



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Mesure des Composés Organiques Volatils Précurseurs d'ozone

Nadine LOCOGE,
avec la collaboration technique de L.DEPELCHIN et I.FRONVAL

Novembre 2007
Version finale





PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**MESURE DES COMPOSES ORGANIQUES
VOLATILS PRECURSEURS D'OZONE**

Convention : 000653

**Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de L.DEPELCHIN et I.FRONVAL**

Novembre 2007

SOMMAIRE

RESUME	3
1 - INTRODUCTION	4
2 – DEROULEMENT DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON	5
3 – LES RESULTATS OBTENUS.....	6
4 – COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS AVEC L'UTILISATION DES COEFFICIENTS DE REPOSE PRATIQUE ET THEORIQUE	9
5 – CONCLUSION	12
ANNEXE I – DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE.....	14
ANNEXE II – CERTIFICAT D'ETALONNAGE DU MELANGE GAZEUX DE REFERENCE	16

RESUME

de l'Etude suivie par Nadine LOCOGE Tel : 03 27 71 26 27

Ce rapport présente les résultats obtenus lors de l'exercice d'intercomparaison portant sur la mesure de COV précurseurs d'ozone organisé dans le cadre d'Euromet qui regroupe l'ensemble des laboratoires de référence nationaux de métrologie.

Deux mélanges gazeux différents ont été expédiés par le NPL et réceptionnés à l'EMD fin juin. Cinq analyses indépendantes ont été réalisées et les mélanges ont été retournés au NPL afin de vérifier la stabilité des composés dans les deux bouteilles au cours de la période d'utilisation (soit environ trois mois).

Le premier mélange gazeux est un mélange gazeux étalon contenant 29 COV à des teneurs de l'ordre de plusieurs ppb, le second mélange gazeux est un air ambiant dans lequel la quantification des 29 mêmes composés a été demandée.

En complément des concentrations, les incertitudes associées à chacun des composés ont été évaluées pour les deux mélanges gazeux.

A ce jour, les résultats collectés par le laboratoire ERLAP n'ont pas encore été communiqués aux laboratoires.

De manière générale, lors de l'analyse des COV, deux méthodes de détermination des coefficients de réponse de composés hydrocarbonés se pratiquent : une première méthode dite « *pratique* » consiste en la détermination des coefficients de réponse « *pratiques* » (K_{pratique}) des composés à partir des teneurs certifiées dans des mélanges gazeux étalons et une deuxième méthode dite « *théorique* » considère que la réponse d'un détecteur FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs de la molécule.

Lors de l'exercice d'intercomparaison, le choix a été fait pour communiquer les résultats à ERLAP, d'utiliser les coefficients de réponse « *pratiques* » et un mélange gazeux étalon fourni et certifié par le NPL pour déterminer ces coefficients de réponse. Il a ensuite été jugé intéressant de comparer les teneurs quantifiées selon l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes d'étalonnage.

Il apparaît que pour 21 des 29 composés quantifiés, l'utilisation de l'une ou l'autre des techniques d'étalonnage conduit à des résultats cohérents. Pour les autres composés, une analyse individuelle a été faite de manière à appréhender, dans une certaine mesure, les avantages et les limites de l'utilisation des coefficients de réponse théoriques ou pratiques. Il faut néanmoins garder à l'esprit que l'utilisation des coefficients de réponse pratiques nécessite de disposer d'un mélange gazeux étalon disposant de la totalité des COV visés.

1 - INTRODUCTION

L'objectif de cette étude est de participer à un exercice d'intercomparaison portant sur la mesure de COV précurseurs d'ozone organisé dans le cadre d'Euromet qui regroupe l'ensemble des laboratoires de référence nationaux de métrologie.

Cet exercice a réuni 18 laboratoires européens répartis 15 pays européens et le laboratoire de référence européen ERLAP ;

La liste de ces laboratoires est indiquée dans le tableau 1.

Cet exercice a consisté en l'analyse dans les laboratoires de chacun des participants de deux mélanges gazeux comprenant une trentaine de COV de 2 à 9 atomes de carbone.

Tableau 1 : liste des laboratoires acceptés pour la participation à l'exercice d'intercomparaison « VOC AQUILA »

Acronym	Laboratory	Country	Responsible
AEAT	AEA Technology	United Kingdom	Steve Telling Peter Dumitrean
EARS	Environmental Agency of The Republic of Slovenia	Slovenia	Rok Brinc Bizjak Mirko
UBA(A)	Umweltbundesamt GmbH	Austria	Marina Fröhlich Claudia Leeb
AOL-UUW	Amt der oberösterreichischen Landesregierung. Abteilung: Umweltschutz / Labor	Austria	Adolf Schinerl
CNR	Institute of Atmospheric Pollution, CNR	Italy	Rosanna Mabilia
ISSeP	Institut Scientifique de Service Public	Belgium	GOHY Marie
EMD	National Reference Laboratory (NRL)/ LCSQA Ecole des Mines de Douai	France	LOCOGE Nadine
IVL	Swedish Environmental Research Institute	Sweden	Annika Potter Eva Brorström-Lundén
NPL	National Physical Laboratory	United Kingdom	Martin Milton Paul Quincey Peter Woods Robin Grenfell
ERLAP	European Reference Laboratory of Air Pollution	European Commission	Richard Connolly Natale Cao Pascual Pérez Ballesta
VMM	Vlaamse Milieumaatschappij	Belgium	Eric Wauters Annelies Rogge
EMPA	Empa - Materials Science & Technology. Air Pollution / Environmental Technology	Switzerland	Stefan Reimann
EPA	Environmental Protection Agency	Ireland	Barbara O'Leary Lin Yau Micheál O'Dwyer
FMI	Finnish Meteorological Institute	Finland	Hannele Hakola Helen Heidi
ISCIII	Instituto de Salud Carlos III	Spain	Rosalía Fernandez Patier
IDA	Laboratório Referência do Ambiente	Portugal	Joao Antonio Soares Silva Matos Joana Brantes Nuno Oteda
NERI	Danmarks Miljøundersøgelser National Environmental Research Institute	Denmark	Axel Egeløv
CHMI	Czech Hydrometeorological Institute	Czech Republic	Jiri Novak

2 – DEROULEMENT DE L'EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

Deux mélanges gazeux différents ont été expédiés par le NPL et réceptionnés à l'EMD le 29 juin 2007. Cinq analyses indépendantes ont été réalisées et les résultats ont été expédiés au laboratoire ERLAP (European Reference Laboratory of Air Pollution) avant la fin du mois d'août.

Le premier mélange gazeux est un mélange gazeux étalon contenant 29 COV à des teneurs de l'ordre de plusieurs ppb, le second mélange gazeux est un air ambiant dans lequel la quantification des 29 mêmes composés a été demandée.

De manière générale, la concentration (C) d'un composé donné est reliée à l'aire de son pic chromatographique (A) par la relation suivante : $C = A/K$ où K est le coefficient de réponse du composé exprimé en unité d'aire par unité de concentration (u.a./ppb en général). Ainsi quantifier un composé n'est autre que de déterminer sa concentration et passe par la détermination de son coefficient de réponse K.

Deux méthodes de détermination des coefficients de réponse de composés hydrocarbonés se pratiquent.

Une première méthode dite « *pratique* » consiste en la détermination des coefficients de réponse « *pratiques* » (K_{pratique}) des composés à partir des teneurs certifiées dans des mélanges gazeux étalons. Cette première méthode considère que les valeurs certifiées par le fournisseur du mélange gazeux étalon sont les valeurs vraies. Dans ce cas, $K_{\text{pratique},i} = C_{\text{certifiée}}/A_i$ en unité d'aire/unité de concentration.

Une deuxième méthode dite « *théorique* » n'est autre que celle mise en œuvre à l'EMD, utilisée dans les AASQA réalisant la mesure automatique des COV précurseurs d'ozone et présentée antérieurement^{1,2,3}. Cette méthode considère que la réponse d'un détecteur FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs de la molécule. La détermination des coefficients de réponse théoriques ($K_{\text{théorique}}$) relatifs à celui d'un seul composé de référence (ex :propane) considère la rétention subambiante et la thermodésorption complètes de l'ensemble des composés.

Le choix a été fait pour l'exploitation des aires des pics chromatographiques obtenues lors de l'analyse des deux mélanges gazeux à quantifier d'utiliser les coefficients de réponse « *pratiques* » et un mélange gazeux étalon fourni et certifié par le NPL pour déterminer ces coefficients de réponse. La composition de ce mélange gazeux est donnée en annexe II.

Il a été demandé d'associer une incertitude aux concentrations de chacun des COV.

Pour mener à bien le calcul d'incertitudes sur la mesure des COV pour chacun des deux mélanges gazeux à analyser, les paramètres suivants ont été pris en compte :

- incertitude associée au mélange de référence

¹ LOCOGE N., GALLOO J.C., GUILLERMO R., Analyse des Composés Organiques Volatils en réseau. Rapprt n°2, Convention ADEME n° 262 0050, novembre 1994

² LOCOGE N., BORBON A. Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV : méthodes d'étalonnage des analyseurs de COV. Rapport d'activités n°3 de l'Ecole des Mines de Douai, Etude n°9, Convention n°29/2001, décembre 2002

³BADOL C., BORBON A., LOCOGE N., LEONARDIS T., GALLOO J.C. An automated monitoring system for VOC precursors in ambient air : development, implementation and data analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 378, pp. 1815-1824, 2004

- incertitude associée à la linéarité de la réponse de l'analyseur
- incertitude associée à la dérive de la réponse à court terme (compte tenu du fait que l'étalonnage de l'analyseur n'est pas réalisé lors de chacune des analyses mais simplement la réponse de l'analyseur est vérifiée)
- incertitude associée à l'effet mémoire ou à la valeur du blanc de l'analyseur
- incertitude associée à la répétabilité de l'analyseur évaluée au niveau de concentration mesuré pour chacun des COV

3 – LES RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus par l'EMD pour le mélange gazeux gravimétrique sont présentés dans le tableau 2 et pour le mélange d'air ambiant dans le tableau 3.

A noter que les concentrations mesurées pour le mélange gravimétrique sont comprises entre 3,6 et 7,9ppb. Les incertitudes qui ont été associées à ces analyses varient entre 2,7% pour l'isopentane et le pentane et 10,9% pour le 1,2,3-triméthylbenzène.

Ces différences entre les incertitudes sensiblement différentes associées à ces différents composés peuvent s'expliquer par des difficultés analytiques. Ainsi les alcanes de volatilité moyenne tels que l'isopentane ou le pentane sont des composés bien séparés chromatographiquement, facile à piéger quantitativement, relativement faciles à thermodésorber et pour lesquels le « blanc analyseur » ne présente aucune pollution résiduelle. A l'opposé, pour les composés les plus lourds tels que les triméthylbenzènes, la thermodésorption est plus difficile et donc l'effet mémoire plus sensible, l'écart à la linéarité plus important et par conséquent les incertitudes globales associées à ces composés sont plus importantes.

Pour le mélange air ambiant, les concentrations mesurées sont comprises entre 0,28ppb pour le 1,2,3-triméthylbenzène (0,35ppb pour le 1-pentène ; 0,46ppb pour l'isoprène) et 4,01ppb pour l'éthane (3,53ppb pour le butane et 2,14 pour le toluène). Les incertitudes qui ont été associées à ces analyses varient entre 5% et 12%. Les mêmes raisons que précédemment peuvent expliquer les différences entre les incertitudes globales évaluées pour les différents composés.

GRAVIMETRIC MIXTURE Analyte	Date -----> Analysis --->					Concentration, ppb (m/m)					Associated expanded uncertainty, ppb (m/m) (2 sigma)				
	02/07/2007	06/07/2007	10/07/2007	30/07/2007	23/08/2007	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	1	2	3	4	5										
ethane	7,01	6,77	6,80	6,76	6,86						0,45	0,45	0,45	0,45	0,45
ethylene (ethene)	6,90	6,65	6,67	6,64	6,74						0,37	0,37	0,37	0,37	0,37
propane	6,60	6,91	6,57	6,57	6,69						0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
propene	6,50	6,98	6,51	6,50	6,69						0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
i-butane (2-methylpropane)	7,24	7,21	7,14	7,00	7,09						0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
butane	7,10	6,69	6,72	6,82	6,98						0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
acetylene (ethyne)	6,48	6,12	6,69	6,42	6,52						0,57	0,57	0,57	0,57	0,57
trans-2-butene	6,98	6,97	6,91	6,77	6,83						0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
1-butene	6,96	6,95	6,96	6,77	6,87						0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
cis-2-butene	7,00	6,99	6,96	6,73	6,82						0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
i-pentane (2-methylbutane)	5,22	5,21	5,18	5,07	5,09						0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
pentane	5,27	5,28	5,26	5,14	5,16						0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
1,3-butadiene	7,05	6,90	6,91	6,94	6,88						0,63	0,63	0,63	0,63	0,63
trans-2-pentene	5,03	5,03	5,01	4,91	4,92						0,23	0,23	0,23	0,23	0,23
1-pentene	5,16	4,98	4,99	5,02	5,24						0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
i-hexane (2-methylpentane)	5,24	5,20	5,20	5,14	5,16						0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
hexane	5,23	5,22	5,19	5,20	5,18						0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
isoprene (2-methyl-1,3-butadiene)	5,31	5,02	5,22	5,13	5,22						0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
heptane	5,20	5,18	5,17	5,18	5,16						0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
benzene	4,27	4,21	4,27	4,17	4,18						0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
2,2,4-trimethylpentane (i-octane)	5,29	5,27	5,24	5,22	5,21						0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
octane	5,36	5,32	5,32	5,31	5,29						0,31	0,31	0,31	0,31	0,31
toluene	3,62	3,59	3,66	3,63	3,61						0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
ethylbenzene	4,06	4,01	4,01	4,05	3,99						0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
m+p-xylene	7,93	7,84	7,85	7,77	7,96						0,71	0,71	0,71	0,71	0,71
o-xylene	3,95	3,92	3,92	4,01	3,99						0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
1,3,5-trimethylbenzene	3,93	3,95	3,90	3,90	3,86						0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
1,2,4-trimethylbenzene	4,19	4,15	4,12	4,08	4,00						0,41	0,41	0,41	0,41	0,41
1,2,3-trimethylbenzene	3,81	3,81	3,77	3,73	3,67						0,41	0,41	0,41	0,41	0,41

Tableau 2 : résultats de l'analyse du mélange gravimétrique référencé D95 4968

Analyte	Date ----->>> Analysis --->>>					Concentration, ppb (m/m)					Associated expanded uncertainty, ppb (m/m) (2 sigma)					
	13/07/2007	19/07/2007	24/07/2007	06/08/2007	20/08/2007	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
ethane	4,05	4,02	3,96	4,02	3,97	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
ethylene (ethene)	1,91	1,85	1,90	1,91	1,82	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
propane	2,16	2,15	2,18	2,18	2,17	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
propene	1,27	1,26	1,22	1,28	1,19	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09
i-butane (2-methylpropane)	1,99	1,98	2,02	1,99	2,01	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
butane	3,54	3,51	3,57	3,49	3,55	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
acetylene (ethyne)	3,19	3,20	3,25	3,29	3,31	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32	0,32
trans-2-butene	0,70	0,70	0,71	0,67	0,69	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
1-butene	1,01	1,01	0,99	1,00	1,01	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
cis-2-butene	0,81	0,81	0,83	0,78	0,79	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
i-pentane (2-methylbutane)	2,39	2,45	2,43	2,42	2,46	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
pentane	1,06	1,06	1,07	1,03	1,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
1,3-butadiene	0,78	0,79	0,77	0,80	0,81	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
trans-2-pentene	1,32	1,32	1,28	1,29	1,31	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
1-pentene	0,33	0,34	0,35	0,36	0,35	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
i-hexane (2-methylpentane)	1,10	1,10	1,02	1,00	1,07	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
hexane	1,07	1,07	1,07	1,06	1,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
isoprene (2-methyl-1,3-butadiene)	0,45	0,46	0,47	0,46	0,45	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
heptane	0,85	0,86	0,85	0,85	0,84	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
benzene	1,60	1,60	1,56	1,57	1,57	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14	0,14
2,2,4-trimethylpentane (i-octane)	0,54	0,54	0,55	0,53	0,53	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
octane	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
toluene	2,10	2,17	2,18	2,13	2,14	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
ethylbenzene	0,80	0,81	0,81	0,79	0,79	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
m+p-xylene	1,71	1,73	1,73	1,73	1,74	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17
o-xylene	0,82	0,83	0,84	0,84	0,86	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07
1,3,5-trimethylbenzene	0,58	0,63	0,59	0,59	0,63	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
1,2,4-trimethylbenzene	0,75	0,77	0,79	0,79	0,76	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
1,2,3-trimethylbenzene	0,29	0,29	0,30	0,26	0,29	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

Tableau 3 : résultats de l'analyse de l'air ambiant référencé D6 1767

4 – COMPARAISON ENTRE LES RESULTATS OBTENUS AVEC L'UTILISATION DES COEFFICIENTS DE REPONSE PRATIQUE ET THEORIQUE

Les méthodes d'étalonnage dites « *pratique* » et « *théorique* » ont été exposées dans le §2.

Il faut rappeler que la méthode dite « *théorique* » est celle mise en œuvre à l'EMD et utilisée dans les AASQA réalisant la mesure automatique des COV précurseurs d'ozone. Ce choix avait été fait lors du développement de la méthode de mesure des COV précurseurs d'ozone pour deux raisons principales:

- nous ne disposions pas à l'époque de la mise en place des analyseurs de COV précurseurs d'ozone dans les AASQA (au cours des années 2001 et 2002) d'un étalon de référence nationale et les mélanges gazeux dont nous disposions étaient de qualité très inégale. A titre d'exemple, il a pu être remarqué sur deux mélanges gazeux étalon provenant du même fournisseur des écarts très significatifs (plus de 30%) pour certains composés tels que l'isoprène ou les triméthylbenzènes. Il est donc apparu préférable de ne pas utiliser la méthode d'étalonnage dite « *pratique* » car elle repose sur le postulat de base qui est que « les valeurs certifiées par le fournisseur du mélange gazeux étalon sont les valeurs vraies ».
- Les analyseurs mis en place dans les AASQA ont été optimisés et la méthode mise en œuvre dans les AASQA a été testée au laboratoire de l'EMD⁴. D'autre part l'ensemble des analyseurs ont subi une réception technique sur site lors de la formation du personnel des AASQA à l'utilisation de ces analyseurs par l'EMD et par conséquent un certain nombre de paramètres de performance ont été testés⁵.

La méthode dite « *théorique* » considère que la réponse d'un détecteur FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs de la molécule. La détermination des coefficients de réponse théoriques ($K_{\text{théorique}}$) relatifs à celui d'un seul composé de référence (ex :propane) considère la rétention subambiante et la thermodésorption complètes de l'ensemble des composés. Afin d'évaluer dans quelle mesure l'utilisation de l'une ou l'autre de ces méthodes influencent l'évaluation des teneurs en COV, les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des deux mélanges gazeux transmis par le NPL ont été traités dans un second temps en utilisant les coefficients de réponse « *théoriques* » ($K_{\text{théorique}}$) avec comme composé de référence le propane. Le coefficient de réponse du composé de référence qui est le propane a été établi à partir d'une bouteille certifiée avec une grande précision (moins de 1%) par Air Liquide sous accréditation COFRAC⁶ à $1,0015 \pm 0,0035$ ppm. Ce mélange gazeux est dilué dans de l'air zéro afin d'obtenir une concentration de l'ordre de 10ppbv. Les débits des gaz de dilution sont mesurés très précisément grâce à l'utilisation de débitmètres DRYCAL permettant d'obtenir une incertitude des rapports de dilution menant aux concentrations appliquées inférieure à $\pm 1\%$.

⁴ LOCOGE N., GALLOO J.C., GUILLERMO R., Analyse des Composés Organiques Volatils en réseau. Rapprt n°2, Convention ADEME n° 262 0050, novembre 1994

⁵ LOCOGE N., GALLOO J.C., LEONARDIS T. Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV : réception technique des analyseurs automatiques de COV et formation à l'utilisation de ces analyseurs. Rapport d'activités de l'Ecole des Mines de Douai, Etude n°10, novembre 2001

⁶ Comité Français d'ACcréditation

De manière générale, des écarts entre les valeurs de concentrations fournies par ces deux méthodes d'étalonnage peuvent relever :

- de valeurs de concentrations certifiées par les fournisseurs du mélange gazeux de référence, se répercutant sur les valeurs des coefficients de réponse K_{pratique} (adsorption sur les parois, instabilité dans le temps),
- du champ d'application limité des coefficients de réponse $K_{\text{théorique}}$ basé sur le nombre d'atomes de carbone effectifs
- d'une rétention incomplète des composés lors de l'étape de préconcentration
- d'une thermodégradation de certains composés lors de la thermodésorption
- d'une thermodésorption incomplète de certains composés conduisant à une sous-estimation de l'aire des pics et par là-même de la concentration établie à partir de l'utilisation des coefficients de réponse théoriques, notamment pour la fraction lourde. Une thermodésorption incomplète des composés ne constitue pas une limite à l'utilisation des coefficients K_{pratique} à condition que le phénomène soit proportionnel aux gammes de teneurs rencontrées.

Pour permettre la comparaison des résultats de manière aisée, le tableau 4 présente pour le mélange gravimétrique les quantifications obtenues pour chacun des 29 composés visés avec l'utilisation des coefficients de réponse « pratiques » avec l'incertitude associée à chacun des composés, ensuite la quantification des ces mêmes composés mais avec l'utilisation des coefficients de réponse « théoriques » et enfin les écarts entre les concentrations quantifiées via l'utilisation de ces deux techniques d'étalonnage. Les composés surlignés en gras permettent de repérer aisément les composés pour lesquels l'incertitude associée à la mesure et détaillée dans le paragraphe 2 ne peut pas permettre d'expliquer les écarts des concentrations quantifiées selon chacune des deux techniques d'étalonnage.

Il apparaît que pour 21 des 29 composés quantifiés, l'utilisation de l'une ou l'autre des techniques d'étalonnage conduit à des résultats cohérents.

Pour le couple acétylène/isobutane, une séparation non parfaite entre ces deux composés peut permettre d'expliquer les écarts en sens opposés observés.

Pour certains composés tels que le 1,3-butadiène et l'isoprène, il apparaît que l'utilisation des coefficients de réponse théoriques entraînent une sous-estimation sensible des concentrations. Une thermodégradation de ces composés lors de la thermodésorption pourrait expliquer la sous-évaluation des teneurs lors de l'utilisation des coefficients de réponse théoriques et pourrait être un élément en faveur de l'utilisation des coefficients de réponse pratiques.

Cependant pour d'autres familles de composés les résultats obtenus semblent particulièrement surprenants. Ainsi dans la famille des butènes, la méthode d'étalonnage dite « théorique » conduit à utiliser les mêmes coefficients de réponse pour les trois butènes. L'utilisation de la méthode « pratique » conduit à utiliser des coefficients spécifiques pour chacun des composés. Il est possible de noter que les deux techniques d'étalonnage conduisent à une très bonne concordance des teneurs quantifiées pour les trans-2-butène et cis-2-butène mais à une différence très significative pour le 1-butène alors que les conditions de séparation pour ces trois composés sont parfaites, de même les conditions de rétention et de thermodésorption

peuvent être considérées comme tout à fait comparables pour ces trois composés de la même famille et de masses moléculaires égales. La même remarque peut être faite pour les composés aromatiques à 8 atomes de carbone (éthylbenzène, para+méta-xylène et ortho-xylène) pour lesquels l'utilisation des deux techniques d'étalonnage conduit à une très bonne concordance des teneurs quantifiées pour les xylènes mais à une différence significative pour l'éthylbenzène. Une autre famille concernée par cette même remarque est la famille des alcanes en C₈ (isooctane et octane).

Composé	CONCENTRATION MOYENNE à partir de 5 analyse indépendantes	incertitude associée à la mesure	CONCENTRATION MOYENNE à partir de 5 analyse indépendantes	écart entre concentration évaluée via utilisation "K _{pratiques} " et "K _{théoriques} "
	AVEC "K _{pratiques} " ppb		avec "K _{théoriques} " ppb	
éthane	6,39 < 6,84 < 7,29	6,6%	6,79	-0,8%
éthylène	6,35 < 6,72 < 7,09	5,5%	7,34	9,3%
PROPANE	6,33 < 6,67 < 7,01	5,1%	6,90	3,5%
propène	6,28 < 6,63 < 6,98	5,3%	7,03	6,0%
isobutane	6,93 < 7,14 < 7,35	2,9%	7,29	2,1%
butane	6,56 < 6,86 < 7,16	4,4%	7,91	15,4%
acétylène	5,88 < 6,45 < 7,02	8,8%	5,26	-18,5%
trans-2-butène	6,69 < 6,89 < 7,09	2,9%	6,89	0,0%
1-butène	6,65 < 6,90 < 7,15	3,6%	7,46	8,1%
cis-2-butène	6,67 < 6,90 < 7,13	3,3%	6,94	0,6%
isopentane	5,02 < 5,16 < 5,44	2,7%	5,22	1,3%
pentane	5,08 < 5,22 < 5,36	2,7%	5,36	2,6%
1,3-butadiène	6,31 < 6,94 < 7,57	9,1%	5,63	-18,9%
trans-2-pentène	4,75 < 4,98 < 5,21	4,6%	5,13	3,1%
1-pentène	4,80 < 5,08 < 5,36	5,5%	4,79	-5,6%
2-méthylpentane	4,94 < 5,19 < 5,44	4,8%	5,46	5,1%
hexane	4,95 < 5,20 < 5,45	4,8%	5,43	4,3%
isoprène	4,83 < 5,18 < 5,53	6,8%	4,75	-8,2%
heptane	4,78 < 5,18 < 5,26	4,6%	5,34	3,2%
benzène	3,94 < 4,22 < 4,50	6,6%	4,26	0,9%
isooctane	5,08 < 5,25 < 5,42	3,2%	5,58	6,3%
n-octane	5,01 < 5,32 < 5,63	5,8%	5,34	0,5%
toluène	3,30 < 3,62 < 3,94	8,8%	3,38	-6,6%
éthylbenzène	3,72 < 4,02 < 4,32	7,5%	3,57	-11,2%
méta+ para xylène	7,16 < 7,87 < 8,58	9,0%	7,54	-4,2%
ortho xylène	3,61 < 3,96 < 4,31	8,8%	3,76	-5,0%
1,3,5 triméthyl benzène	3,55 < 3,91 < 4,27	9,2%	3,73	-4,5%
1,2,4 triméthyl benzène	3,70 < 4,11 < 4,52	10,0%	3,77	-8,2%
1,2,3 triméthyl benzène	3,35 < 3,76 < 4,17	10,9%	3,51	-6,5%

Tableau 4 : Comparaison des teneurs quantifiées pour les 29 COV visés avec utilisation des K_{pratiques} et K_{théoriques} lors l'analyse du mélange gravimétrique référencé D95 4968

5 – CONCLUSION

Les résultats ont été communiqués à ERLAP au début du mois de septembre et les deux cylindres contenant les mélanges gazeux à analyser ont été réexpédiés au NPL afin que ce dernier puisse conduire une analyse au retour des échantillons de manière à s'assurer de la stabilité de l'ensemble des COV dans les cylindres.

Un rapport préliminaire n'intégrant pas les analyses réalisées par le NPL au retour des cylindres a été communiqué aux participants de l'exercice d'intercomparaison COV au cours du mois de février 2008. Les résultats encore provisoires sont en cours de discussion et seront officiellement communiqués dans le courant de l'année 2008.

ANNEXES

ANNEXE I

DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE

THEME GENERAL : METROLOGIE DU BENZENE ET DES COV PRECURSEURS

Etude n° 15 : Mesure des composés organiques volatils précurseurs d'ozone

Responsable de l'étude : EMD

Objectif

Participation à un exercice d'intercomparaison européen portant sur la mesure des COV précurseurs d'ozone

Contexte et travaux antérieurs

- Mise au point et tests sur le terrain de la mesure des COV précurseurs d'ozone tels que spécifiés en annexe VI de la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant
- Dans le cadre du programme ADEME de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés dans quelques réseaux de surveillance de la qualité de l'air. L'EMD a mis son expérience au service de la formation et de l'assistance du personnel des réseaux.

Travaux proposés pour 2007

Participation à un exercice d'intercomparaison portant sur la mesure de COV précurseurs d'ozone dans le cadre de Euromet qui regroupe l'ensemble des laboratoires de référence nationaux de métrologie.

Cet exercice consistera en l'analyse dans les laboratoires de chacun des participants de mélange gazeux comprenant une trentaine de COV de C₂ à C₉. Il permettra de valider la technique d'étalonnage utilisé actuellement en France à partir de bouteilles étalon commerciales et de l'utilisation de coefficients théoriques.

Renseignements synthétiques – étude 15

Titre de l'étude		Mesure des COV	
Personne responsable de l'étude		N. LOCOGE	
Travaux	annuels		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD : 150	INERIS : 0	LNE : 0
Heures de technicien	EMD : 100	INERIS : 0	LNE : 0
Document de sortie attendu	rapport		
Lien avec le tableau de suivi CPT	2) La métrologie		
Lien avec un groupe de travail	non		
Matériel acquis pour l'étude			

ANNEXE II

**CERTIFICAT D'ETALONNAGE
DU MELANGE GAZEUX DE REFERENCE**

NATIONAL PHYSICAL LABORATORY
Teddington Middlesex UK TW11 0LW Switchboard 020 8977 3222



Certificate of Calibration

PRIMARY REFERENCE GAS MIXTURE

Cylinder Number: D6 1682

CUSTOMER: ECOLE DES MINES DE DOUAI

ADDRESS: Département Chimie Environnement, 59508 Douai Cedex, FRANCE

CALIBRATION DATE: 27th September 2006

DESCRIPTION: 30 hydrocarbon species (ozone precursors) in nitrogen

AMOUNT FRACTIONS:

Species	Amount Fraction (nmol/mol)	Species	Amount Fraction (nmol/mol)
Ethane	4.54 ± 0.09	2-Methyl Pentane	4.37 ± 0.09
Ethene	4.50 ± 0.09	n-Hexane	4.38 ± 0.09
Propane	4.49 ± 0.09	Isoprene	4.38 ± 0.09
Propene	4.43 ± 0.09	n-Heptane	4.32 ± 0.09
iso-Butane	4.51 ± 0.09	Benzene	4.42 ± 0.09
n-Butane	4.38 ± 0.09	2,2,4-tri Methyl Pentane	4.41 ± 0.09
Acetylene	4.49 ± 0.09	n-Octane	4.37 ± 0.09
trans-2-Butene	4.38 ± 0.09	Toluene	4.37 ± 0.09
1-Butene	4.31 ± 0.09	Ethyl-Benzene	4.51 ± 0.09
cis-2-Butene	4.32 ± 0.09	m-Xylene	4.46 ± 0.09
2-Methyl Butane	4.37 ± 0.09	p-Xylene	4.46 ± 0.09
n-Pentane	4.43 ± 0.09	o-Xylene	4.43 ± 0.09
1,3-Butadiene	4.43 ± 0.09	1,3,5-tri Methyl Benzene	4.33 ± 0.09
trans-2-Pentene	4.22 ± 0.08	1,2,4-tri Methyl Benzene	4.54 ± 0.09
1-Pentene	4.30 ± 0.09	1,2,3-tri Methyl Benzene	4.14 ± 0.08

The reported uncertainties of the results are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence of approximately 95%

METHODS: Preparation: gravimetry Analysis: gas chromatography (FID)

EXPIRY: Certificate valid for 2 years from the date of issue

PRESSURE: Fill pressure: 100 bar; minimum utilisation pressure: 10 bar

STORAGE: No special requirements

OUTLET: DIN477 No.1 valve

TRACEABILITY: The values on this certificate are traceable to NPL Primary Standards

Reference: E06070116

Date of issue: 29th September 2006

Signed:  (Authorised Signatory)

Name: Dr M J T Milton (for Managing Director)

Checked by: 

Page 1 of 1

This certificate provides traceability of measurement to recognised national standards, and to the units of measurement realised at the NPL or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, unless permission for the publication of an approved extract has been obtained in writing from the Managing Director. It does not of itself impute to the subject of calibration any attributes beyond those shown by the data contained herein.