



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# **Essais de pré-évaluation d'un analyseur automatique BTX**

## **Détermination de la limite de détection Appareil SERES : 2000G**

*(peut être supprimé si rapport unique)*

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de  
l'Air

*Y. GODET = Responsable d'Affaire*

*Unité Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques  
Convention n° 31/2001*

Mai 2003

# Essais de pré-évaluation d'un analyseur automatique BTX

## Détermination de la limite de détection Appareil SERES : 2000G

*Y.GODET - B.TRIART = Responsable d'Affaire*

Ce document comporte 11 pages (hors couverture et annexes)

*Pour la mission et la désignation des Responsables, voir [PR-0017-AB](#) (en vigueur au 22/04/03 16:49).*

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Yves Godet	R.Perret	M. Ramel
<b>Qualité</b>	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ</b> .....	<b>3</b>
<b>2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL</b> .....	<b>3</b>
2.1 Présentation de l'instrument .....	3
2.2 principe de la détection .....	4
2.3 Schéma de principe de l'appareil.....	4
2.4 Exemple de spectre d'absorption d'un mélange de BTX à forte concentration	4
2.5 Caractéristiques annoncées par le constructeur: .....	5
2.6 Configuration de l'appareil en test à l'INERIS .....	5
<b>3. ESSAIS MÉTROLOGIQUES</b> .....	<b>6</b>
3.1 Schéma du montage effectué .....	6
3.2 Réalisation de mélange de gaz en Benzène .....	6
3.3 Détermination de la limite de quantification.....	7
<b>4. CONCLUSION</b> .....	<b>10</b>
<b>5. RÉFÉRENCES</b> .....	<b>11</b>

## **1. RESUME** *Indispensable pour un rapport > 15 pages. Il ne doit pas excéder 1 page*

---

Dans le cadre des travaux d'évaluation des appareils de mesures du LCSQA, il a été demandé à l'INERIS de réaliser des essais de pré-évaluation du nouvel appareil d'analyse automatique de BTX par spectrométrie U.V. développé par la Société SERES (BTX modèle 2000G2)

Ces essais réalisés en laboratoire en complément aux essais sur site effectués par l'EMD, étaient destinés à vérifier la pertinence d'essais complets d'évaluation et ont consisté, dans un premier temps, à déterminer la limite de détection de l'appareil.

Le principe de ce nouvel analyseur repose sur une première étape de piégeage / concentration des BTX sur un tube d'adsorption suivie d'une désorption thermique, puis une étape d'analyse globale, en continu, par spectrométrie d'absorption optique différentielle, dans l'U.V.

Les valeurs de limite de quantification obtenues au cours de ces essais, de l'ordre de 3.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène, d'environ 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le toluène et le xylène sont relativement élevées par rapport à la valeur maximale moyenne annuelle fixée à 5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de benzène par la Directive européenne.

A la demande du MEDD et de l'ADEME, il a été décidé de ne pas poursuivre les essais d'évaluation sur cet appareil.

## **2. DESCRIPTION DE L'APPAREIL**

---

### **2.1 PRESENTATION DE L'INSTRUMENT**

La spectrophotométrie optique d'absorption dans l'UV a été adaptée à la mesure automatique des composés aromatiques volatils tels que le benzène, le toluène et les xylènes dans l'air ambiant par l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. [1]

La Société SERES réalise la fabrication de cet instrument.

La technique est celle de l'adsorption-désorption thermique suivie de l'analyse des BTX par l'examen des spectres d'absorption dans l'UV intense et caractéristiques.

Selon les indications du constructeur l'analyseur mesure en continu ces polluants dans l'air ambiant à des teneurs proches du ppb ( $10^{-9}$  vol/vol) avec une technique plus simple comparée à celle de la technique de la chromatographie en phase gazeuse.

Le coût de fonctionnement de cet analyseur est réduit puisqu'il ne nécessite comme servitude qu'une prise de courant électrique.

## 2.2 PRINCIPE DE LA DETECTION

Elle repose sur la spectrophotométrie d'absorption optique.

Les sections efficaces d'absorption sont connues pour les BTX mais la sensibilité de la méthode est insuffisante pour réaliser des mesures dans l'air ambiant sauf à utiliser des trajets optiques de plusieurs centaines de mètres.

Dans le cas de l'analyseur SERES l'augmentation de sensibilité est obtenue par pré concentration des polluants BTX à l'aide de 2 adsorbeurs fonctionnant en alternance et contenant du carbotrap. Lorsque l'un adsorbe l'autre est en désorption. Les BTX concentrés sont envoyés vers la cuve de mesure préalablement mise sous vide.

Une lampe flash U.V. au deutérium envoie le rayonnement à travers la cuve vers le détecteur qui est un spectrophotomètre U.V.

C'est un détecteur à barrette de diodes fonctionnant dans la région spectrale entre 220 à 300 nm. Les BTX sont adsorbés dans les longueurs d'onde comprises entre 230 et 280 nm.

La cellule de mesure est traversée par la source polychromatique dans l'U.V. la lumière transmise par l'échantillon est dispersée par un réseau à réflexion sur le détecteur constitué par une rangée de 2048 diodes ou pixels, chacune conduisant à l'absorbance moyenne sur une longueur d'onde très étroite de l'ordre de 0.12 nanomètres pour 3 pixels.

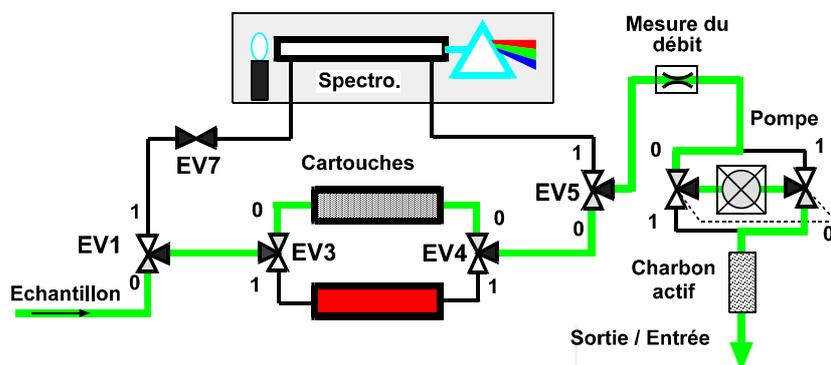
Le temps d'intégration est de 150 ns ce qui permet d'intégrer 1500 spectres en 2 minutes.

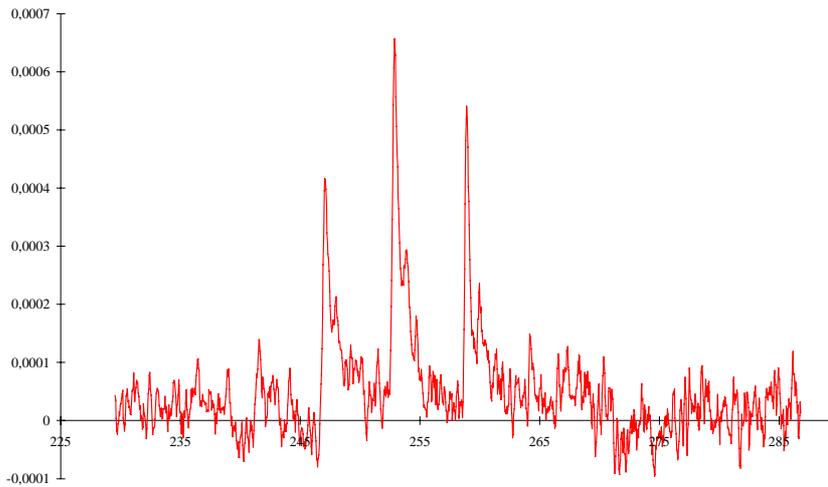
## 2.3 SCHEMA DE PRINCIPE DE L'APPAREIL

L'échantillon est envoyé en alternance sur les cartouches de carbotrap A et B à l'aide des électrovannes EV3 et EV4 pour être adsorbé.

La désorption se fait en alternance vers le spectrophotomètre préalablement mis sous vide à l'aide des électrovannes précédentes et EV5 et EV7.

## 2.4 EXEMPLE DE SPECTRE D'ABSORPTION D'UN MELANGE DE BTX A FORTE CONCENTRATION





Le traitement des données spectrales (absorbance en fonction de la concentration), utilise la méthode PLS c.à d. la méthode des moindres carrés partiels, connue sous le nom de Partial Least Square (PLS).

## 2.5 CARACTERISTIQUES ANNONCEES PAR LE CONSTRUCTEUR:

- Gamme de mesure 0-100ppb de BTX
- Limite de détection:<1ppb pour une mesure quart-horaire
- Modélisation adaptable: benzène seul; benzène +toluène, benzène+

Toluène+xylène...

- Mesures quart horaires, horaires, asservies aux taux de pollution rencontrés...

## 2.6 CONFIGURATION DE L'APPAREIL EN TEST A L'INERIS

- Livraison : le 15/06/2002
- Intervention le 09/07/2002: échange de lampe et sonde PT100
- Modèle BTX 2000G

- N° de série X8900012
- Gammes: Benzène: 30ppb; off-set +5 ppb
- Gammes: Toluène: 30ppb; off-set +5 ppb
- Gammes: Xylène: 30ppb; off-set +5 ppb
- Volume maximal de prélèvement: 20 litres
- Cycle ¼ horaire: configuration livrée à la réception
- Débit de prélèvement: 80 litres/heure

### 3. ESSAIS METROLOGIQUES

---

#### 3.1 SCHEMA DU MONTAGE EFFECTUE

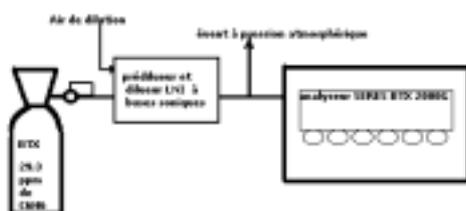


schéma de montage pour la détermination de la limite de détection

#### 3.2 REALISATION DE MELANGE DE GAZ EN BENZENE

Les mélanges de benzène dans l'air disponibles avec notre banc d'essai sont obtenus à l'aide d'un système de dilution à double étage: pré-dilueur et dilueur.

Chaque étage de dilution est alimenté avec les gaz de complément (air) et gaz constituant (benzène) mis en fonction avec les même régulateurs de pression et aux même températures afin d'obtenir un taux de dilution invariable.

Ce système très stable permet d'obtenir des niveaux de concentration en benzène à partir de 2.2 ppb jusqu'à 33.0 ppb avec des écarts de linéarité de  $\pm 0.4\%$ .

Le gaz de travail à été raccordé avec une bouteille appelée "transfert" vérifié par le LNE:

Benzène = 24.2 ppb; toluène = 19.0 ppb.

On trouvera, ci-après, la grille des combinaisons des différentes concentrations disponibles.

Bouteille l'eau concentration = 1%		25.0 ppm en C6H6 dans N2		Bouteille N° 1527418							
		0 ppm en	ppm en								
prédateur	M1=	+108°D11083	33.6890	ppm C6H6	115.15	3.40	ppm/m3		545438719		
N° 31123N470	M2=	+108°D11056.2	154.36370	ppm C6H6	308.23		ppm/m3				
14 06 82	M3=	+108°D11181.67	287.62140	ppm C6H6	1801.54		ppm/m3				
	M1=	+108°D12089	0.80		0.80	471	ppm/m3				
	M2=	+108°D12256.2	0.80		0.80		ppm/m3				
	M3=	+108°D12181.67	0.80		0.80		ppm/m3				
		6.34588		M1	M2	M3		M1	M2	M3	
débuter 2108	C0	0	C6H6 -pppb	0.80	0.80	0.80	0.00000	ppm/m3	0.08	0.80	0.80
SN134	C1	0.64	C6H6 -pppb	2.20	7.52	18.10	0.00000	ppm/m3	7.85	26.44	66.49
14 06 82	C2	1.28	C6H6 -pppb	4.39	15.10	38.14	0.13480	ppm/m3	16.27	62.81	132.80
	C3	19.96	C6H6 -pppb	6.57	22.71	62.12	0.23017	ppm/m3	22.67	79.89	190.81
	C4	39.92	C6H6 -pppb	8.82	30.81	78.74	0.23987	ppm/m3	39.72	108.25	287.21
	C5	32.27	C6H6 -pppb	11.80	38.89	98.68	0.33789	ppm/m3	38.37	132.48	333.21
	C6	39.04	C6H6 -pppb	11.10	46.80	114.58	0.48262	ppm/m3	48.68	168.66	389.81
	C7	46.41	C6H6 -pppb	15.95	61.80	131.49	0.47060	ppm/m3	61.44	194.80	464.81
	C8	51.63	C6H6 -pppb	13.74	81.15	154.25	0.63960	ppm/m3	81.76	211.57	537.53
	C9	68.23	C6H6 -pppb	18.91	98.85	173.15	0.88715	ppm/m3	98.32	238.74	682.83
	C10	88.77	C6H6 -pppb	22.85	76.30	192.84	0.88287	ppm/m3	76.08	268.80	688.73
	C11	71.54	C6H6 -pppb	24.25	81.87	218.84	0.73087	ppm/m3	84.46	292.06	734.63
	C12	88.15	C6H6 -pppb	25.51	91.66	238.53	0.78636	ppm/m3	97.38	314.16	887.73
	C13	88.75	C6H6 -pppb	28.95	95.21	248.51	0.88490	ppm/m3	95.98	348.47	888.84
	C14	93.38	C6H6 -pppb	30.87	106.77	268.32	0.83006	ppm/m3	107.57	371.79	935.84
	C15	106.08	C6H6 -pppb	33.87	114.30	287.62	1.00000	ppm/m3	115.18	398.23	1091.54

### 3.3 DETERMINATION DE LA LIMITE DE QUANTIFICATION

Le but de cette pré-évaluation était de déterminer la limite de quantification de l'appareil.

Pour ces essais nous avons appliqué les normes et les définitions de l'ISO: ISO 11843 -1-2 et l'ISO 9169 révisé in ISO TC 146/SC 4 N WG4.

La limite de détection est obtenue à partir du produit de l'écart-type de répétabilité à basse concentration voire au zéro de concentration multiplié par le coefficient de Student unilatéral à 95% de probabilité selon le nombre de degrés de libertés.

La limite de quantification est égale à deux fois la limite de détection.

#### 3.3.1 Première série d'essais

Date	Heure	Benzène ppb +off-sett 5ppb	Toluène ppb +off-sett 5ppb	Xylène ppb +off-sett 5ppb
17/06/2002	10:13:28	5,8676	-0,0055	12,095
17/06/2002	10:32:28	5,7783	0,6943	9,714
17/06/2002	10:49:28	5,9163	-0,0082	6,761
17/06/2002	11:07:28	6,0584	-0,0057	12,155
17/06/2002	11:59:28	5,9292	-0,0043	10,195
17/06/2002	12:00:28	5,9505	1,9057	8,234
17/06/2002	12:17:28	5,5797	0,7152	10,196
17/06/2002	12:35:28	5,5995	0,3161	9,854
17/06/2002	12:52:28	6,1921	1,8276	11,516
17/06/2002	13:10:28	5,6509	2,4262	7,363
17/06/2002	13:27:28	6,0197	1,7857	11,035
17/06/2002	13:45:28	5,8533	4,2983	7,214
17/06/2002	14:02:29	5,0521	5,5969	7,454

Date	Heure	Benzène ppb sans+off-set	Toluène ppb sans+off-set	Xylène ppb sans+off-set
17/06/2002	10:13:28	0,8676	-5,0055	7,095
17/06/2002	10:32:28	0,7783	-4,3057	4,714
17/06/2002	10:49:28	0,9163	-5,0082	1,761
17/06/2002	11:07:28	1,0584	-5,0057	7,155
17/06/2002	11:59:28	0,9292	-5,0043	5,195
17/06/2002	12:00:28	0,9505	-3,0943	3,234
17/06/2002	12:17:28	0,5797	-4,2848	5,196
17/06/2002	12:35:28	0,5995	-4,6839	4,854
17/06/2002	12:52:28	1,1921	-3,1724	6,516
17/06/2002	13:10:28	0,6509	-2,5738	2,363
17/06/2002	13:27:28	1,0197	-3,2143	6,035
17/06/2002	13:45:28	0,8533	-0,7017	2,214
17/06/2002	14:02:29	0,0521	0,5969	2,454

moyenne=	0,80	-3,50	4,52
nombre=	13	13	13
Ecart-type=	0,289	1,769	1,924
Limite de détection en ppb=	0,514	3,153	3,428
Limite de quantification en ppb=	1,029	6,306	6,857
Limite de détection en ug/m3=	1,672	12,086	15,143
Limite de quantification en ug/m3=	3,34	24,17	30,29

### 3.3.2 Deuxième série d'essais après réparation (échange de la lampe au deutérium)

Date	Heure	Benzène en ppb déduit de	Toluène en ppb déduit de	Xylène en ppb déduit de
		l'off-set	l'off-set	l'off-set
04/07/2002	17:04:35	-0,34	-2,31	-0,36
04/07/2002	17:19:35	-0,19	1,02	0,79
04/07/2002	17:34:35	-0,43	-1,47	-1,92
04/07/2002	17:54:35	0,21	-0,24	0,33
04/07/2002	18:09:36	0,18	0,56	0,53
04/07/2002	18:24:36	0,01	-1,09	-0,25
04/07/2002	18:44:36	-0,07	1,84	-0,94
04/07/2002	18:59:35	-0,05	-0,6	1,61
04/07/2002	19:19:36	-0,45	0,15	0,99
04/07/2002	19:39:36	-0,19	-0,3	-0,59
04/07/2002	19:59:36	-0,13	-0,24	2,77
04/07/2002	20:14:36	-0,06	-0,06	-0,89
04/07/2002	20:34:36	-0,35	-1,1	-0,02
04/07/2002	20:49:36	-0,01	0,14	-1,16
04/07/2002	21:04:36	-0,36	1,2	1,2
04/07/2002	21:24:35	0,26	0,47	2,1
04/07/2002	21:44:35	-0,49	-0,97	-1,07
04/07/2002	21:59:35	0,1	-0,07	-1,17
04/07/2002	22:19:35	-0,5	-0,21	2,73
04/07/2002	22:34:35	-0,13	-2,04	0,75
04/07/2002	22:54:35	-0,02	-2,41	2,14
04/07/2002	23:09:35	0,28	-0,65	0,71
04/07/2002	23:29:35	-0,31	-0,87	2,75
04/07/2002	23:44:35	-0,17	0,8	2,4
05/07/2002	00:04:35	-0,18	-1,37	0,4
05/07/2002	00:19:35	0,37	1,06	-0,9
05/07/2002	00:39:35	0,22	0,5	0,8
05/07/2002	00:54:35	-0,4	-0,52	0,79
05/07/2002	01:14:35	0,18	2,6	1,08
05/07/2002	01:29:35	0,12	-0,71	1,85
05/07/2002	01:44:35	0,28	3,84	2,86
05/07/2002	02:04:35	-0,01	2,35	-0,92
05/07/2002	02:24:35	-0,16	1,79	-1,09
05/07/2002	02:39:35	0,26	-0,15	-0,06
05/07/2002	02:59:35	0,25	-2,43	1,09
05/07/2002	03:14:35	-0,22	0,27	1,3
05/07/2002	03:34:35	0,42	-0,72	3,64
05/07/2002	03:49:35	-0,07	0,22	0,45
05/07/2002	04:09:35	0,41	-2,03	-1,07
05/07/2002	04:24:35	0,25	-0,69	1,93
05/07/2002	04:44:35	0,37	0,85	-2,33
05/07/2002	04:59:35	-0,01	-0,27	1,85
05/07/2002	05:19:35	0,62	-0,06	0,86
05/07/2002	05:34:35	0,33	-0,99	1,88
05/07/2002	05:54:35	0,67	1,11	1,78
05/07/2002	06:09:35	0,33	0,5	2,3
05/07/2002	06:29:35	0,8	1,04	0,64
05/07/2002	06:44:35	0,07	0,05	-0,34
05/07/2002	07:04:35	0,44	1,41	-0,11
05/07/2002	07:19:35	0,26	1,3	0,85
05/07/2002	07:39:35	0,32	0,37	-1,16
05/07/2002	07:54:35	0,02	-0,86	0,98
05/07/2002	08:14:35	0,58	0,92	0,79
05/07/2002	08:29:35	0,16	-0,39	0,49
05/07/2002	08:49:35	0,66	-0,72	-1,02
moyenne=		0,08	0,00	0,60
nombre=		55	55	55
Ecart-type=		0,320	1,258	1,359
Limite de détection en ppb=		0,570	2,243	2,422
Limite de quantification en ppb=		1,140	4,485	4,844
Limite de détection en ug/m3=		1,852	8,597	10,696
Limite de quantification en ug/m3=		<b>3,70</b>	17,19	21,39

## 4. CONCLUSION

---

L'analyseur des BTX par spectroscopie d'absorption U.V. est une technique dont l'idée est économiquement intéressante puisque au niveau des servitudes une seule prise électrique est suffisante.

Deux essais de limite de quantification ont été effectués après échange de la lampe au deutérium.

Les résultats correspondants sont les suivants:

- 3.3 et 3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène
- 17.2 et 24.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le toluène
- 21.4 et 30.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le xylène

Les valeurs de limite de quantification observées sont relativement élevées si l'on se réfère à la Directive européenne sur le benzène qui impose une valeur maximale moyenne annuelle des expositions à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,

De ce fait et en accord avec le MEDD et l'ADEME ( visite du 03 octobre 2002 à l'INERIS), il a été décidé de ne pas poursuivre les essais de linéarité et d'interférence sur cet instrument dans le cadre des travaux du LCSQA.

En effet la limite de quantification du BTX 2000G n'est pas suffisamment performante comparée aux instruments par chromatographie et détection FID comme PID, et pour un même fonctionnement en cycle de mesure "1/4 horaire".

Rappelons par ailleurs que les évaluations conduites antérieurement sur d'autres types d'analyseurs de BTX ont montré les limites de quantification "1/4 horaire" suivantes:

- 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Benzène et toluène pour l'analyseur VOC 71M PID Environnement SA
- 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Benzène et toluène pour l'analyseur VOC 71M FID Environnement SA
- 0.065 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Benzène et 0.137 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en toluène pour l'analyseur BTX 61M FID Environnement SA (version 1996)
- 0.22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Benzène et 0.69 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en toluène pour l'analyseur BTX 61M FID Environnement SA (version AIRPARIF 1998 d'AIRMOTEC)
- 0.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en Benzène et 1.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en toluène pour l'analyseur BTX 61M FID Environnement SA (version AIRMARAIX 1998 d'AIRMOTEC)
- 0.061ppb/m<sup>3</sup> en Benzène et 0.103ppb en toluène pour l'analyseur GC 855 PID Synspec/Nereides ou 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène et 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le toluène.
- 1.26 ppb en Benzène et 1.14ppb en toluène pour l'analyseur PGC 102 FID Siemens ou 4.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le benzène et 4.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le toluène.

## 5. REFERENCE *Facultatif*

---

[1] **Analyse automatique des BTX (benzène, toluène, xylènes) dans l'air ambiant par spectrophotométrie UV**

Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, Jean-Claude MARCHAND, Dimitri ROUSSON  
Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels  
Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne  
158 Cours Fauriel 42023 Saint-Etienne cedex2, France

*Fin du rapport envoyé au client. Ce qui suit est destiné au dossier maître.*

