

Note technique

ETUDE DE FAISABILITE DU SYSTEME DE DOPAGE « PIEUVRE » POUR LA GENERATION DE BENZENE DANS LA CADRE D'UNE COMPARAISON INTERLABORATOIRE

Barbara FABBRI, Laura CREVE, Stéphane VERLHAC
(LCSQA/INERIS)

1. CONTEXTE

Pour la réalisation de l'exercice de comparaison interlaboratoires prévu en 2015 pour les AASQA utilisatrices de préleveurs actifs de benzène, il sera mis en œuvre un système de génération d'air ambiant dopé en benzène. Ce système est utilisé lors des comparaisons moyens mobiles organisées par le LCSQA/INERIS¹ depuis plusieurs années et permet la génération d'une matrice réelle comportant des interférents potentiels tout en contrôlant les niveaux de concentrations du ou des polluants considérés. Ce système est constitué de 24 piquages permettant le prélèvement simultané de 24 participants.

En 2014, un système de prélèvement actif de benzène multitubes (16 tubes simultanément) a été développé et évalué indépendamment puis a été utilisé pour évaluer l'homogénéité de 16 des 24 piquages du système de dopage.

¹<http://www.lcsqa.org/rapport/2013/ineris/intercomparaisons-stations-mesures-intercomparaison-moyens-mobiles-nationaux-bes>

2. SYSTEMES DE PRELEVEMENTS ET DE DOPAGE

La Figure 1 présente sur la partie supérieure le système de prélèvement multitubes permettant le prélèvement simultané de 16 tubes actifs à des débits régulés et contrôlés. En partie inférieure est présenté le système de dopage et ses 24 piquages. Seuls 16 piquages ont été connectés et évalués avec le système de prélèvement.

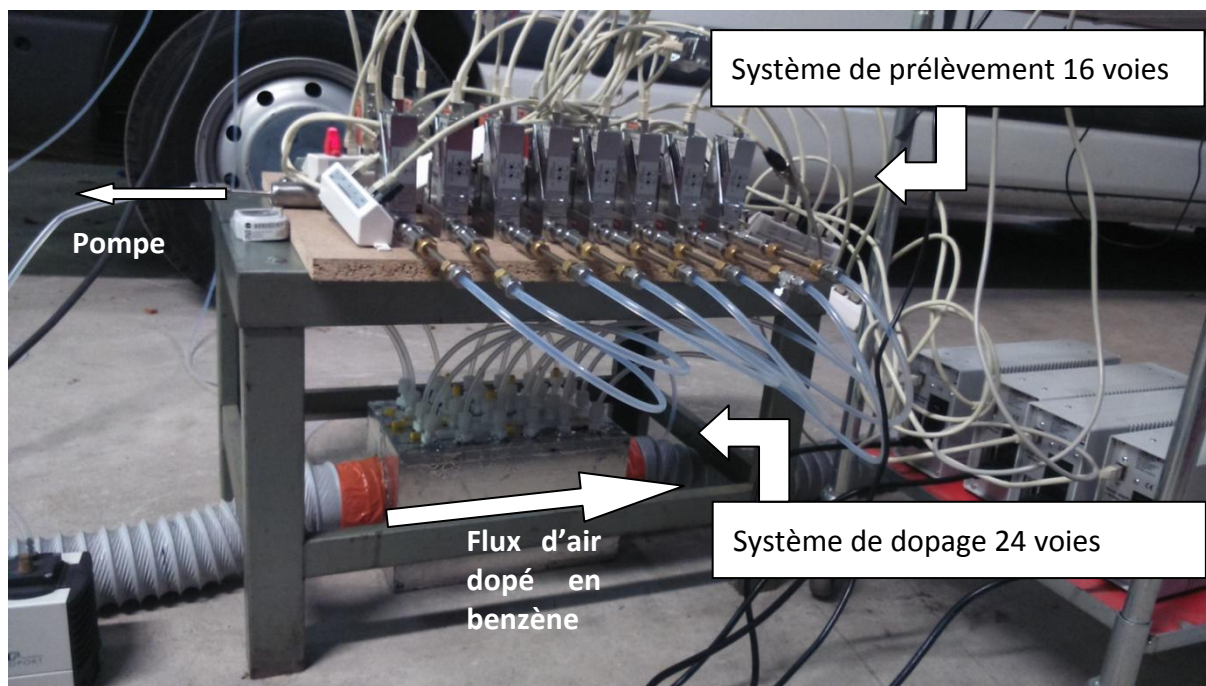


Figure 1: Systèmes de prélèvement et de dopage

3. PRESENTATION DES ESSAIS

3.1 Evaluation du système de prélèvement 16 voies

Afin de valider l'homogénéité du système de prélèvement, les 16 voies ont été connectées simultanément à un réseau d'air zéro dopé à environ $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène. 16 tubes ont ainsi été prélevés durant 7 jours (du 30/10 au 6/11/2014) à un débit régulé de 10ml/min. Les débits ont été vérifiés avant et après prélèvement au moyen d'un débitmètre dit de référence raccordé au système international, aucune dérive de débit n'a été constatée. Les tubes ont tous été analysés conformément aux prescriptions de la norme NF EN 14662-1 lors de la même séquence d'analyse.

3.2 Evaluation du système de dopage

Pour évaluer l'homogénéité du système de dopage, 16 prélèvements de tubes actifs CPX ont été réalisés simultanément au moyen du système de prélèvement présenté en 3.1 sur 16 des 24 piquages disponibles. Les piquages évalués sont présentés sur la Figure 2.

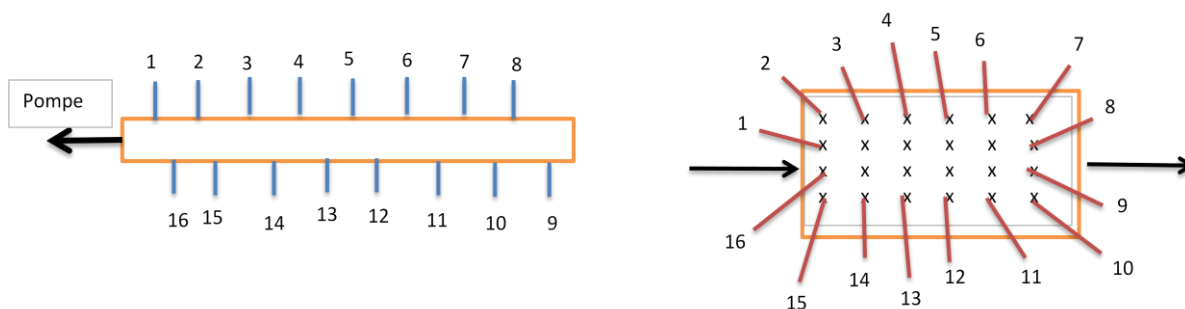


Figure 2: Correspondance entre les voies du système de prélèvement (à gauche) et les piquages du système de dopage (à droite)

Les 16 prélèvements ont été effectués durant 7 jours (du 28/11 au 5/12/2014) à un débit régulé de 10ml/min. Les débits ont été vérifiés avant et après prélèvement au moyen d'un débitmètre dit de référence raccordé au système international, aucune dérive de débit n'a été constatée. Les tubes ont tous été analysés conformément aux prescriptions de la norme NF EN 14662-1 lors de la même séquence d'analyse.

4. CALCUL STATISTIQUE APPLIQUE POUR LES EVALUATIONS

L'homogénéité des systèmes a été réalisée en s'appuyant sur les critères d'évaluation de l'annexe B de la norme NF ISO 13528 : Méthodes statistiques utilisées dans les essais d'aptitude par comparaisons interlaboratoires.

L'homogénéité est considérée valide si : $\frac{Sx}{\sigma} \leq 0,3$ avec :

Sx : écart-type de la moyenne

σ : descripteur de variabilité de la population fixée arbitrairement à 30% de la moyenne des concentrations mesurées.

Le facteur 0,3 est justifié par le fait que quand ce critère est satisfait, l'écart-type inter échantillons ne contribue pas à plus de 10 % de l'écart-type pour l'essai d'aptitude. L'écart-type pour l'essai d'aptitude est utilisé usuellement pour le calcul des scores Z qui permettent l'évaluation des performances des laboratoires participant à une comparaison interlaboratoire.

La formule appliquée lors des essais est celle citée dans la norme NF ISO 13528:

$$S_x = \sqrt{\sum (x_i - X)^2 / (g - 1)}$$

avec :

x_i = les valeurs de détermination,

X = moyenne des g x_i ,

g = nombre d'échantillons soumis à une vérification de l'homogénéité

5. RESULTATS DES ESSAIS D'ÉVALUATION

Le Tableau 1 présente les résultats obtenus lors de l'évaluation du système de dopage et du système de prélèvement en appliquant le calcul statistique détaillé au paragraphe 4.

Lors de l'évaluation du système de prélèvement une fuite sur un tube occasionné par un mauvais serrage n'a pas permis d'obtenir de mesure sur la voie 11. Pour l'évaluation du système de dopage, un problème analytique a également occasionné l'absence de mesure sur les piquages 3 et 4.

Tableau 1 : Résultats des essais d'évaluation

N° voie	Système de prélèvement ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	N° piquage	Système de dopage ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
1	5,4	1	3,8
2	5,5	2	4,3
3	5,5	3	-
4	5,3	4	-
5	5,4	5	4,3
6	5,3	6	3,9
7	5,8	7	4,5
8	5,3	8	4,9
9	5,3	9	5,1
10	5,5	10	3,6
11	-	11	4,0
12	5,2	12	4,4
13	5,3	13	4,4
14	5,3	14	3,6
15	5,3	15	5,1
16	5,3	16	4,1
x	5,4	x	4,3
Sx	0,1	Sx	0,5
$\sigma =$	1,6	$\sigma =$	1,3
Sx/ $\sigma =$	0,083	Sx/ $\sigma =$	0,388
dispersion	2%	dispersion	12%

Pour rappel, l'homogénéité est considérée valide si : $Sx / \sigma \leq 0,3$.

Le système de prélèvement présente un ratio Sx/σ égale à 0,083 et confirme donc la très bonne homogénéité des mesures de benzène réalisée avec ce système.

La validité technique de ce système pour la réalisation de prélèvements simultanés pour l'organisation de comparaison interlaboratoires est donc approuvée.

Le système de dopage présente quant à lui un ratio S_x/σ égale à 0,388 et ne respecte donc pas les prescriptions de la norme NF ISO 13528. Pour un premier test de validation qui reprend à l'identique le dispositif de dopage développé pour les gaz classiques, la dispersion de 12% reste tout de même encourageante sous réserve de développements techniques spécifique à la génération de COV, notamment la passivation des lignes, l'augmentation du brassage d'air et de la distance d'homogénéisation. Ainsi, il convient de souligner que l'incertitude de mesure (25%) permet à chacune des mesures de recouvrir la valeur moyenne de la population (Figure 2).

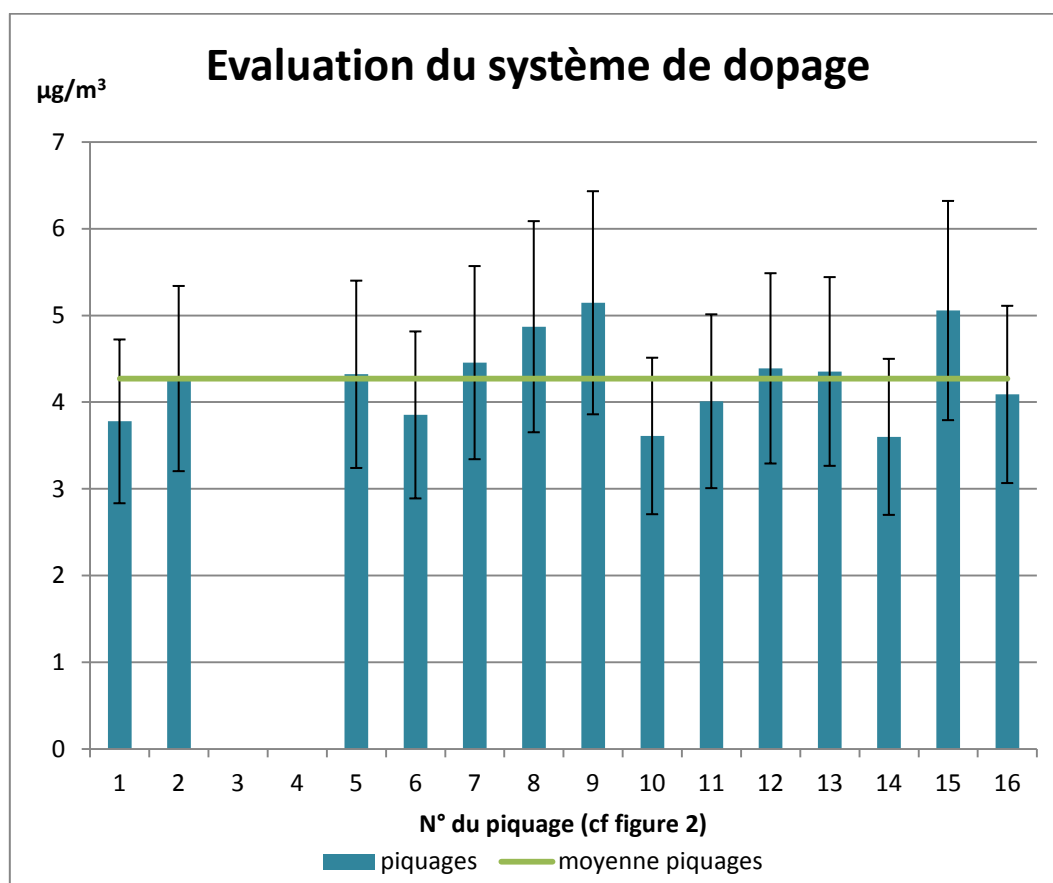


Figure 3 : Résultats des mesures réalisées sur chacune des voies du système de dopage et de leurs incertitudes.

En l'état, conformément aux prescriptions de la norme NF ISO 13528, l'utilisation de ce système de dopage pour la génération de matériaux COV dans le cadre d'une comparaison interlaboratoires implique l'intégration de l'inhomogénéité du système (S_x) à l'écart-type calculé pour l'évaluation de l'aptitude.

Des essais complémentaires seront réalisés en 2015 pour évaluation les modifications techniques apportées au système de génération.