colonne, détecteur
- Analyse qualitative et quantitative
- Application à l'analyse des COV

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par M. VEILLEROT (EMD)

Initiation pratique à la chromatographie gazeuse

- Présentation d'un chromatographe en phase gazeuse
- Analyse qualitative
- Analyse quantitative
- Analyse d'un échantillon inconnu
- Influence de la température de colonne et du débit de gaz vecteur sur les paramètres de rétention

PROGRAMME DU STAGE BTX

DEUXIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par N LOCOGE (EMD)

L'analyseur BTX 61M Environnement SA

- Description détaillée de l'analyseur
- Principe de fonctionnement : présentation des différentes étapes et commentaires du chronogramme
- Conditions de traitement et d'exploitation des données
- Résultat de l'analyse chromatographique avec présentation de chromatogrammes d'étalon et d'air ambiant
- Analyse qualitative :
 - Etude de la répétabilité des temps de rétention
 - Etude de la stabilité des temps de rétention
 - Présentation des différentes coélutions
 - Identification automatique des composés
- Analyse quantitative
 - Etude de la répétabilité des surface de pics
 - Etude de la stabilité des surface de pics
 - Etude de la linéarité de l'analyseur
 - Présentation de la procédure d'étalonnage
 - Présentation des limites de détection avec analyse d'un échantillon d'air zéro et détermination des limites de détection pratiques
- Essais sur le terrain avec application en réseau et allure de l'évolution des teneurs, reconnaissance des pics chromatographiques, problèmes d'identification rencontrés et étude des corrélations avec les teneurs en BTEX mesurées à l'aide de l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par N.LOCOGE et T.LEONARDIS (EMD)

Travaux pratiques concernant l'analyseur BTX 61M Environnement SA

- Présentation pratique de l'analyseur
- Présentation des différentes étapes de fonctionnement de l'analyseur
- Mesure et réglage du débit d'échantillonnage
- Etalonnage, introduction des différents coefficients de réponse
- Analyse d'un échantillon d'air zéro et étude de l'effet mémoire
- Analyse d'un échantillon d'air ambiant
- Réponse de quelques composés interférents avec les BTEX

PROGRAMME DU STAGE BTX

TROISIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 par Y.GODET et D.GUILLARD (INERIS)

L'analyseur BTX 61M Environnement SA

Présentation des résultats de l'évaluation

Discussion de 10h45 à 12h15 entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants