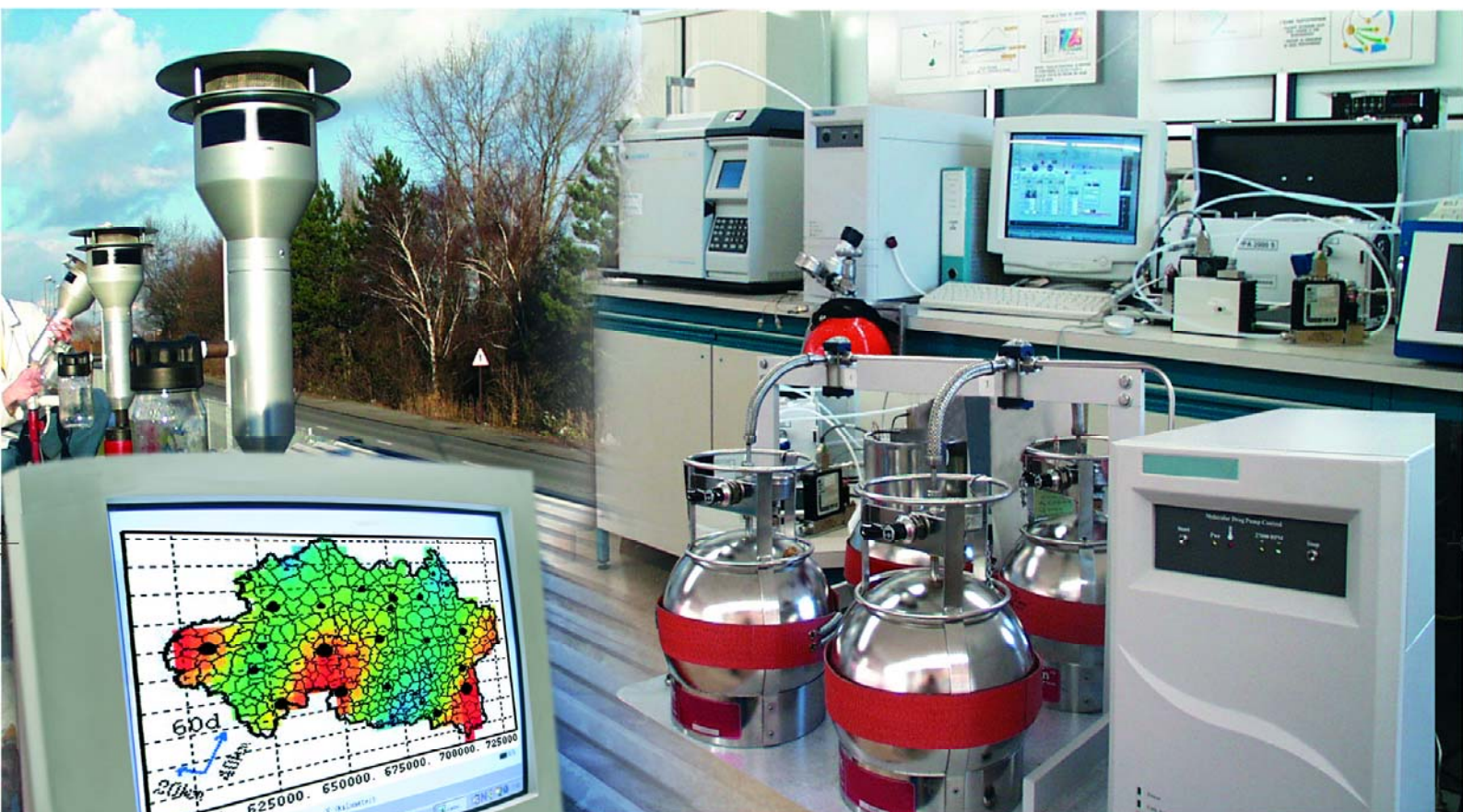




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Etude n°6 - Mesure des COV

Mesure par échantillonnage séquentiel

Novembre 2004
Convention : 04000087

Isabelle ZDANEVITCH - Yoann FAGAULT



Mesure des COV

Mesure par échantillonnage séquentiel

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

Convention 04000087

Financée par la Direction de la Prévention des Pollutions et des
Risques (DPPR)

Etude n°6

NOVEMBRE 2004

**PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE : I. ZDANEVITCH,
Y. FAGAULT, D. GUILLARD, N. FRANCOIS, A. FREZIER**

Ce document comporte 49 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction		Vérification	Approbation
NOM	Isabelle ZDANEVITCH	Yoann FAGAULT	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur Unité Qualité de l'Air	Ingénieur Unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
Visa				

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. INTRODUCTION	7
3. ANALYSE DES COV PAR PRÉLÈVEMENT ACTIF MULTI-ADSORBANT. SUPPRESSION DE L’HUMIDITÉ	7
3.1 Contexte	7
3.2 Etude documentaire sur l’influence de l’humidité	8
3.3 Mise en œuvre des essais	9
3.4 Résultats	12
4. PARTICIPATION A L’INTERCOMPARAISON DE MESURE DES COV PRECURSEURS D’OZONE PRELEVES EN CANISTERS	20
4.1 Première circulation : octobre-novembre 2003	20
4.2 Deuxième circulation : janvier-février 2004	22
5. INTERCOMPARAISON DE TUBES PASSIFS BTX SUR SITE (DEUXIÈME CAMPAGNE)	27
5.1 Rappel : résultats de 2003 en benzène	28
5.2 Résultats des expositions de 7 jours en 2004 : Dunkerque + Douai	30
5.3 Comparaison entre les expositions de 7 et 14 jours	37
6. INTERFERENCE DUE À UNE FORTE CONCENTRATION DE TOLUÈNE. ESSAIS DE TUBES AXIAUX EN CHAMBRE D’EXPOSITION	40
7. ESSAIS SUR LA CHAMBRE D’EXPOSITION : COMPARAISON DE TUBES ACTIFS ET PASSIFS POUR LA MESURE DES BTEX	43
7.1 Contexte :	43
7.2 Description des essais	44
8. CONCLUSION	47
9. RÉFÉRENCES	49

1. RESUME

Le présent rapport couvre l'ensemble des travaux effectués par l'INERIS sur la mesure des COV, à savoir :

- L'utilisation du turbomatrix pour la mesure des précurseurs de l'ozone prélevés sur tubes actifs multi-adsorbant. Les travaux ont notamment consisté à tester différentes méthodes pour éliminer l'humidité,
- Participation à l'intercomparaison de la mesure des COV précurseurs d'ozone prélevés en canisters, sur Turbomatrix Perkin Elmer, organisée par l'Ecole des Mines de Douai,
- Poursuite de la comparaison sur le terrain de différents types de tubes passifs pour la mesure des BTEX, avec utilisation d'un Turbomatrix Perkin Elmer en mode on-line continu comme référence. Ces travaux sont également menés en collaboration avec l'EMD, qui met en œuvre des tubes passifs radiaux Radiello, l'INERIS utilisant pour sa part des tubes axiaux,
- Etude en chambre d'exposition de l'interférence du toluène à forte concentration sur le piégeage du benzène sur tubes passifs axiaux BTEX,
- Démarrage des essais comparatifs entre prélèvements passif et actif du benzène pour la mise en œuvre de la Directive Benzène.

Analyse de COV par prélèvement actif multi-adsorbant en milieu humidifié :

Différents travaux ont montré que l'humidité perturbe le prélèvement et l'analyse des COV légers à moins de 6 atomes de carbone. Dans ce contexte, pour faire suite à l'étude de récupération des COV piégés en mode actif sur des tubes « secs », nous avons entrepris des tests en humidifiant le mélange. Ces essais visent ainsi à étudier différentes possibilités permettant l'analyse des COV légers prélevés sur tubes en milieu fortement humide.

Il est ressorti de cette étude et malgré les difficultés expérimentales rencontrées, notamment la perte des composés lourds sur la ligne de transfert du dispositif de génération des gaz, que le prélèvement en milieu très humide ne permet pas de récupérer quantitativement les composés les plus légers, parce que ceux-ci sont mal piégés sur l'adsorbant ou bien sur le piège du préconcentrateur. L'adsorbant Carbosieve SIII utilisé pour récupérer les composés légers que ce soit dans les tubes multi-zones ou bien dans le piège est beaucoup plus hydrophile que les Carbotrap, Carbopack utilisés pour les composés à partir de 6 atomes de carbone. La quantité d'eau piégée occupe donc une fraction non négligeable des sites d'adsorption, diminuant d'autant la capacité de prélèvement. Le piégeage des COV légers sur le tube ou bien sur le trap ne se fait donc pas dans de bonnes conditions en présence d'humidité élevée.

En revanche, pour ce type de prélèvement, la mise en œuvre d'une membrane Nafion adaptée, en respectant les conditions d'utilisation, permet de faire une détermination des COV à partir du propane, d'aussi bonne qualité qu'en mode on-line. Cependant on peut se poser la question de la mesure des C2, qui ne sont pas piégés sur les tubes, dont les concentrations sont souvent importantes, et qui jouent donc un rôle certain dans les mécanismes de formation de l'ozone.

Ces travaux montrent que la mesure des précurseurs de l’ozone à partir de **3** atomes de carbone est possible sur tubes d’adsorbants multi-zones, moyennant un certain nombre de précautions.

Mesure des COV précurseurs d’ozone prélevés en canisters :

L’INERIS a participé à la deuxième campagne d’intercomparaison des précurseurs d’ozone prélevés en canisters organisée par l’EMD. Cette campagne s’est déroulée en deux temps à la fin 2003 et début 2004. Un premier envoi, comportait deux canisters, l’un pressurisé avec de l’air zéro, l’autre rempli avec un mélange étalon à basse concentration (inférieurs à 10 ppbv). Un deuxième envoi, a comporté lui aussi deux canisters, mais cette fois pressurisés avec de l’air ambiant, avec des niveaux de concentrations différents, de façon à valider les analyses sur un air de type urbain comme sur un air peu pollué.

Les essais réalisés cette année ont montré que l’analyse des précurseurs d’ozone par canisters ne pose pas de réel problème à l’exception de quelques composés (par exemple l’acétylène). Les résultats obtenus par l’INERIS et l’EMD sont assez concordants. Les écarts sont plus importants à faibles concentrations mais restent acceptables pour les composés légers jusqu’au benzène (de l’ordre de 30 à 40% pour des concentrations proches de 0.1 ppbv). Des écarts plus importants ont été notés pour des concentrations inférieures car les concentrations sont proches des seuils de quantification. En ce qui concerne les composés plus lourds, il a été constaté que les concentrations de l’INERIS sont surestimées. Un effet mémoire pour les composés les plus lourds est, en partie, l’explication de cette surestimation.

Intercomparaison de tubes passifs BTX sur site (Deuxième campagne)

En 2003, l’EMD et l’INERIS ont mis en parallèle, sur deux stations de mesure (Dunkerque et Marseille) équipés d’un analyseur Turbomatrix Perkin Elmer fonctionnant en mode on-line, deux types de tubes passifs. Des tubes Radiello gérés par l’EMD et des tubes axiaux RPE de fabrication INERIS pour notre part.

Cette intercomparaison montrait qu’en utilisant la vitesse de prélèvement déterminée en chambre d’exposition (de 0.40 ml/min) pour des concentrations de 5 µg/m³, on surestimait de l’ordre de 50%, les concentrations de benzène dès lors que celles-ci étaient inférieures à 2 µg/m³.

Il a été décidé d’un commun accord entre l’EMD et l’INERIS de poursuivre des essais, notamment par une campagne d’hiver, en 2004. Par commodité, les expositions ont été poursuivies sur le site de Dunkerque. Cependant, un vandalisme élevé cet hiver, suivi de problèmes sur l’analyseur Perkin Elmer, n’a pas permis de poursuivre la campagne hiver comme prévu. L’EMD a donc ramené l’analyseur Perkin Elmer dans ses locaux, à Douai, et la campagne s’est poursuivie de mai à juillet 2004, donc plutôt en conditions estivales. Compte-tenu des faibles concentrations en benzène attendues, nous avons changé notre traitement et utilisé la vitesse de prélèvement théorique calculée à partir du coefficient de diffusion du benzène dans l’air (LUGG, 1968), à la place de celle déterminée en chambre d’exposition. Cette valeur est de 0,50 ml/min.

Il est ressorti de ces essais pour des prélèvements sur 7 jours que :

- Les écarts entre les concentrations fournies par le Perkin Elmer et les tubes passifs pour l'ensemble des données et pour tous les composés se situent dans une fourchette de 30% et cela alors que l'on travaille sur des concentrations très basses, comprises entre 0,5 et 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Il est à noter que nous sommes dans les préconisations de la directive « benzène », qui demande une précision de 30 % autour de la valeur limite de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Des écarts plus importants et une surestimation par les tubes passifs ont été notés pour le benzène à très basses concentrations (de 0,5 à 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit 0,16 à 0,31 ppbv). Pour ces concentrations, la valeur des blancs représente une quantité non négligeable or nous ne retirons pas la valeur des blancs des résultats de l'analyse.
- Les écarts entre le Perkin-elmer et les tubes pour le benzène sont plus faibles en 2004 par rapport en 2003, ce qui conforte l'intérêt de l'utilisation de la vitesse de **prélèvement théorique** pour les faibles concentrations en benzène **inférieures à 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$** .
- La moyenne des différences en toluène est également plus faible qu'en 2003 : les mesures données par les tubes sont beaucoup plus cohérentes avec les données du Perkin en 2004, pour des concentrations similaires. Les mesures des autres composés montrent des tendances similaires, pour des concentrations semblables, entre 2003 et 2004.

Pour des prélèvements de benzène de **2 semaines** par tubes passifs, la vitesse de prélèvement **expérimentale** doit être utilisée.

interférence du toluène à forte concentration sur le piégeage du benzène sur tubes passifs axiaux BTEX

Si on considère les adsorbants classiques pour le prélèvement des BTEX à l'air ambiant (les carbones graphités de type Carbopack, Carbotrap), on sait que les molécules de benzène adsorbées peuvent être déplacées par les composés ayant une meilleure affinité, donc une énergie de liaison plus grande, avec l'adsorbant, et ce d'autant plus que ces composés se trouvent en forte concentration. C'est ce que nous avons voulu étudier en chambre d'exposition en ajoutant une forte concentration de toluène.

Les essais réalisés bien que partiels, ont permis de montrer que la présence de toluène en concentrations sensiblement plus élevées que la normale n'influe pas notablement sur les vitesses de prélèvement des tubes axiaux PE, qu'il s'agisse du benzène ou du toluène lui-même.

Comparaison de tubes actifs et passifs pour la mesure de BTEX

La Directive-fille Européenne sur le Benzène prévoit que la mesure de la moyenne annuelle (avec une valeur limite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à atteindre en 2010) doit être effectuée par « prélèvement par pompage suivi d'une analyse par chromatographie ». Le jeu de normes européennes qui devraient être bientôt publiées, les prEN parties 1 à 5, couvrent différentes méthodes de prélèvement : tubes actifs, tubes passifs et analyseurs en continu.

Des essais consistant à comparer trois méthodes préconisées au niveau du CEN pour la mesure du benzène (passif par désorption thermique, actif par désorption thermique et analyseur en continu) ont débuté à la fin de l'année 2004. Les résultats de ces essais seront donnés début 2005 dans un rapport complémentaire.

2. INTRODUCTION

Le présent rapport couvre l'ensemble des travaux effectués par l'INERIS en 2004 sur la mesure des COV, à savoir :

- L'utilisation du turbomatrix pour la mesure des précurseurs de l'ozone prélevés sur tubes actifs multi-adsorbant. Les travaux ont notamment consisté à tester différentes méthodes pour éliminer l'humidité,
- La participation à l'intercomparaison de la mesure des COV précurseurs d'ozone prélevés en canisters, sur Turbomatrix Perkin Elmer, organisée par l'Ecole des Mines de Douai,
- La poursuite de la comparaison sur de terrain de différents types de tubes passifs pour la mesure des BTEX, avec utilisation d'un Turbomatrix Perkin Elmer en mode on-line continu comme référence. Ces travaux sont également menés en collaboration avec l'EMD, qui met en œuvre des tubes passifs radiaux Radiello, l'INERIS utilisant pour sa part des tubes axiaux,
- L'étude en chambre d'exposition de l'interférence du toluène à forte concentration sur le piégeage du benzène sur tubes passifs axiaux BTEX,
- Le démarrage des essais comparatifs entre la mesure du benzène par prélèvements passif, actif et analyseur en continu pour la mise en œuvre de la Directive.

Ces travaux sont menés en collaboration avec l'Ecole des Mines de Douai (N. Locoge, H. Plaisance), avec le National Physical Laboratory en Grande-Bretagne (Dr Nicholas Martin), l'ASPA et les AASQA du Grand Est, et la société Tera Environnement.

3. ANALYSE DES COV PAR PRELEVEMENT ACTIF MULTI-ADSORBANT. SUPPRESSION DE L'HUMIDITE

3.1 CONTEXTE

Pour les études précédentes, l'INERIS avait effectué des tests sur des tubes dopés par circulation d'un volume connu d'un mélange de 34 COV incluant les précurseurs d'ozone. Ces essais ont tous été effectués en milieu sec, ou tout au moins sans ajout d'humidité. Ils avaient pour but de quantifier la récupération des COV du mélange, par comparaison avec le mode « on-line » précédemment étudié et validé par l'EMD.

La présence d'eau sur des tubes contenant des adsorbants perturbe la quantification. Différents travaux ont déjà été effectués sur ce sujet : voir le paragraphe 3.2.

Dans ce contexte, pour faire suite à l'étude de récupération des COV piégés en mode actif sur des tubes « secs », nous avons entrepris des tests en humidifiant le mélange afin de d'examiner le comportement du prélèvement, et en particulier le taux de récupération par rapport au mélange sec. Ces essais visent ainsi à étudier différentes possibilités d'éliminer l'humidité des prélèvements sur tubes, principalement pour le prélèvements de COV légers : moins de 6 atomes de carbone.

3.2 ÉTUDE DOCUMENTAIRE SUR L'INFLUENCE DE L'HUMIDITE

En ce qui concerne les prélèvements sur tubes d'adsorbant, l'humidité est indésirable :

- 1) la vapeur d'eau peut s'adsorber en grandes quantités, en particulier sur les adsorbants à surface spécifique élevée, qui sont utilisés pour les composés légers (tamis moléculaires de carbone comme le Carbosieve SIII, le Carboxen ou le Carbosphere/Spherocarb). Ceci a pour effet de limiter la surface accessible pour l'adsorption des COV, et donc de diminuer le volume de rupture ;
- 2) le chauffage du tube lors de la primo-désorption libère la vapeur d'eau qui est alors transférée sur le piège de préconcentration, puis dans la ligne de transfert et enfin dans le système analytique (colonne, détecteur). La présence de fortes quantités de vapeur d'eau dans le système peut provoquer différents problèmes : la formation de bouchons de glace sur le piège froid, le déplacement des lits d'adsorbants du piège, le perçage du piège pour les composés les plus légers, une interférence sur la colonne chromatographique, enfin l'extinction de la flamme (détecteur à ionisation de flamme) ou un déplacement de la ligne de base, voire une saturation de la source lorsque que le détecteur est un spectromètre de masse.

Différents modes opératoires peuvent être mis en œuvre pour résoudre le problème de l'humidité lors des prélèvements sur tubes (US EPA TO 17, Note 26 MARKES ...) :

- 1) limiter le volume de prélèvement permet de limiter la quantité d'eau qui sera introduit dans le thermodésorbeur puis dans le GC. Par exemple, un prélèvement d'un à deux litres d'air dans des conditions raisonnables de température et d'humidité (moins de 25 °C, 60 % HR), même sur des adsorbants assez hydrophiles, ne pose pas de problème. En revanche, on limite également la quantité de COV piégés, donc la sensibilité analytique, ce qui peut être rédhibitoire dans les milieux peu pollués (air rural ou péri-urbain...). Le recours à un split plus important, au niveau de la désorption du tube et/ou du piège, est également cité, mais là encore cette procédure se fait au détriment de la sensibilité analytique.
- 2) on ne rencontre généralement pas ce problème pour les prélèvements de composés à 6 atomes de carbone ou plus, qui sont prélevés sur des adsorbants hydrophobes, comme les carbones graphitisés (Carbotrap, Carbopack, Carbograph...). Ce point est important par exemple pour le prélèvement du benzène et d'hydrocarbures plus lourds sur des tubes actifs ou passifs ne comportant qu'un lit d'adsorbant hydrophobe.
- 3) on peut utiliser un système desséchant lors du prélèvement : adsorbant en granulés, membrane Nafion. L'adsorbant peut retenir certains COV, c'est pourquoi l'utilisation d'une membrane Nafion est a priori préférable. Cependant, cette mise en œuvre nécessite l'utilisation d'un courant d'air sec assez important, à contre-courant du prélèvement, ce qui alourdit le système, et de plus il convient également de vérifier que l'on ne perd pas de COV lors de l'échange. Nous nous sommes donc proposés de vérifier ce point.

- 4) On peut également mettre en œuvre une purge sèche à l'hélium, avant la thermodésorption du tube. Ce balayage s'effectue dans le même sens que le prélèvement. Plusieurs moyens sont possibles :
- a) On fait passer un courant d'hélium propre et sec sur les tubes, en-dehors du système Turbomatrix, soit à l'aide d'un montage « maison », soit en utilisant une fonction existant sur certains conditionneurs de tubes (MARKES Int par exemple),
 - b) On peut utiliser des fonctions du thermodésorbeur : ainsi sur les ATD400 ou sur le Turbomatrix, un temps de purge existe dans le cycle de primo-désorption : il est de 1 minute par défaut, mais peut être augmenté (essais réalisés à l'INERIS pour l'étude d'un préleveur passif pour le 1,3-butadiène : Zdanévitch, 2000). On peut également faire appel à l'utilisation de la boucle de standard interne quand elle existe. Néanmoins, dans cette procédure il faut faire attention au volume d'hélium qui passe sur l'adsorbant, car en même temps que l'eau est éliminée, les composés les plus légers sont également déplacés de site en site, et peuvent traverser le lit d'adsorbant.

Compte-tenu du matériel dont nous disposons, seule l'augmentation du temps de purge avant la thermodésorption du tube peut être mise en œuvre. Nous vérifierons que l'augmentation de ce temps ne détériore pas la mesure des composés les plus légers.

3.3 MISE EN ŒUVRE DES ESSAIS

Nous avons d'abord réalisé un montage permettant d'humidifier fortement le mélange de travail à 34 COV (de l'ordre de 80 % HR), sans faire passer les COV dans le flacon d'eau de façon à ne pas dissoudre les COV dans l'eau. Les dilueurs LNI à buses soniques que nous utilisons d'habitude pour diluer notre mélange de travail ne supportant pas l'eau, nous avons mis en œuvre un autre montage comprenant des régulateurs de débit massiques. Celui-ci est schématisé en Figure 1. Le mélange de base est toujours le mélange Air Liquide de 34 COV à 1 ppmv, dilué pour obtenir des concentrations des COV individuels de 10 ppbv.

MEMBRANE NAFION UTILISEE :

Nous avons également acquis une membrane Nafion auprès de la société Techteam Distribution, qui, en fonction de nos conditions expérimentales : composés, concentrations, débits etc., nous a conseillé une membrane de référence MD 110 Permeapure Inox 24SS. Le dispositif mesure environ 50 cm de longueur. Il est à noter qu'il ne s'agit pas de la même référence, ni du même fournisseur, que la membrane NAFION de l'option « on-line » du thermodésorbeur.

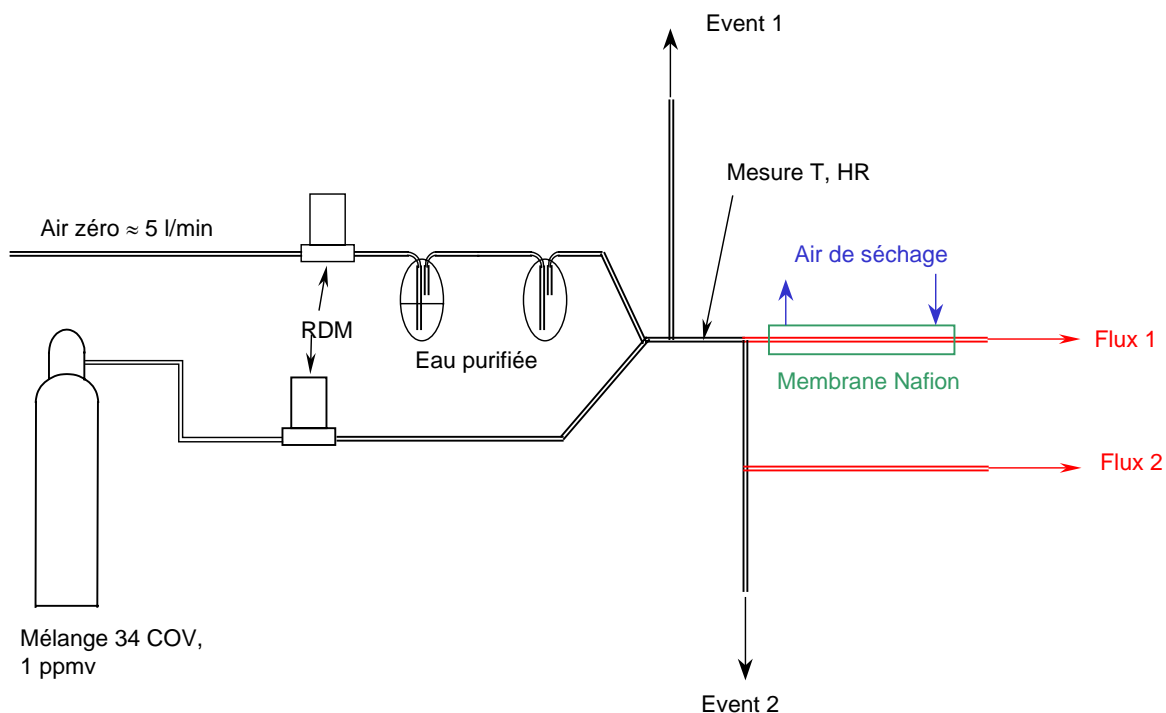


Figure 1 : génération d'un mélange humide : schéma de principe

Flux 1 (air, mélange de COV dilué) : passage par la membrane Nafion,

Flux 2 (air, mélange de COV dilué) : sans passage par la membrane Nafion.

3.3.1 Conditions opératoires : thermodésorption et analyse

Les conditions opératoires sont les mêmes que pour les essais réalisés précédemment au laboratoire, et ne seront donc pas rappelées ici (voir les précédents rapports LCSQA ZDANEVITCH-GUILLARD, décembre 2002 et juin 2003).

3.3.2 Tubes d'adsorbant

Pour cette étude, nous avons utilisé deux types de tubes à plusieurs lits d'adsorbants, destinés au prélèvement d'une large gamme de COV, de 3 à 15 atomes de carbone :

TUBES PERKIN ELMER « Carbotrap 300 » (3 zones)	TUBES PERKIN ELMER « AIR TOXICS »
Carbopak C (8 à 16 C), Carbopak B (6 à 10 C), Carbosieve SIII (3 à 5 C)	Carbopak B (6 à 10 C),- Carbosieve SIII (3 à 5 C)
	<i>Tubes utilisés par l'ASPA</i>

Les tubes sont d'abord conditionnés à 350 °C pendant 2 heures et refroidis sous courant d'hélium, puis les blancs sont analysés.

3.3.3 Essais préliminaires

Première étape : utilisation de la membrane Nafion à sec.

Avant d'utiliser la membrane Nafion pour sécher notre flux gazeux humidifié, nous avons voulu vérifier, sur le même flux mais sec, que la mise en œuvre de cette membrane ne modifiait pas les concentrations en COV. Nous avons également souhaité vérifier que la ligne de transfert de l'ordre de 5 mètres située en aval de la membrane, ne perturbait pas le prélèvement en mode on-line. Pour ce faire, nous avons procédé à des prélèvements du flux sec, en passant par la membrane Nafion, en mode on-line : 3 analyses, et sur tubes multi-zones : 5 prélèvements.

Les résultats des prélèvements sur tubes, rapportés en concentrations équivalentes par rapport aux facteurs de réponse déterminés sur les analyses on-line, sont reportés en Figure 2. On retrouve les mêmes valeurs, que l'on effectue le prélèvement en on-line ou sur tube, pour la majorité des composés : la concentration déterminée sur les tubes se répartit bien autour de 10 ppbv, à $\pm 20\%$ près. Ceci reste vrai jusqu'au xylène. Seules les concentrations en triméthylbenzène et en décane déterminées sur les tubes chutent, d'environ 30 à 40 % ; de plus, les valeurs individuelles sont plus dispersées que pour les autres composés. On retrouve ici des problèmes de récupération des composés les plus lourds, assez classiques

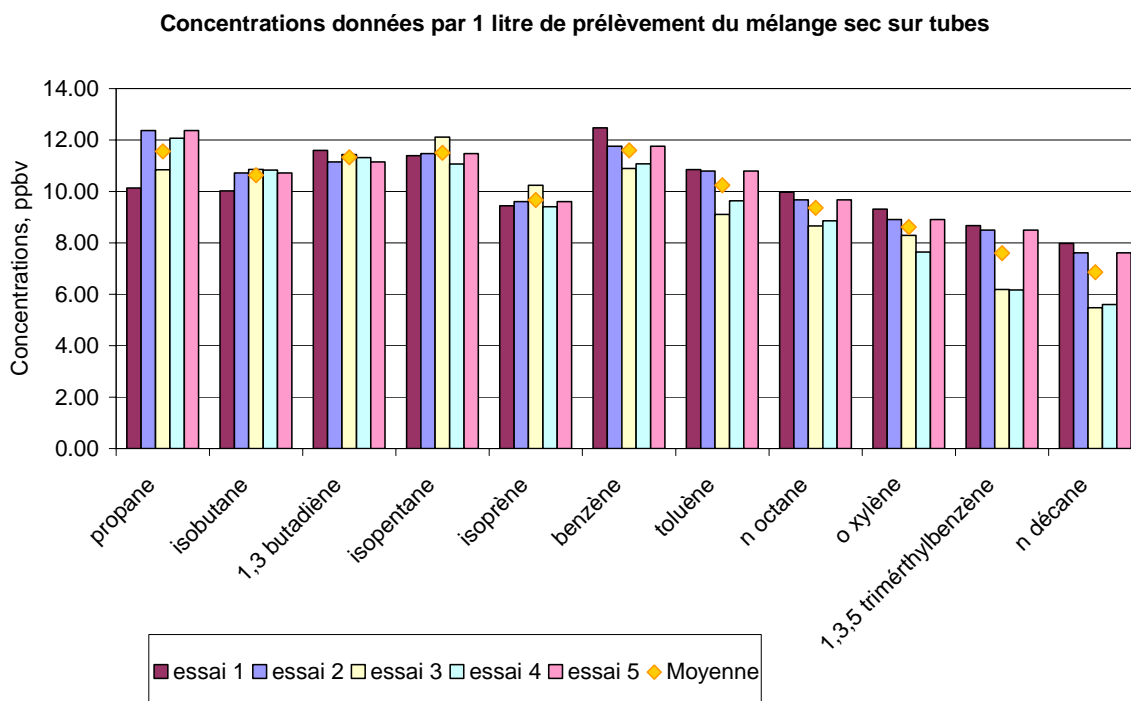


Figure 2 : concentrations sur tubes (flux sec passant par la Nafion) d'après les facteurs de réponse déterminés en mode on-line

Nous rappelons qu'il s'agit des tous premiers essais de cette membrane, et que de plus le mélange était sec. Etant conçue pour éliminer l'humidité d'un mélange, son fonctionnement en air sec n'est peut-être pas le meilleur. Nous n'avons donc pas fait d'essais supplémentaires avant de passer aux essais sur le mélange humide.

3.3.4 Essais d'élimination de l'humidité

Deuxième étape : étude de l'influence de la membrane Nafion sur un prélèvement de mélange de travail humide.

Le montage représenté en Figure 1 nous a permis de générer notre mélange de travail dont chaque composé est à la concentration de 10 ppbv, avec un taux d'humidité relative de $80 \% \pm 2$.

Nous donnons ici les résultats sur les 11 composés les plus représentatifs, de C3 à C10, puisque les C2 ne sont pas piégés quantitativement sur les tubes d'adsorbants.

Nous avons d'abord prélevé 0,6 litre du mélange en mode on-line, sans passer par la membrane Nafion. Les aires de pics sont normalisées pour correspondre à 1 litre de mélange.

Nous avons ensuite réalisé trois séries d'essais, par prélèvement de 1 litre du mélange humidifié sur des tubes « Air Toxics » à 2 zones d'adsorbant :

- prélèvement sans passer par la membrane Nafion, temps de purge à l'hélium avant désorption : 1 minute (temps programmé par défaut)
- prélèvement sans Nafion, temps de purge : 5 minutes,
- prélèvement en passant par la membrane Nafion, temps de purge : 1 minute.

Les résultats sont donnés dans le paragraphe suivant.

3.4 RESULTATS

3.4.1 Référence : mélange humidifié prélevé en mode on-line (sans membrane Nafion)

Pour toutes les analyses, avec une quantification sur détecteur à ionisation de flamme, pour une même famille d'hydrocarbures (alcane, alcène, aromatique...) la surface des pics est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de chacun des composés. Nous avons donc normalisé la surface des pics par rapport au nombre d'atomes de carbones : voir Figure 3. Idéalement, les surfaces ainsi obtenues devraient être quasi-constantes. Si ce n'est pas le cas, on peut alors mettre en évidence un effet sur les composés lourds ou au contraire légers.

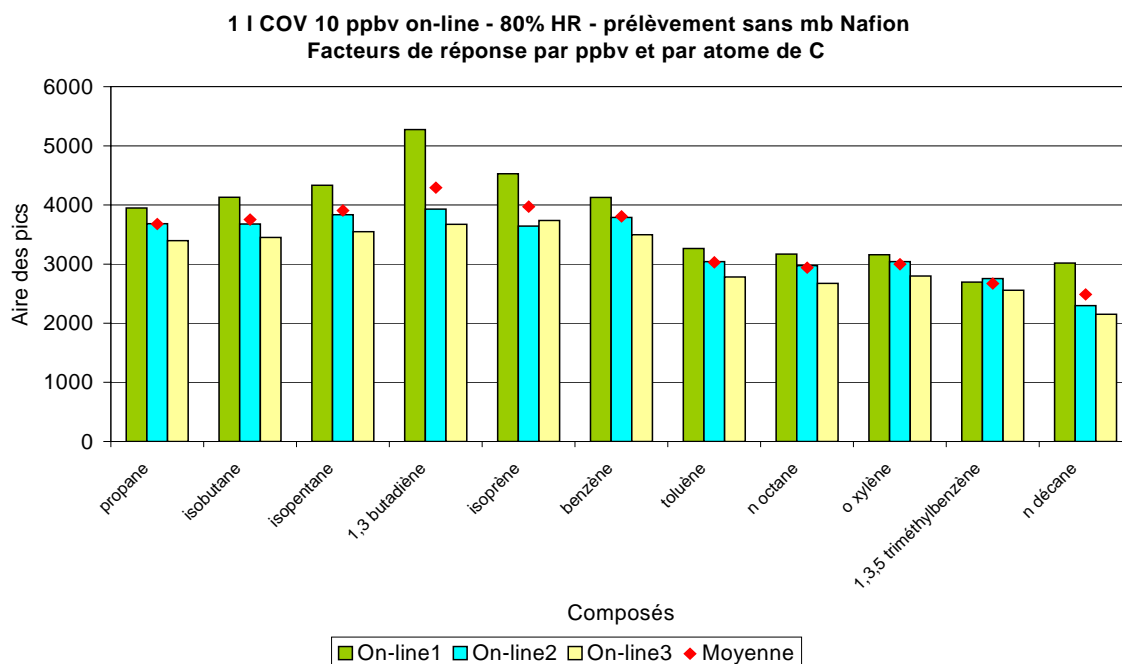


Figure 3 : facteurs de réponses pour le mélange on-line à 10 ppbv, humidifié à 80 %, normalisés par nombre d'atomes de carbone

Les facteurs de réponse ainsi déterminés, par ppbv (voir Tableau 1), nous permettent de recalculer les concentrations des prélèvements effectués sur les tubes.

Tableau 1: données des introductions de mélange humide à 80 % en mode on-line, sans passer par la membrane Nafion de notre montage

Composé	Moyenne aires	Dispersion, %	Coefficient de réponse par ppbv	Coefficient de réponse par ppbv par atome de C
propane	110327	8	11033	3678
isobutane	150111	9	15011	3753
1,3 butadiène	171684	20	17168	4292
isopentane	195206	10	19521	3904
isoprène	198516	12	19852	3970
benzène	228286	8	22829	3805
toluène	212058	8	21206	3029
n octane	235163	8	23516	2940
o xylène	239863	6	23986	2998
1,3,5 triméthylbenzène	240271	4	24027	2670
n décane	248759	19	24876	2488

Les facteurs de réponse normalisés sont à peu près constants pour les composés comportant 3 à 6 atomes de carbone, et sur ceux à 7-8 atomes de carbone. Le facteur chute entre les composés à 6 et ceux à 7-8 atomes de carbone, puis encore pour les composés à 9 et 10 atomes de carbone, contrairement à ce qui se passe pour le mélange sec. On peut donc suspecter une perte des produits les plus lourds, une des possibilités étant l'adsorption le long du tube de 5 mètres entre la génération et l'introduction sur le préconcentrateur.

3.4.2 Essais de variation du temps de purge à l'hélium

3.4.2.1 Temps de purge : 1 minute

Ces essais représentent le mode de prélèvement -sans membrane Nafion, d'extraction et d'analyse « par défaut », identique à celui que nous avons mis en œuvre pour l'étude sur le mélange de travail sec. Nous avons réalisé quatre prélèvements. Les résultats sont donnés en Figure 4: concentration individuelle par tube, et en tableau : moyenne des concentrations, dispersion et taux de récupération par rapport au mode on-line (Tableau 2).

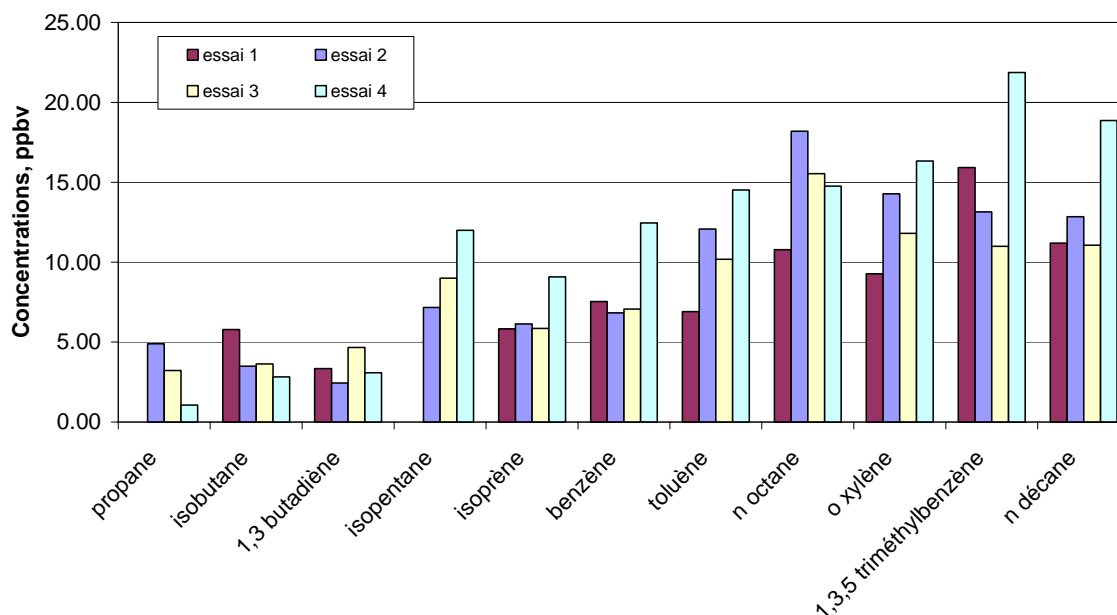


Figure 4 : analyse de 1 litre de mélange de travail humidifié à 80% HR, prélèvement sans la membrane Nafion, purge à l'hélium 1 minute

Tableau 2: analyses effectuées sur des tubes prélevés sans membrane Nafion, temps de purge à l'hélium : 1 minute

Composé	Moyenne aires	Dispersion, %	Concentration calculée/mode on-line, ppbv	Récupération /mode on-line, %
propane	33751	63	3,06	31
isobutane	59064	33	3,93	39
1,3 butadiène	66042	28	3,85	38
isopentane	161184	26	8,26	83
isoprène	133408	23	6,72	67
benzène	193427	32	8,47	85
toluène	231455	29	10,91	109
n octane	348444	21	14,82	148
o xylène	309896	24	12,92	129
1,3,5 triméthylbenzène	372073	30	15,49	155
n décane	335664	27	13,49	135

Les quatre prélèvements montrent :

- Une assez mauvaise reproductibilité des surfaces de pic,
- Des surfaces de pics beaucoup plus faibles, proportionnellement, pour les composés légers que pour les composés lourds. Les concentrations « récupérées » sont inférieures à 100 % (10 ppbv) jusqu'au benzène. En revanche, les concentrations « apparentes » des composés lourds, de l'octane au décane, sont plus élevées que pour un même échantillon analysé en mode on-line. Cette surestimation est sans doute le résultat de la sous-estimation des coefficients de réponse déterminés en mode on-line (adsorption le long du tube de 5 mètres en aval de la membrane nafion). Les phénomènes d'adsorption des composés lourds étant réduits dans le cas des tubes car les prélèvements ont été effectués en amont de la membrane nafion.

3.4.2.2 Temps de purge à l'hélium : 5 minutes

Pour cet essai réalisé sur 3 tubes, nous n'avons pas modifié le mode de prélèvement, mais nous avons augmenté le temps de purge à l'hélium avant la primo-désorption du tube. Les résultats individuels sont reportés en Figure 5, les moyennes et taux de récupération sont reportés en tableau 3 .

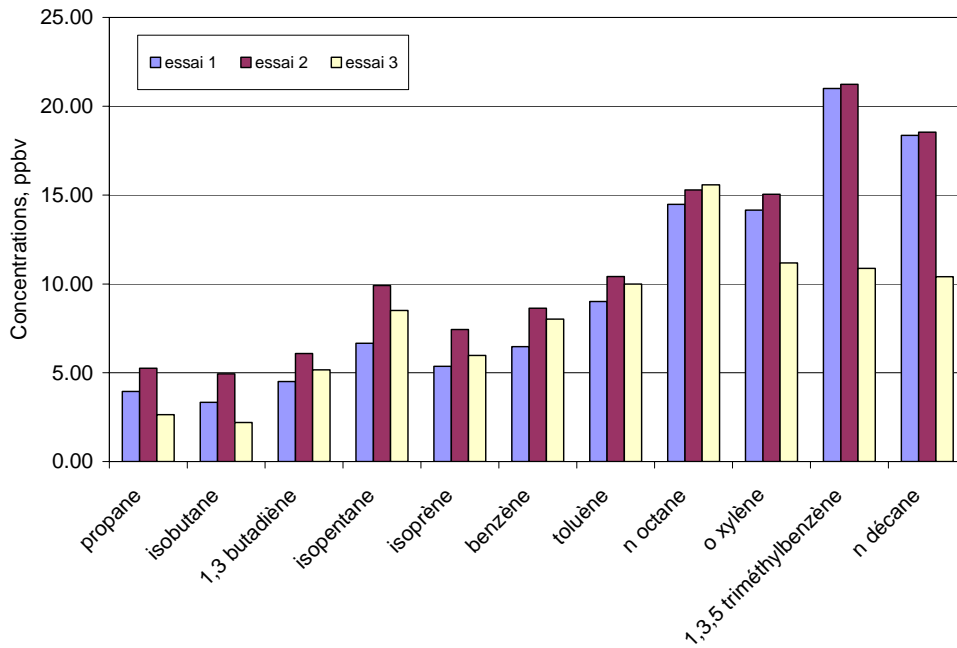


Figure 5 : analyse de 1 litre de mélange de travail humidifié à 80% HR, prélèvement sans la membrane Nafion, purge à l'hélium 5 minutes

Les trois prélèvements représentés en Figure 5 montrent :

- Une reproductibilité des surfaces de pics légèrement améliorée, obtenue grâce à l'allongement de la durée du temps de purge à l'hélium,
- Des surfaces de pics qui restent plus faibles pour les composés légers que pour les lourds.
- Une surestimation des composés lourds comme dans l'expérience précédente pour les deux premiers essais (sous-estimation des facteurs de réponse par le mode on-line à cause de l'adsorption des composés lourds sur la ligne entre la membrane Nafion et le turbomatrix).
- La sous-estimation des concentrations en composés lourds dans l'essai 3 par rapport au deux autres essais est sans doute le résultat d'un problème de récupération. Nous avons déjà rencontré des tubes neufs dont le comportement est systématiquement différent d'autres tubes du même type en raison d'un problème d'adsorbant (mauvais conditionnement ou bien adsorption irréversible sur certains sites par exemple).

Tableau 3: analyses effectuées sur des tubes prélevés sans membrane Nafion, temps de purge à l'hélium : 5 minutes

Composé	Moyenne aires	Dispersion, %	Concentration calculée/mode on-line, ppbv	Récupération /mode on-line, %
propane	43552	33	3,95	39
isobutane	52387	39	3,49	35
1,3 butadiène	90059	15	5,25	52
isopentane	163199	19	8,36	84
isoprène	124272	17	6,26	63
benzène	175959	14	7,71	77
toluène	207915	7	9,80	98
n octane	355501	4	15,12	151
o xylène	322908	15	13,46	135
1,3,5 triméthylbenzène	425411	33	17,71	177
n décane	392283	29	15,77	158

3.4.3 Prélèvement de tubes en passant par la membrane Nafion

Figure 6 représente les résultats d'analyses individuels de 4 prélèvements sur tubes réalisés en faisant passer le mélange humidifié à travers la membrane Nafion. Le Tableau 4 donne les concentrations calculées d'après les facteurs de réponse déterminés avec les injections on-line, ainsi que les taux de récupération et les dispersions sur les 4 analyses.

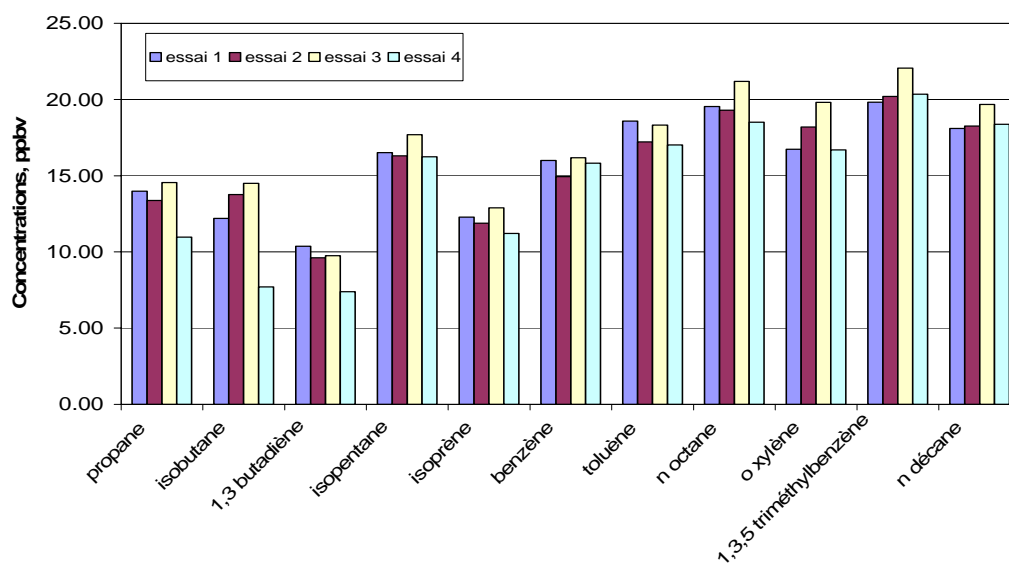


Figure 6 : analyse de 1 litre de mélange de travail humidifié à 80% HR, prélèvement avec la membrane Nafion

Tableau 4 : analyses effectuées sur des tubes prélevés avec membrane Nafion, temps de purge à l'hélium : 1 minute

Composé	Moyenne aires	Dispersion, %	Concentration calculée/mode on-line, ppbv	Récupération /mode on-line, %
propane	145818	12	13,22	132
isobutane	180807	25	12,04	120
1,3 butadiène	181159	14	10,55	106
isopentane	286493	4	14,68	148
isoprène	239485	6	12,06	123
benzène	359224	4	15,74	157
toluène	377052	4	17,78	178
n octane	461623	6	19,63	196
o xylène	428332	8	17,86	177
1,3,5 triméthylbenzène	495169	5	20,61	206
n décane	462737	4	18,60	186

Les quatre prélèvements de cet essai montrent :

- Une assez bonne reproductibilité sur les quatre prélèvements, sauf pour 3 composés légers (propane, butane et 1,3-butadiène) sur un tube,
- Des concentrations plus élevées en composés légers que sur les prélèvements sur tubes sans Nafion,
- Des concentrations (sauf pour le 1,3-butadiène) sensiblement supérieures à celles obtenues en mode on-line, puisque l'on « récupère » de 120 à 200 % des composés supposés prélevés sur un même volume en on-line. Les quantités récupérées croissant avec le nombre d'atomes de carbone correspondent à la diminution des facteurs de réponse déterminés en mode on-line.

3.4.4 Comparaison des différentes méthodes d'élimination de l'humidité

Nous avons vu qu'en ce qui concerne les composés lourds (à partir de l'octane), les taux de récupération sur tubes sont toujours bien supérieurs à 100 % par rapport aux introductions en mode on-line, ce qui traduit très vraisemblablement le fait que les facteurs de réponse déterminés par ces introductions on-line sont largement sous-estimés. Cependant, les taux de récupération des composés légers varient avec la méthode de prélèvement. Nous avons donc reporté les taux de récupération moyens pour tous les composés traités, pour les trois séries d'essais, en Figure 7. Nous avons également indiqué pour chacune des séries la dispersion des taux sur les 3 ou 4 analyses successives.

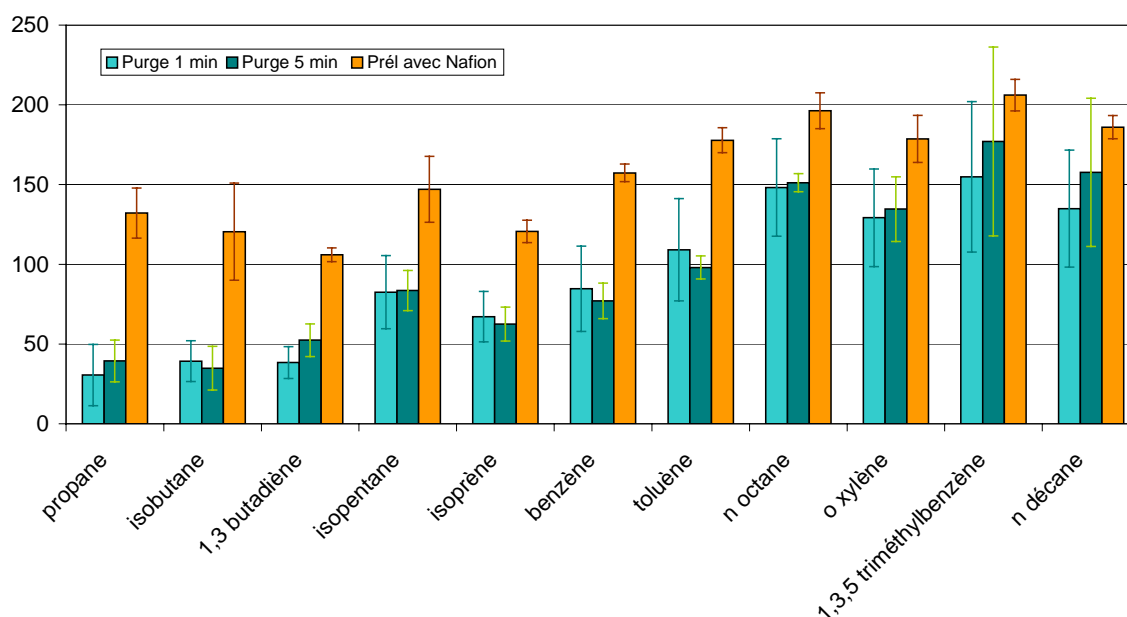


Figure 7 : Taux de récupération selon la méthode d'élimination de l'humidité

Sur la Figure 7, les deux séries de prélèvements sur tubes sans passer par la membrane Nafion sont représentés en vert. On remarque que l'augmentation du temps de purge à l'hélium ne permet pas de modifier de façon significative le taux de récupération des différents composés. En revanche, les prélèvements réalisés avec la membrane Nafion, représentés en orange sur la figure, permettent d'augmenter de façon notable la quantité de COV piégés par rapport aux prélèvements sans Nafion, et ce d'autant plus que le composé est léger.

Des essais réalisés sur le mélange humidifié à 80 % il ressort que :

- Le prélèvement du mélange par la voie on-line donne d'assez bons résultats, même sur un mélange fortement humide. Il semble néanmoins y avoir une perte le long du tube en téflon reliant le dispositif de génération au Turbomatrix, et ceci est d'autant plus sensible que les composés sont lourds.
- Le prélèvement sur tubes multi-zones de COV dans de l'air très humide est défavorable à la récupération des composés légers. Le faible taux de récupération des composés légers est vraisemblablement la conséquence du perçage des tubes lors du prélèvement

ou bien du piège lors de l'analyse sur le turbomatrix. L'adsorbant Carbosieve SIII utilisé pour récupérer les composés légers que ce soit dans les tubes multi-zones ou bien dans le piège est beaucoup plus hydrophiles que les Carbotrap, Carbopack utilisés pour les composés à partir de 6 atomes de carbone. La quantité d'eau piégée occupe donc une fraction non négligeable des sites d'adsorption, diminuant d'autant la capacité de prélèvement. Le piégeage des COV légers sur le tube ou bien sur le piège ne se fait donc pas dans de bonnes conditions en présence d'un taux d'humidité élevé. En revanche, nous avons vu que l'utilisation d'une membrane Nafion en amont du tube, permet la quantification des précurseurs d'ozone à partir de 3 atomes de carbone, sur des tubes à plusieurs lits d'adsorbants.

4. PARTICIPATION A L'INTERCOMPARAISON DE MESURE DES COV PRECURSEURS D'OZONE PRELEVES EN CANISTERS

L'EMD a organisé une campagne fin 2003 - début 2004 sur la mesure des précurseurs d'ozone prélevés en canisters.

Nous avons participé à cette campagne. L'objectif pour l'INERIS était de confronter nos résultats de mesure avec les autres analyseurs de même type existant en France, et de valider l'utilisation de notre mélange étalon provenant du NPL, celui-ci nous ayant permis de retitrer notre mélange de travail (34 COV à 1 ppmv, provenance Air Liquide).

Déroulement de la circulation : il est détaillé dans le rapport de l'EMD. La circulation de canisters s'est déroulée en deux temps :

- Un premier envoi, fin 2003, comportait deux canisters, l'un pressurisé avec de l'air zéro (permettant d'évaluer des éventuelles contaminations au niveau des analyseurs), l'autre rempli avec un mélange étalon à basse concentration (inférieurs à 10 ppbv) ; c'est celui dont les résultats sont donnés ici.
- Le deuxième envoi, début 2004, a comporté lui aussi deux canisters, mais cette fois pressurisés avec de l'air ambiant, avec des niveaux de concentrations différents, de façon à valider les analyses sur un air de type urbain comme sur un air peu pollué. Les prélèvements ont respectivement été effectués l'un en zone peu polluée (le site de l'Ecole des Mines), l'autre en zone à plus fortes teneurs (Lille, lors de la pointe de trafic du matin).

Les canisters étaient pressurisés à plusieurs bars de façon à permettre aux participants d'effectuer 3 prélèvements et analyses. Les canisters ont été analysés par l'EMD avant l'envoi des canisters aux participants, et à leur retour.

4.1 PREMIERE CIRCULATION : OCTOBRE-NOVEMBRE 2003

Nous avons réalisé les prélèvements dans la semaine qui a suivi la réception des canisters. En parallèle, nous avons effectué des prélèvements en mode on-line, de notre bouteille étalon du NPL à basse concentration, et de notre mélange de travail de l'Air Liquide, dilué 100 fois par un dilueur LNI, pour arriver à la concentration de 10 ppbv.

Le Tableau 5 résume les concentrations obtenues par l'INERIS et celles de l'EMD avant et après envoi. Dans ce tableau, les lignes surlignées correspondent aux composés pour lesquels nous avons utilisé les coefficients de réponse théorique : les lignes sur fond jaune concernent les composés absents de notre mélange étalon provenant du NPL, celles sur fond bleu utilisent les facteurs recalculés suite à la décroissance de certaines concentrations du mélange NPL. Les écarts entre la moyenne des concentrations déterminées par l'INERIS et celles déterminées par l'EMD sont reportés en Figure 8.

Résultats : à part sur l'acétylène, composé pour lequel nous avons, comme beaucoup de laboratoires, des difficultés, l'ensemble des écarts par rapport à l'analyse de l'EMD est compris dans une fourchette + 10, - 14 %, et ce sur des concentrations comprises entre 0,8 et 6 ppbv. Les écarts les plus importants sont ceux obtenus pour les composés que nous avons déterminés en utilisant un facteur de réponse théorique, ce qui confirme l'intérêt des étalons comportant la majorité des composés recherchés.

Nous nous sommes donc procurés, avant la deuxième circulation, une nouvelle bouteille d'étalon NPL à 30 COV dans les teneurs de 1 à 10 ppbv. Il est à noter que, bien que ne contenant pas tous les composés de la liste des précurseurs de l'ozone cités par la Directive « ozone », le mélange est disponible, et donc le délai de livraison est très court, alors que les mélanges fournis par l'Air Liquide et maintenant Air Products étant faits à la demande, le délai de livraison est généralement de 8 semaines. Les prix de tous ces mélanges sont équivalents : de l'ordre de 3000 euros la charge.

Tableau 5: résultats d'analyse sur l'étalon – EMD + INERIS

Composé	CANISTER INERIS 3 envoyé à INERIS - Analyse à l'EMD				Can. 3 - Analyse INERIS (3 inj)		INERIS-EMD
	Conc. EMD avant envoi analysé le 23/09/03 ppbV	Conc. EMD au retour analysé le 06/10/03 ppbV	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV	écart (fin-début)/ moyenne %	moyenne des 3 analyses 03/10/2003 ppb	CV des 3 analyses %	
éthane	5,26	5,28	5,27	0,5	5,06	3,1	-3,9
éthylène	5,61	5,59	5,60	-0,3	4,91	3,1	-12
propane	5,58	5,49	5,54	-1,5	5,47	2,6	-1,3
propène	5,46	5,37	5,42	-1,8	4,77	10,9	-12
acétylène	5,57	5,27	5,42	-5,5	7,73	3,4	43
isobutane	5,62	5,60	5,61	-0,4	5,37	3,2	-4,2
n-butane	5,73	5,72	5,72	-0,2	5,59	2,5	-2,4
trans-but-2-ène	5,53	5,44	5,49	-1,6	5,79	2,1	6
but-1-ène	6,11	5,95	6,03	-2,7	5,65	2,0	-6,2
cis-but-2-ène	6,23	6,11	6,17	-1,9	6,23	4,2	1
isopentane	4,15	4,11	4,13	-0,8	4,06	3,0	-1,7
n-pentane	4,35	4,31	4,33	-0,9	4,16	2,7	-3,7
1,3-butadiène	5,63	5,42	5,52	-3,8	5,94	2,2	7,6
trans-pent-2-ène	4,56	4,40	4,48	-3,5	4,37	2,5	-2,6
1-pentène	3,86	3,94	3,90	2,0	4,26	2,4	9
cis-pent-2-ène	4,50	4,33	4,42	-3,8	4,52	1,0	2,4
isoprène	4,18	3,95	4,07	-5,7	4,26	3,8	4,7
2-méthylpentane	4,42	4,47	4,44	1,3	4,40	3,2	-1,0
3-méthylpentane	4,41	4,56	4,49	3,4	4,52	3,9	0,8
hex-1-ène	4,52	4,51	4,51	-0,3	4,19	9,3	-7
n-hexane	4,42	4,37	4,40	-1,1	4,27	2,6	-3,0
benzène	4,51	4,48	4,49	-0,7	4,46	3,4	-0,8
isooctane	4,66	4,61	4,64	-1,2	4,14	3,0	-11
n-heptane	4,61	4,54	4,58	-1,5	4,54	2,8	-0,9
toluène	4,27	4,24	4,26	-0,5	4,49	2,0	5,4
n-octane	4,48	4,43	4,46	-1,0	3,97	2,1	-11
éthylbenzène	4,14	4,13	4,13	-0,1	4,20	2,8	2
m,p-xylène	4,10	4,08	4,09	-0,4	3,61	1,3	-12
o-xylène	3,82	3,83	3,82	0,0	3,38	0,5	-12
n-nonane	0,81	0,80	0,81	-1,1	0,70	1,0	-14
1,3,5-triméthylbenzène	0,74	0,74	0,74	-0,1	0,66	1,1	-11
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,71	0,70	3,0	0,64	1,4	-9
1,2,3-triméthylbenzène	0,68	0,70	0,69	2,6	0,75	1,6	9

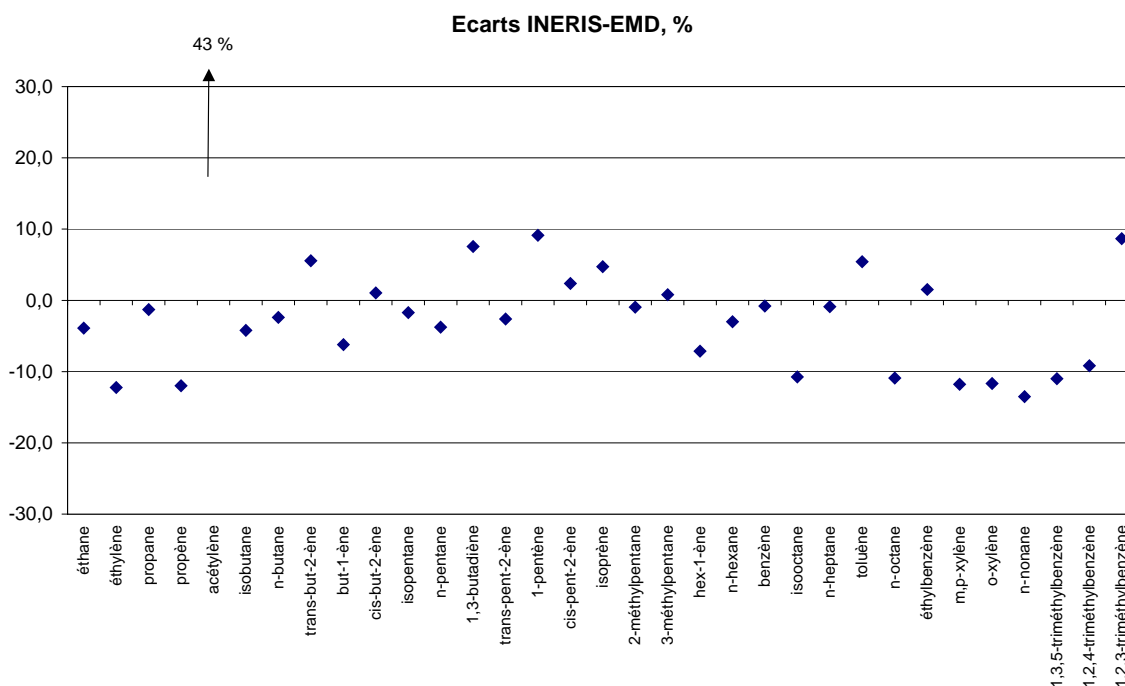


Figure 8 : écarts de mesure (INERIS – EMD) sur l'étalon de l'EMD

4.2 DEUXIEME CIRCULATION : JANVIER-FEVRIER 2004

Pour la deuxième circulation, les analyses ont été effectuées à l'INERIS les 4 et 5 février 2004 (analyses à l'EMD, avant envoi : 21-23 janvier, au retour : 24 février). Nous avons procédé à 4 introductions successives, par la voie on-line de notre Turbomatrix.

Comme pour la première circulation, en ce qui concerne les quatre composés ne figurant ni dans notre mélange NPL, ni dans notre mélange à haute concentration, pour les doser nous avons utilisé des facteurs de réponse théoriques calculés d'après un composé homologue. Ce sont les composés qui sont surlignés en jaune dans les tableaux suivants.

Les figures 9 et 10 reportent les résultats de l'INERIS, correspondant aux tableaux 6 et 7, comparés aux résultats d'analyse effectuées par l'EMD avant l'envoi et au retour des canisters.

Tableau 6: analyses du canister 5467 : air « hautes teneurs »

	Composé	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Moyenne, ppbv	Dispersion, %	Facteur de réponse
Analysés sur colonne des légers	ethane	6,35	6,12	6,10	6,13	6,18	2	Expérimental
	ethylene	12,67	12,25	12,19	12,31	12,35	2	Expérimental
	propane	5,93	5,85	5,82	5,76	5,84	1	Expérimental
	propene	ND	ND	ND	ND	--		
	iso-butane	3,96	3,81	3,81	3,84	3,86	2	Expérimental
	n-butane	9,62	9,20	9,29	9,41	9,38	2	Expérimental
	acetylene	13,62	13,12	13,18	13,24	13,29	2	Expérimental
	trans-2-butene	0,80	0,75	0,75	0,82	0,78	4	Expérimental
	1-butene	0,64	0,61	0,62	0,61	0,62	2	Expérimental
	iso-butène	1,86	1,85	1,95	2,36	2,00	12	Expérimental
	cis-2-butene	0,62	0,56	0,57	0,61	0,59	5	CALCULE
	iso-pentane	9,11	8,77	8,81	8,93	8,91	2	Expérimental
	n-pentane	1,96	1,88	1,90	1,94	1,92	2	Expérimental
	1,3-butadiene	0,69	0,58	0,64	0,65	0,64	7	Expérimental
	propyne	0,38	0,35	0,40	0,40	0,38	6	Expérimental
	trans-2-pentene	1,24	1,16	1,10	1,17	1,17	5	Expérimental
	1-pentene	1,69	1,74	1,79	1,86	1,77	4	CALCULE
	2-cis pentene	2,60	2,49	2,49	2,51	2,52	2	Expérimental
	2-methylpentane	1,57	1,51	1,51	1,54	1,54	2	Expérimental
	3-methylpentane	0,77	0,71	0,70	0,72	0,72	4	Expérimental
isoprene	0,38	0,19	0,18	0,27	0,26	38	Expérimental	
1-hexène	0,11	0,10	0,11	0,10	0,11	7	CALCULE	
Analysés sur colonne des lourds	n-hexane	0,57	0,77	0,78		0,71	16	Expérimental
	benzène	2,77	2,64	2,62		2,68	3	Expérimental
	cyclohexane	0,28	0,27	0,28		0,28	1	CALCULE
	2,2,4-trimethylper	0,38	0,38	0,39		0,38	1	Expérimental
	n-heptane	0,73	0,70	0,67		0,70	4	Expérimental
	toluène	14,26	14,08	14,19		14,18	1	Expérimental
	n-octane	0,22	0,22	0,22		0,22	0	Expérimental
	ethylbenzene	1,82	1,71	1,71		1,75	4	Expérimental
	m-xylène	5,29	5,29	5,27		5,29	0	Expérimental
	o-xylene	1,96	1,88	1,87		1,90	2	Expérimental
	n-nonane	0,10	0,11	0,10		0,10	4	Expérimental
	1,3,5-trimethylbe	0,66	0,62	0,61		0,63	4	Expérimental
	1,2,4-trimethylbe	1,89	1,84	1,87		1,87	1	Expérimental
	1,2,3-trimethylbe	0,13	0,13	0,14		0,13	3	Expérimental
n-decane	0,54	0,55	0,56		0,55	2	Expérimental	

Propène : pollution sur thermodésorbteur - quantification impossible

VALEUR D'UNITE D'AIRE RETENUE POUR LES PICS NON DETECTES : 1000 (correspondant à environ 0,1 ppbv)

Légers : Référence du mélange NPL :QE11/03/067 -date de calibration 10/12/2003 - identification du cylindre : A PE261122

Lourds : MELANGE 34 COV - Bouteille "AIR LIQUIDE" N° 24766300 - *****

***** : Compte tenu des incertitudes relatives à la bouteille NPL pour les COV lourds, nous avons utilisé un mélange de 34 COV à 10 ppbv, à ± 10%

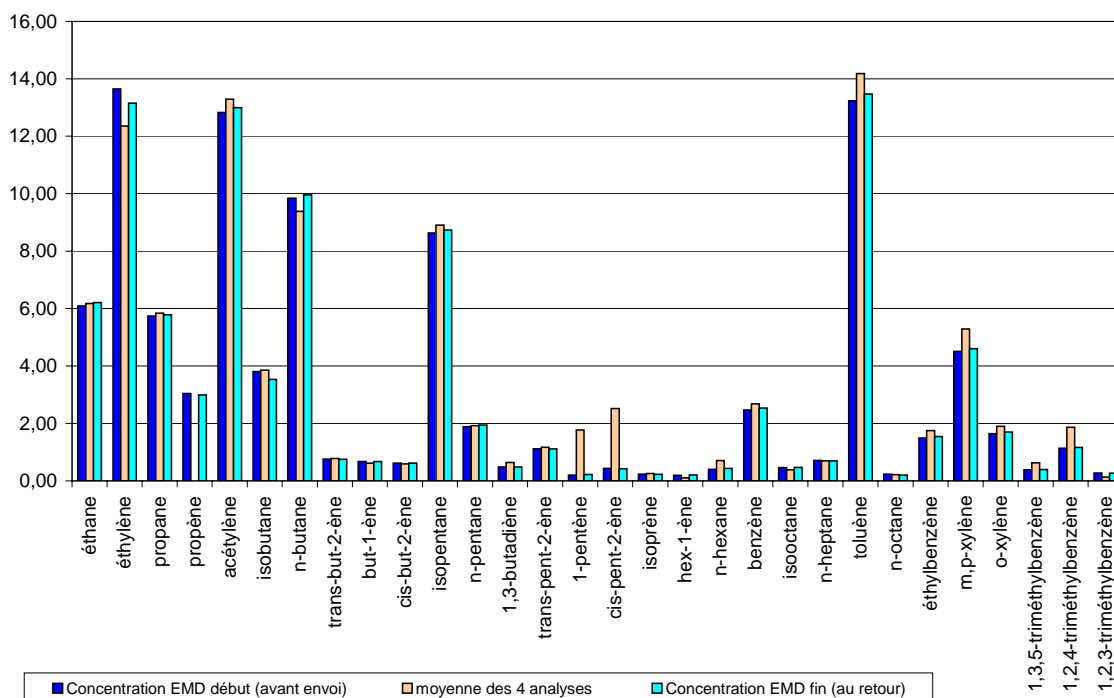


Figure 9 : comparaison des mesures d'air ambiant « hautes teneurs » entre l'EMD (avant envoi et au retour) et l'INERIS (4 analyses)

La Figure 9 montre que les résultats entre l'INERIS et l'EMD sont très voisins pour tous les composés, à l'exception du 1-pentène et du cis-2-pentène. Les écarts sont inférieurs à $\pm 20\%$ pour tous les composés, sauf les pentènes, le 1-hexène (concentration 0,2 ppbv) et l'hexane (à 0,4 ppbv), et les triméthylbenzènes (écarts de l'ordre de 60 %, pour des concentrations comprises entre 0,3 et 1,15 ppbv).

Les résultats des pentènes sont liés à des surfaces de pics importantes sur les chromatogrammes, peut-être y-a-t-il eu une mauvaise attribution au niveau du dépouillement chromatographique, ou bien une contamination du système. Nous avons d'ailleurs à cette époque eue une forte contamination en propène qui ne nous a pas permis de doser ce composé).

Tableau 7: analyses du canister 5457B : air « basses teneurs »

	Composé	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Analyse 4	Moyenne, ppbv	Dispersion, %	Facteur de réponse
Analysés sur colonne des légers	ethane	3.69	3.69	3.58	3.56	3.63	2	Expérimental
	éthylène	2.34	2.30	2.23	2.31	2.29	2	Expérimental
	propane	1.79	1.80	1.71	1.66	1.74	4	Expérimental
	propène	ND	ND	ND	ND	--	---	
	iso-butane	0.58	0.59	0.57	0.55	0.57	3	Expérimental
	n-butane	1.12	1.16	1.13	1.10	1.13	2	Expérimental
	acétylène	1.94	1.89	1.85	1.85	1.88	2	Expérimental
	trans-2-butène	0.22	0.19	0.18	0.17	0.19	14	Expérimental
	1-butène	0.08	0.07	0.08	0.07	0.08	9	Expérimental
	iso-butène	0.31	0.54	0.40	0.39	0.41	23	Expérimental
	cis-2-butène	0.07	0.07	0.08	0.06	0.07	8	CALCULE
	iso-pentane	0.75	0.74	0.72	0.70	0.73	3	Expérimental
	n-pentane	0.31	0.32	0.30	0.32	0.31	2	Expérimental
	1,3-butadiène	0.16	0.10	0.08	0.10	0.11	28	Expérimental
	propyne	0.08	0.07	0.07	0.06	0.07	14	Expérimental
	trans-2-pentène	0.06	0.07	0.12	0.05	0.07	41	Expérimental
	1-pentène	0.11	0.03	0.03	<0.03	0.05	84	CALCULE
	2-cis pentène	0.04	< 0.03	< 0.03	0.03	0.03	27	Expérimental
	2-méthylpentane	0.02	0.05	0.05	0.05	0.04	32	Expérimental
	3-méthylpentane	0.17	0.17	0.14	0.15	0.16	9	Expérimental
isoprène	< 0.04	0.07	0.04	0.06	0.06	27	Expérimental	
1-hexène	< 0.03	< 0.03	< 0.03	0.03	<LQ	---	CALCULE	
Analysés sur colonne des lourds	n-hexane		0.18	0.12	0.03	0.15	50	Expérimental
	benzène		0.56	0.52	0.51	0.54	5	Expérimental
	cyclohexane		0.04	0.07	0.07	0.06	23	CALCULE
	2,2,4-triméthylpentane		< 0.07	< 0.07	< 0.07	< LQ	---	Expérimental
	n-heptane		0.09	0.08	0.09	0.09	10	Expérimental
	toluène		1.24	1.06	1.02	1.15	10	Expérimental
	n-octane		0.04	0.03	0.08	0.04	78	Expérimental
	éthylbenzène		0.37	0.27	0.34	0.32	16	Expérimental
	m-xylène		0.73	0.61	0.70	0.67	9	Expérimental
	o-xylène		0.35	0.27	0.40	0.31	22	Expérimental
	n-nonane		0.03	0.03	0.21	0.03	319	Expérimental
	1,3,5-triméthylbenzène		0.22	0.14	0.45	0.18	86	Expérimental
	1,2,4-triméthylbenzène		0.34	0.27	0.72	0.30	81	Expérimental
	1,2,3-triméthylbenzène		0.06	0.05	0.48	0.06	434	Expérimental
	n-decane		0.10	0.09	0.84	0.10	454	Expérimental

Propène : pollution sur thermodésorbteur - quantification impossible

VALEUR D'UNITE D'AIRE RETENUE POUR LES PICS NON DETECTES : 1000 (correspondant à environ 0,1 ppbv)

Légers : Référence du mélange NPL -QE11/03/067 -date de calibration 10/12/2003 - identification du cylindre : A PE261122

Lourds : MELANGE 34 COV - Bouteille "AIR LIQUIDE" N° 24766300 - *****

***** : Compte tenu des incertitudes relatives à la bouteille NPL pour les COV lourds, nous avons utilisé un mélange de 34 COV à 10 ppbv, à ± 10%

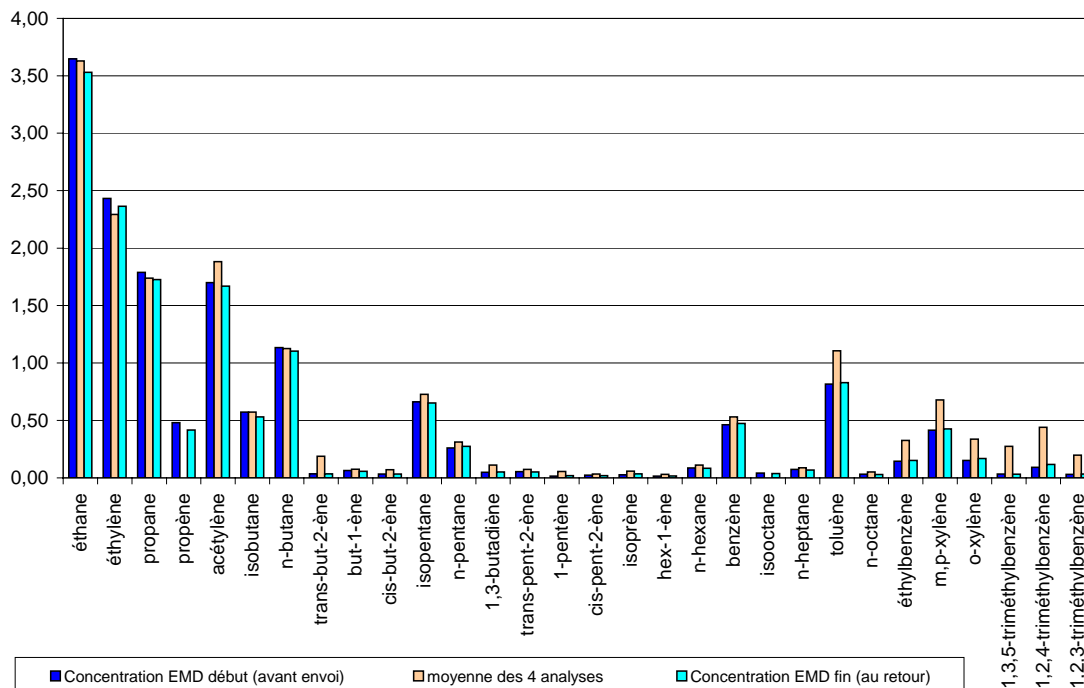


Figure 10 : comparaison des mesures d'air ambiant « basses teneurs » entre l'EMD (avant envoi et au retour) et l'INERIS (4 analyses)

Comme pour l'air ambiant à hautes teneurs, au moins en ce qui concerne les composés les plus légers (jusqu'au benzène), les résultats sont bien concordants entre les analyses effectuées à l'INERIS et celles de l'EMD. Les différences relatives peuvent paraître importantes (de l'ordre de 100% pour des concentrations de moins de 30 ppt), mais les concentrations sont proches de nos seuils de quantification. Dès que les concentrations montent à 0,1 ppbv, les différences ne sont plus que de quelques pourcentages à 30%, voire 40%. Nous pouvons noter que nous avons légèrement surestimé l'acétylène (qui est le composé le plus difficile à mesurer), le trans-2-butène (dont la concentration est inférieure à 0,1 ppbv), et les composés les plus lourds à partir du toluène. La surestimation reste limitée pour le toluène car elle n'est que de 34% mais elle atteint plusieurs ordres de grandeur pour les triméthyl-benzènes. La surestimation d'une des analyses (analyse n°4) est largement responsable pour cette surestimation (facteur 10 pour le 1,2,3 triméthylbenzène). Il faut noter que l'analyse n°4 n'a pas été réalisée à la suite des autres. Des problèmes sur l'analyse des lourds lors de la première analyse nous a contraint à répéter la mesure pour obtenir une moyenne plus significative. Cette surestimation sur les composés lourds lors de l'analyse n°4 est sans doute le résultat d'un effet mémoire suite à l'analyse d'un étalon haute concentration.

En conclusion de cette intercomparaison, l'ensemble de nos résultats sur les deux circulations montre, sur la majorité des précurseurs d'ozone, des mesures proches de celles réalisées par l'EMD et par les autres participants (voir le rapport de l'EMD).

Par ailleurs, pour ce genre d'analyse, il nous semble qu'il serait intéressant de disposer d'un mélange étalon à basse concentration, contenant les 29 COV de la liste des précurseurs d'ozone. La réflexion devra peut-être être menée entre les fournisseurs de gaz (Air Liquide, Air Products), le LNE et le NPL.

5. INTERCOMPARAISON DE TUBES PASSIFS BTX SUR SITE (DEUXIEME CAMPAGNE)

Rappel : en 2003, l'EMD et l'INERIS ont mis en parallèle, sur deux sites de mesure de la qualité de l'air équipés d'un analyseur Turbomatrix Perkin Elmer fonctionnant en mode on-line, deux types de tubes passifs : l'EMD a mis en oeuvre des tubes Radiello, l'INERIS travaillant avec des tubes axiaux RPE de fabrication INERIS.

Les deux sites étaient :

- le site du Prado à Marseille, géré par AIRMARAIX, un site urbain avec une forte circulation automobile,
- le site de Dunkerque, un site de type industriel mais sur la côte Nord, donc bien balayé par les vents. La station est sous l'influence directe d'industries.

Les expositions étaient mixtes : des lots de 6 tubes exposés pendant 15 jours, recouvraient 2 séries de tubes exposés pendant les périodes de 7 jours correspondantes.

On rappelle que les tubes RPE sont constitués d'une cartouche Radiello introduite à demeure dans un tube Perkin Elmer (voir référence [1]). Le calcul des concentrations en benzène prélevé par les tubes RPE a été fait en utilisant la vitesse de prélèvement déterminée à plusieurs reprises, tant au NPL qu'à l'INERIS, pour une concentration en benzène de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, valeur limite prescrite par la Directive Européenne. L'utilisation de cette vitesse (de **0,40 ml/min**), a donné de bons résultats à Marseille, où les concentrations mesurées étaient comprise entre 2 et $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$; en revanche pour le site de Dunkerque, où les concentrations en BTX étaient plus faibles, elle conduisait à une surestimation de la concentration en benzène d'environ 50 % (voir référence [1]).

Il a été décidé d'un commun accord entre l'EMD et l'INERIS de poursuivre des essais, notamment par une campagne d'hiver, en 2004. Par commodité, les expositions ont été poursuivies sur le site de Dunkerque. Cependant, un vandalisme élevé cet hiver, suivi de problèmes sur l'analyseur Perkin Elmer, n'a pas permis de poursuivre la campagne hiver comme prévu. L'EMD a donc ramené l'analyseur Perkin Elmer dans ses locaux, à Douai, et la campagne s'est poursuivie de mai à juillet 2004, donc plutôt en conditions estivales. Cependant, les températures de cette année n'ont pas atteint celles relevées en 2003.

Les résultats de ces expositions, en ce qui concerne les tubes axiaux par rapport à l'analyseur en continu, sont reportés ici sous forme de figures, qui comportent les concentrations mesurées sur les tubes passifs axiaux en fonction des concentrations moyennes données par l'analyseur Perkin Elmer sur la période. Les tableaux de données correspondantes sont donnés en annexe. Compte-tenu des faibles concentrations en benzène attendues, nous avons changé notre traitement et utilisé la vitesse de prélèvement théorique calculée à partir du coefficient de diffusion du benzène dans l'air (LUGG, 1968), à la place de celle déterminée en chambre d'exposition. Cette valeur est de **0,50 ml/min**.

5.1 RAPPEL : RESULTATS DE 2003 EN BENZENE

Nous rappelons tout d’abord en figures 5 à 8 les mesures de benzène effectuées en 2003 sur les sites d’Airmaraix (Figure 11 et Figure 12) et de Dunkerque (Figure 13 et Figure 14).

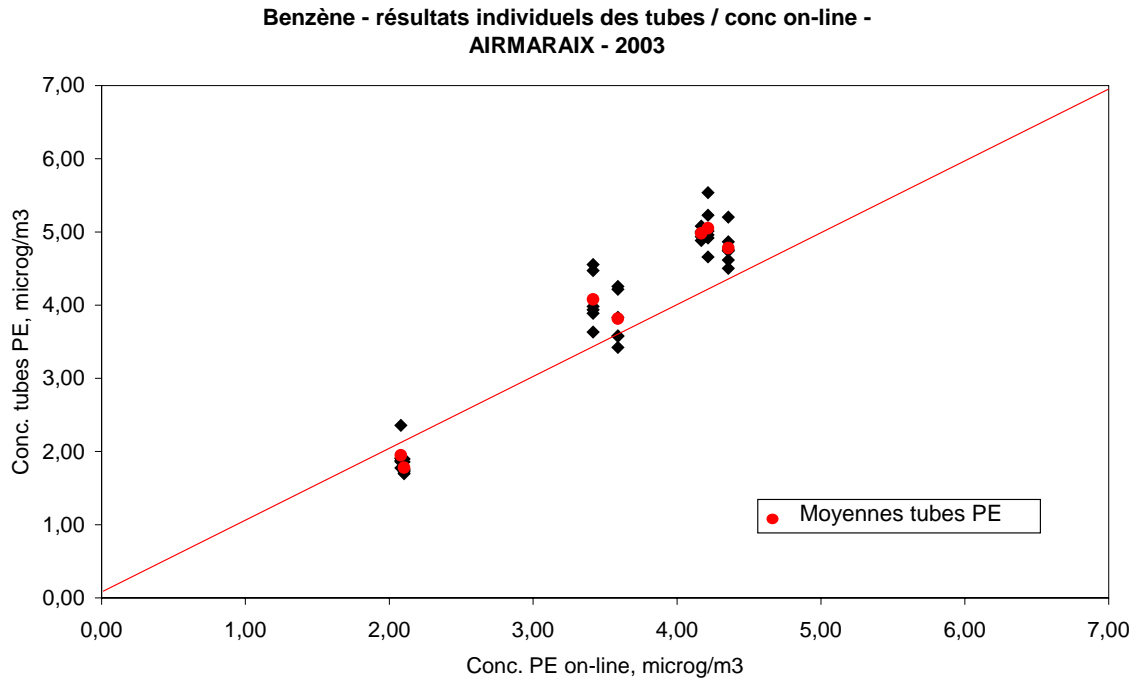


Figure 11 : résultats individuels des tubes RPE sur le site du Prado en 2003 – benzène

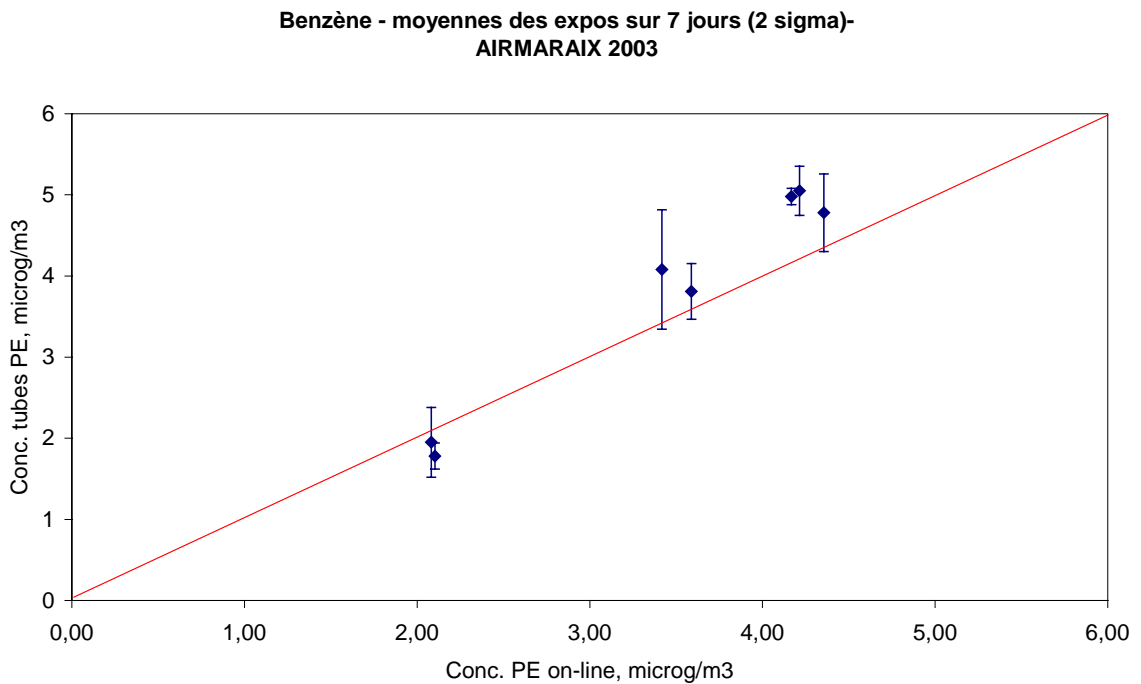


Figure 12 : moyennes et écart-types de mesures en benzène sur le site du Prado en 2003

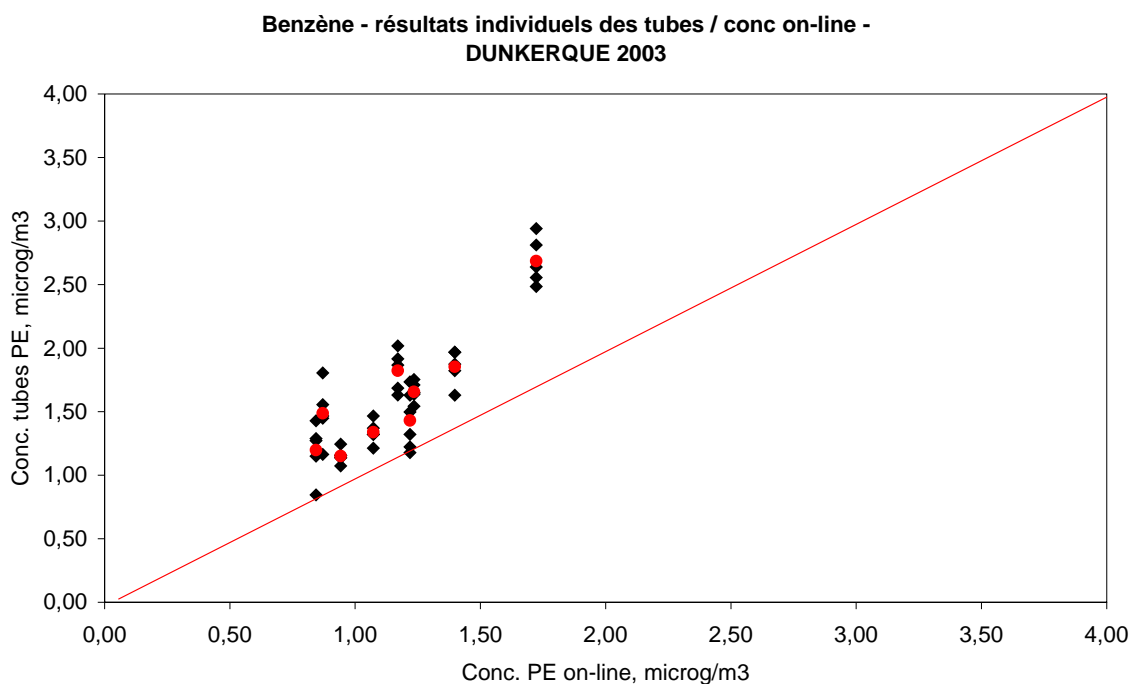


Figure 13 : résultats individuels des tubes RPE sur le site de Dunkerque en 2003 – benzène

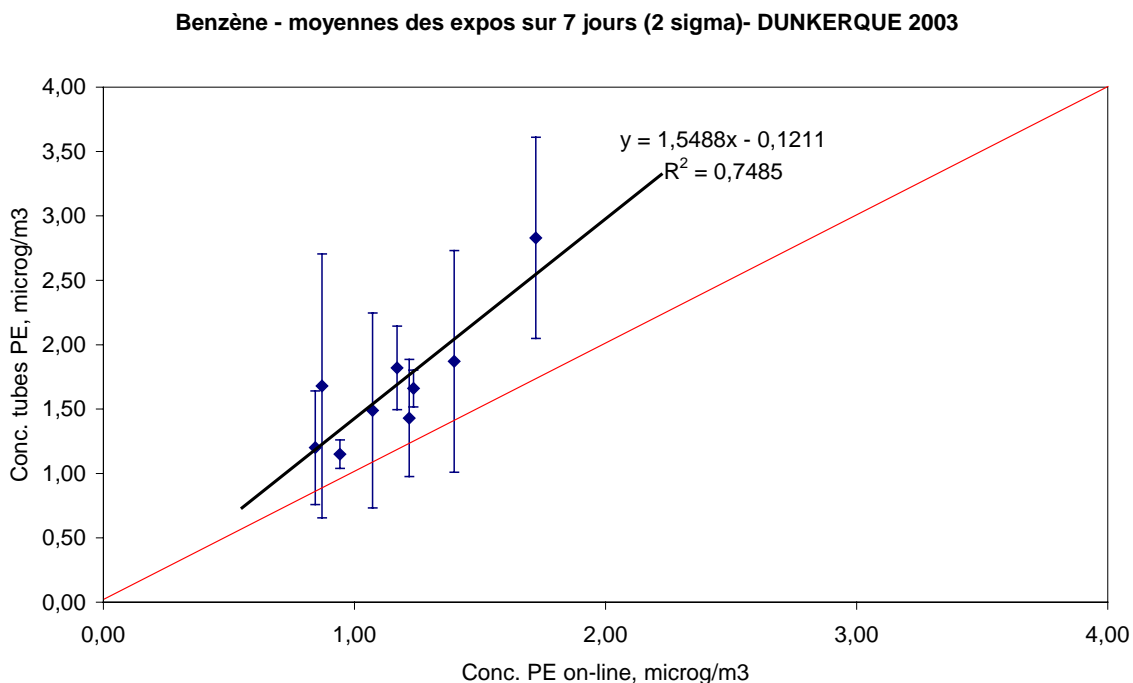


Figure 14 : moyennes et écart-types des mesures en benzène sur le site de Dunkerque en 2003, avec la régression linéaire correspondante

La droite de régression donnée en Figure 14 montrait bien que, en utilisant la vitesse de prélèvement déterminée en chambre d'exposition pour des concentrations de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, on surestimait les concentrations en benzène dès lors que celles-ci étaient inférieures à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Pour la campagne 2004, nous avons donc utilisé la vitesse théorique. Les résultats sont reportés en paragraphes suivants.

5.2 RESULTATS DES EXPOSITIONS DE 7 JOURS EN 2004 : DUNKERQUE + DOUAI

Les figures 15 et 16 donnent les résultats des mesures de benzène à Dunkerque et à Douai en 2004, en utilisant la vitesse théorique de prélèvement. Pour cette première figure, nous avons utilisé les mêmes échelles que pour la campagne 2003 à fin de comparaison.

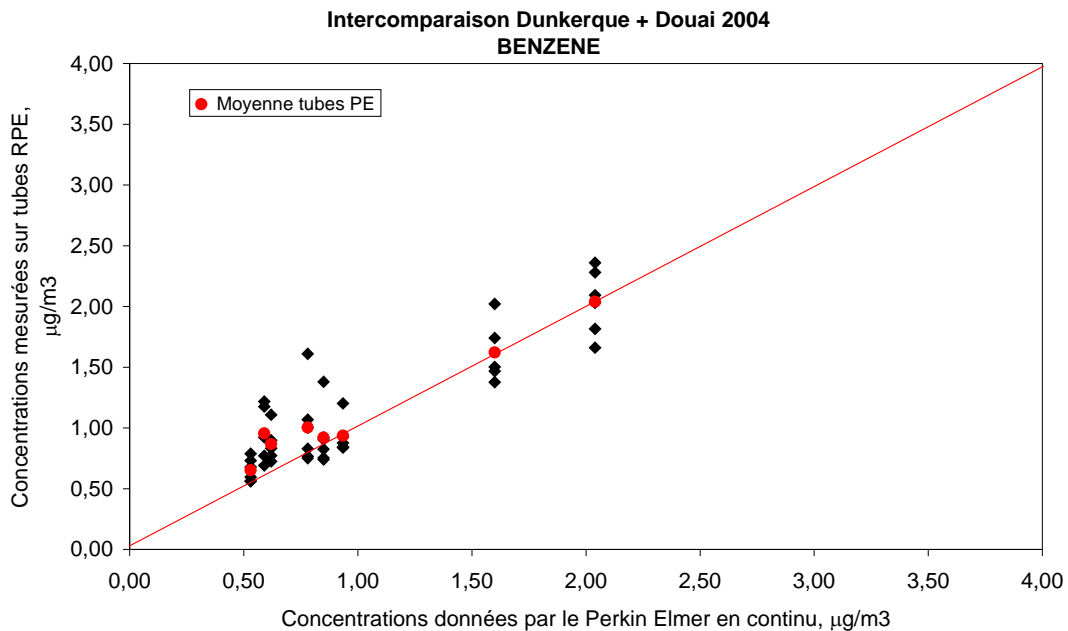


Figure 15 : résultats individuels des mesures en benzène à Dunkerque et Douai – 2004

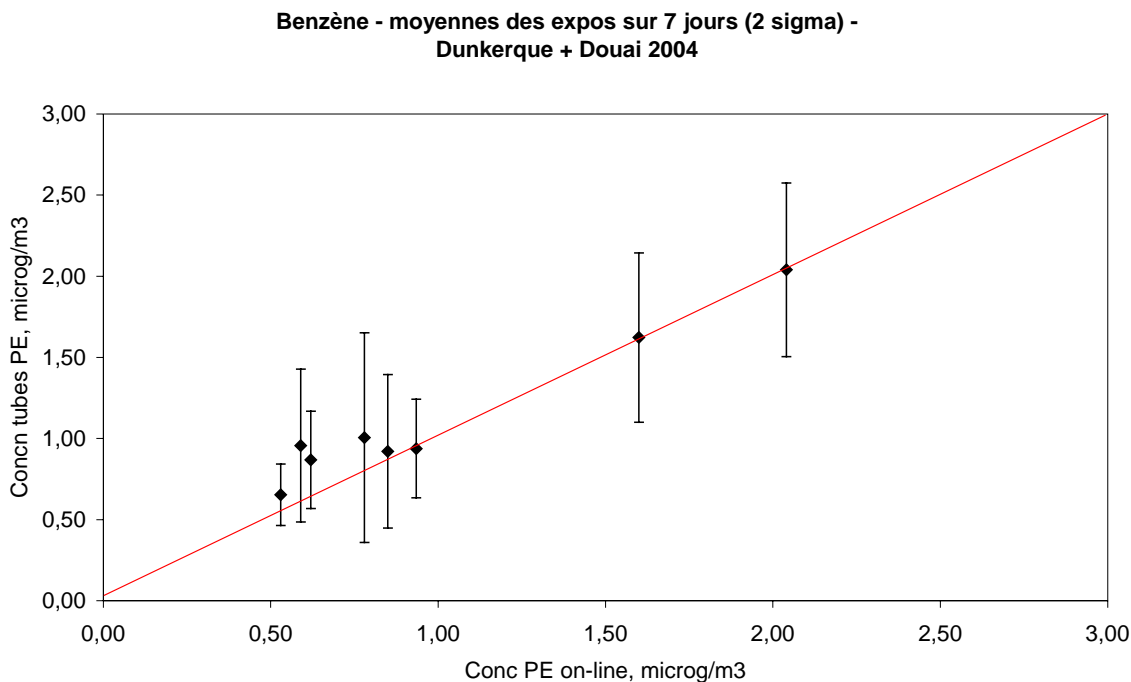


Figure 16 : moyennes et écart-types des mesures de benzène à Dunkerque et Douai - 2004

Par rapport aux analyses de 2003, les résultats individuels de mesure de benzène sont toujours à peu près aussi dispersés par lot de tubes. Cependant, les valeurs moyennes des concentrations de chaque lot sont beaucoup plus concordantes avec la valeur moyennée sur la même période par l'analyseur Perkin Elmer. Ceci provient de l'utilisation de la vitesse de prélèvement théorique, mieux adaptée aux très basses concentrations. En effet, aux basses concentrations en benzène correspondent généralement des teneurs basses aussi pour l'ensemble des COV, et les phénomènes d'adsorption compétitive jouent beaucoup moins que pour des teneurs plus élevées. On se retrouve donc plus près du comportement idéal, représenté par les vitesses de prélèvement théoriques. Néanmoins, aux valeurs les plus basses on peut se retrouver avec des différences relatives importantes : par exemple, pour $0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ indiqués par l'analyseur Perkin Elmer, la moyenne des tubes peut être de l'ordre de $0,9$ à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cela ne représente que $0,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de différence, mais 50 à 60 % en valeur relative. Ce point est à noter pour les interprétations des comparaisons entre expositions de 7 et 14 jours.

La Figure 17 donne les résultats de mesure de toluène à Dunkerque et Douai pour 2004. Les points sont très groupés et très proches des valeurs données pour les mêmes périodes par l'analyseur Perkin Elmer, sauf pour un lot de tubes correspondant à la semaine du 18 au 25 mai à Douai : la moyenne des tubes est de $5,98 \mu\text{g}/\text{m}^3$, soit une valeur supérieure de 28 % à celle donnée par le Perkin. A côté des autres groupes de valeurs, beaucoup plus concordantes puisque la différence entre tubes et analyseur en continu est de 16 % au maximum, elle paraît « anormale ». Il est à noter cependant que nous sommes dans les préconisations de la directive « benzène », qui demande une précision de 30 % autour de la valeur limite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et ce sur le benzène.

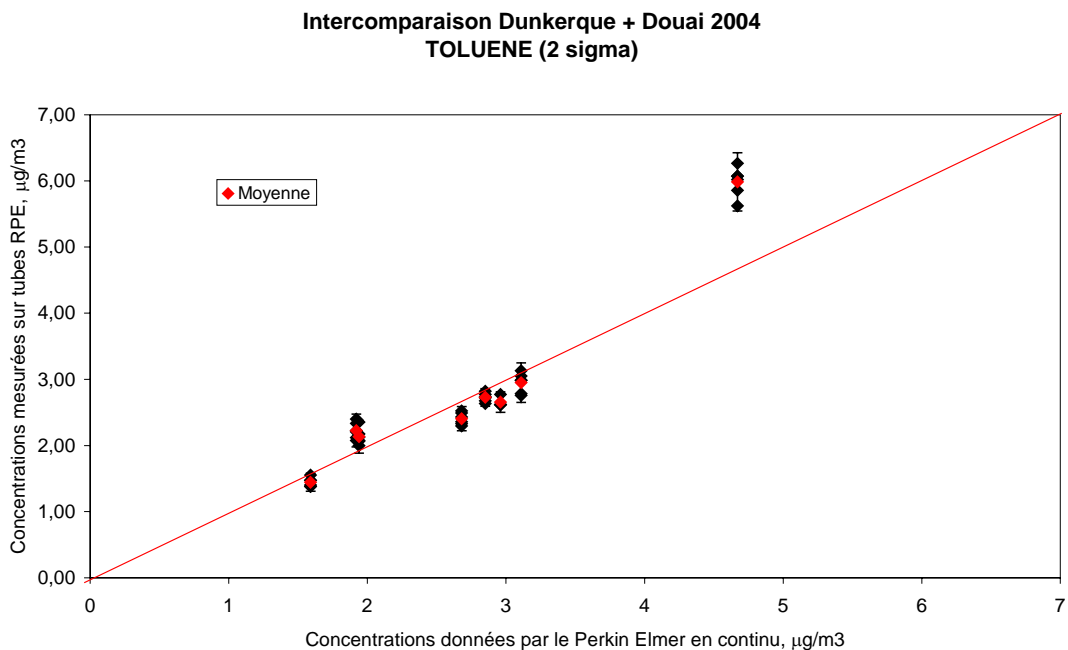


Figure 17 : résultats individuels, moyennes et écart-types pour le toluène à Dunkerque et à Douai en 2004

Les figures 18 et 19 donnent les résultats pour l'éthylbenzène. La Figure 18 montre des valeurs assez groupées sauf pour une ou deux valeurs. La moyenne des valeurs est légèrement sous-estimée, ce qui est montré en Figure 19: on peut faire passer une droite (différente de la droite de régression) par tous les intervalles de confiance (à 2σ) autour des moyennes, et cette droite a comme la bissectrice, une pente de 1.

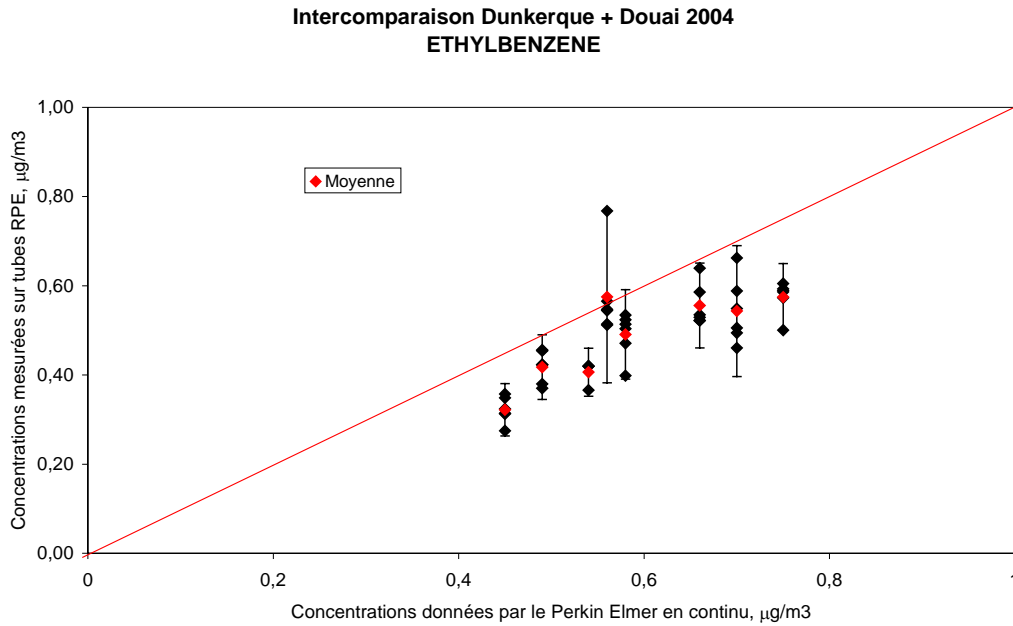


Figure 18 : résultats individuels, moyennes et écart-types pour l'éthylbenzène à Dunkerque et à Douai en 2004

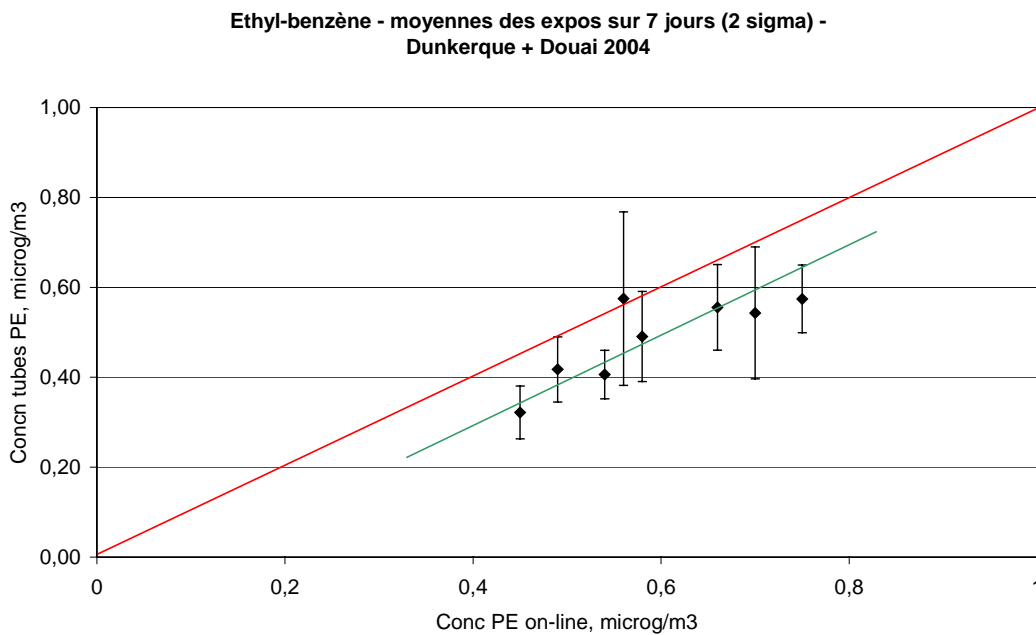


Figure 19 : moyennes et écart-types pour l'éthylbenzène à Douai – 2004

Les figures 20 et 21 donnent les résultats individuels, moyennes et écart-types (2σ) pour les xylènes. Ceux-ci sont plus dispersés que les résultats de benzène ou de toluène, et présentent une légère tendance à la sous-estimation par rapport aux données de l'analyseur en continu, mais de façon beaucoup moins marquée que pour l'éthylbenzène. De plus, les résultats montrent les mêmes tendances entre les isomères des xylènes, or le débit de

prélèvement est mesuré pour l'ortho-xylène, alors qu'il est calculé pour les m+p-xylènes et l'éthylbenzène, ce qui indique qu'il n'y a pas de différence fondamentale pour ces composés entre l'utilisation des débits théoriques et expérimentaux.

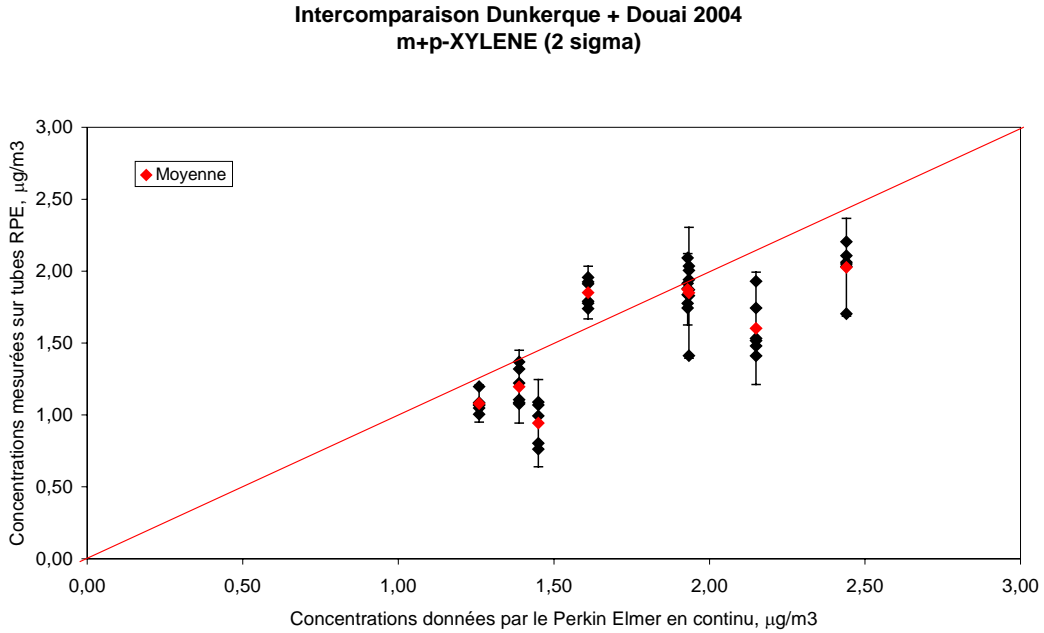


Figure 20 : résultats individuels, moyennes et écart-types pour les m+p-xylènes à Dunkerque et à Douai en 2004

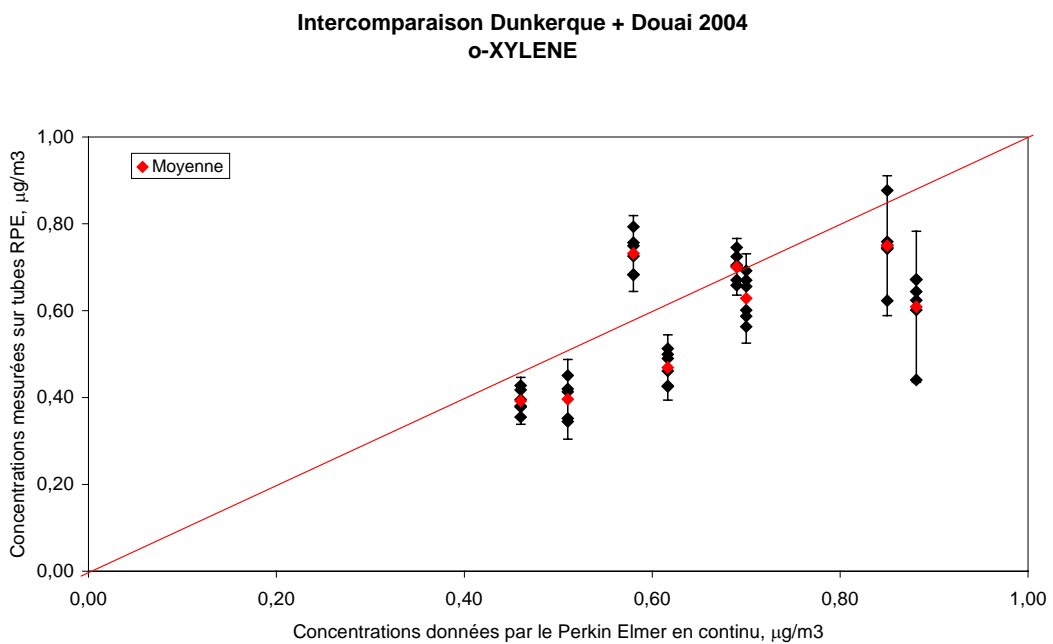


Figure 21 : résultats individuels, moyennes et écart-types pour l'o-xylène à Dunkerque et à Douai en 2004

Comme pour la campagne 2003, le tableau suivant donne les différences, en pour cents, entre les moyennes des tubes RPE exposés 7 jours et les concentrations données par l'analyseur Perkin Elmer. Nous avons repris les mêmes conventions et distingué les différences selon 4 classes :

- Inférieures à 10 % en rouge,
- Egales ou supérieures à 10 % et inférieures à 20 % en vert,
- Egales ou supérieures à 20 % et inférieures à 30 % en bleu,
- Supérieures à 30 % en noir.

Tableau 8: Ecarts entre les moyennes des tubes RPE et les données de l'analyseur, en %

Début période	Ecarts par rapport au Perkin Elmer, %				
	Benzène	Toluène	Ethyl-benzène	m+p-xylènes	o-Xylène
13/01/04	1	-10	-25	-35	-22
20/01/04	0	-5	-22	-25	-10
08/05/04	0	28	-15	-4	-31
25/05/04	-2	-4	-15	-14	-24
09/06/04	13	-10	-23	-17	-12
16/06/04	23	-9	-28	-14	-15
23/06/04	40	10	-16	-3	2
30/06/04	62	16	3	15	26
Différence moyenne	17	2	-18	-12	-11
<i>Rappel 2003 : différences moyennes à Dunkerque</i>	<i>45</i>	<i>-18</i>	<i>-7</i>	<i>-13</i>	<i>-15</i>

On remarque une dégradation de l'écart entre moyennes des concentrations données par les tubes et données du Perkin Elmer, pour le benzène, fin juin et début juillet, les mesures faites avec les tubes étant supérieures à l'analyse en mode on-line. Ces données correspondent à des concentrations très basses (de 0,5 à 1 µg/m³, soit 0,16 à 0,31 ppbv), ce qui, sur des tubes passifs axiaux exposés une semaine, correspond à, au plus, 5 ng de produit analysé. Pour ces quantités, la valeur des blancs, qui représente environ 1 ng de benzène, est loin d'être négligeable, or nous ne retirons pas la valeur des blancs des résultats de l'analyse. Cependant, la moyenne des différences pour le benzène est bien plus faible que pour la campagne 2003, ce qui confirme l'intérêt de l'utilisation de la vitesse de prélèvement théorique pour les faibles concentrations.

La moyenne des différences en toluène est également plus faible qu'en 2003 : les mesures données par les tubes sont beaucoup plus cohérentes avec les données du Perkin en 2004,

pour des concentrations similaires. Les mesures des autres composés montrent des tendances similaires, pour des concentrations semblables, entre 2003 et 2004.

Les figures suivantes répertorient les différences des moyennes des mesures sur tubes par rapport aux données de l'analyseur, par périodes de 7 jours, en 2003 (Figure 22) et en 2004 (Figure 23).

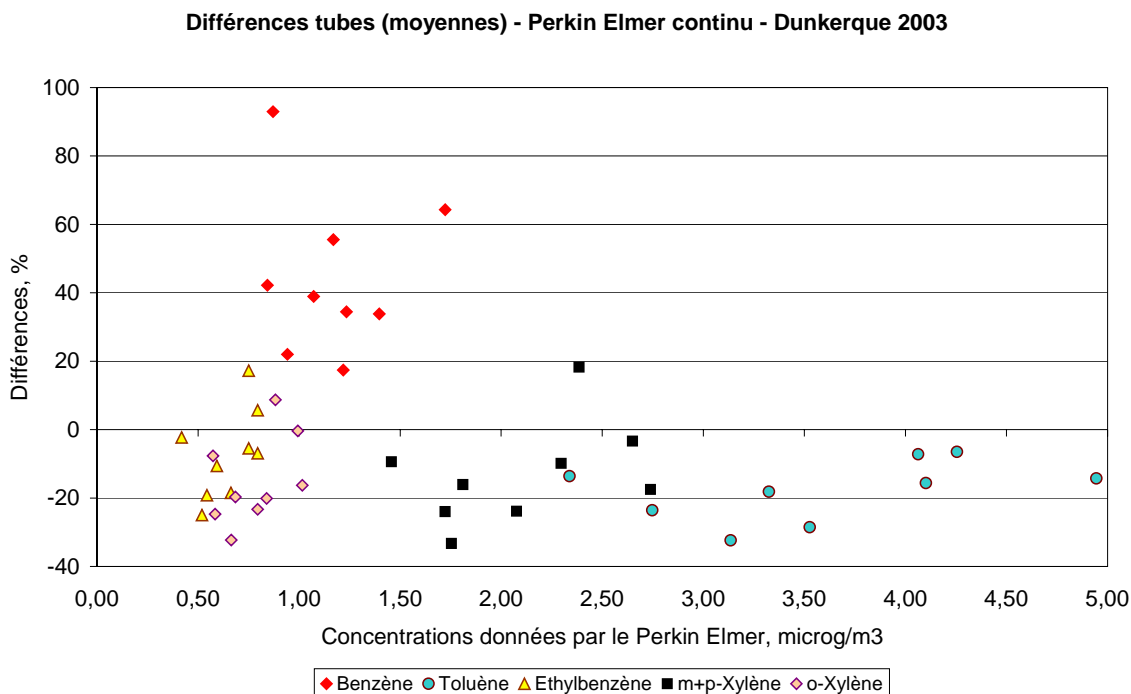


Figure 22 : différences entre tubes et données de l'analyseur, par semaine, en 2003

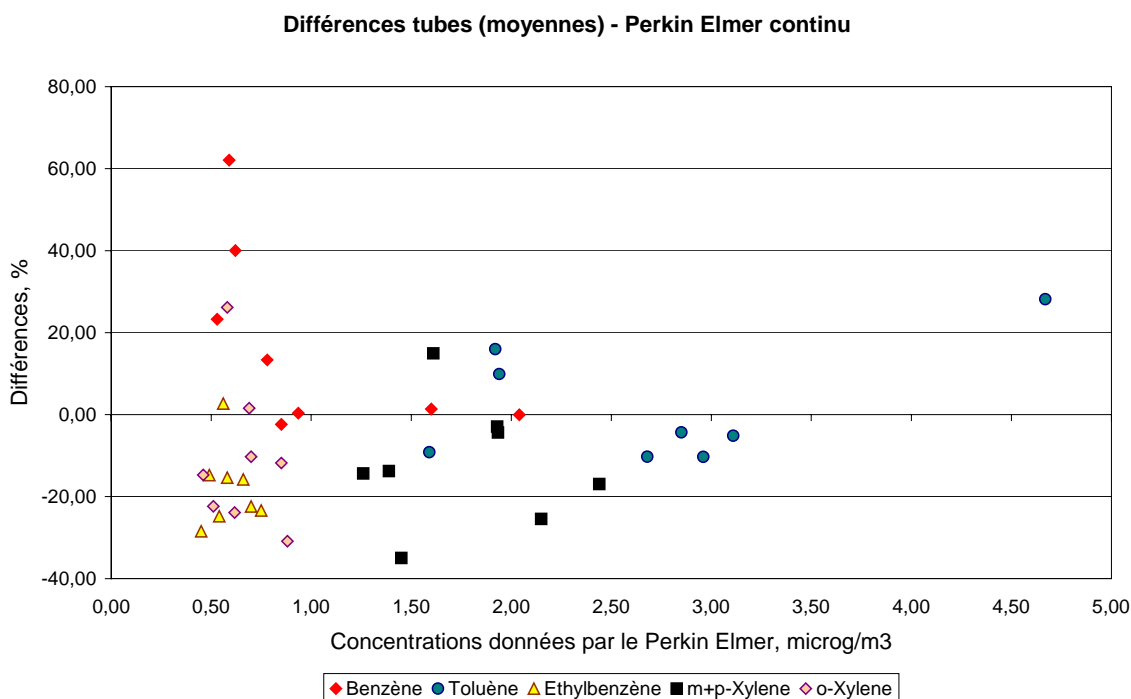


Figure 23 : différences entre tubes et données de l'analyseur, par semaine, en 2004

La Figure 23 montre que, à part une mesure en benzène qui est assez éloignée de la valeur fournie par le Perkin Elmer en continu, l'ensemble des valeurs données par les tubes passifs pour tous les composés se situent dans une fourchette de 30 % autour des valeurs données par l'analyseur en continu, et cela alors que l'on travaille sur des concentrations très basses, comprises entre 0,5 et 3 µg/m³. En règle générale, les mesures effectuées avec les tubes passifs montrent légèrement plus de valeurs sous-estimées que sur-estimées par rapport au Perkin Elmer. Ce n'est cependant pas le cas pour le benzène, pour lequel on peut avoir une légère sur-estimation mais en aucun cas une sous-estimation, et pour lequel les concentrations à partir de 1 µg/m³ sont très bien corrélées avec l'analyseur en continu.

5.3 COMPARAISON ENTRE LES EXPOSITIONS DE 7 ET 14 JOURS

Les figures suivantes donnent, composé par composé, les valeurs comparées entre les expositions de 7 et 14 jours à Douai. Compte-tenu du vandalisme, nous n'avons aucune couverture à Dunkerque entre expositions de 7 et de 14 jours. Nous disposons cependant de 3 périodes de 14 jours quasi-consécutives à Douai.

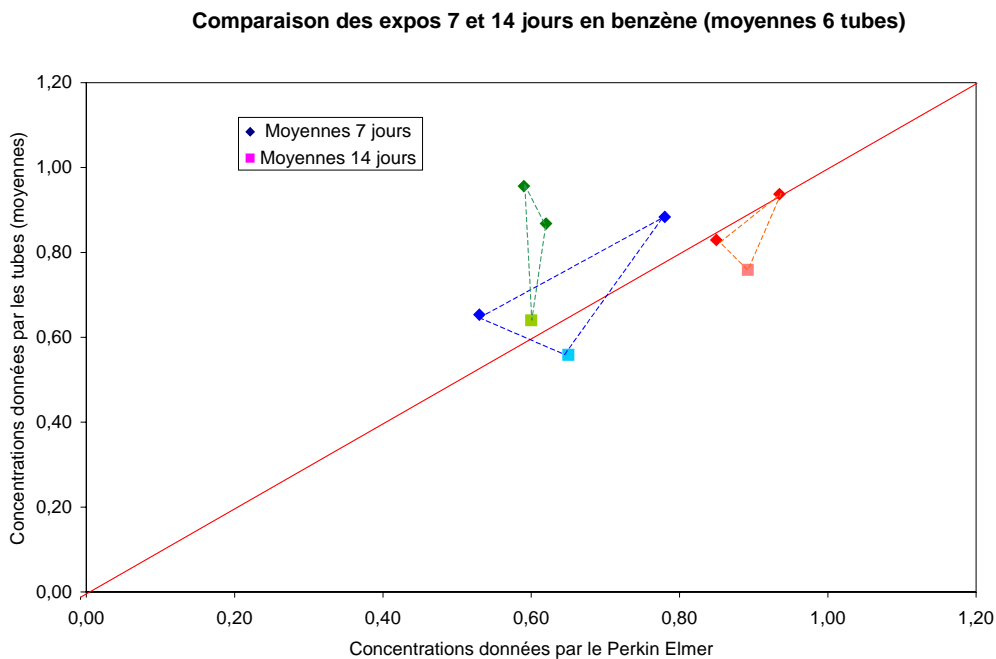


Figure 24 : comparaison des expositions 7 et 14 jours - benzène

Les expositions de 7 et 14 jours ne coïncident pas pour le benzène, surtout pour la dernière quinzaine, de fin juin – début juillet 2004 : les concentrations sont très basses, de l'ordre de 0,60 µg/m³, et donc on a une incertitude plus importante sur la mesure. Cependant, les valeurs systématiquement plus basses pour les mesures sur 14 jours nous font penser au phénomène inverse de ce qui se passait sur les expositions de 7 jours en 2003, lorsque nous avons utilisé la vitesse de prélèvement expérimentale, et non pratique comme pour la campagne 2004. Nous avons donc refait le calcul des concentrations moyennes, en prenant cette fois ci le débit de prélèvement expérimental, pour les expositions de 14 jours

uniquement : voir en Figure 25. On voit sur cette figure que les résultats sont nettement améliorés, et que pour deux périodes, les valeurs des concentrations moyenne à la fois sur 7, et sur 14 jours, sont assez proches des valeurs indiquées par le Perkin Elmer, alors que ces teneurs sont toutes inférieures à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

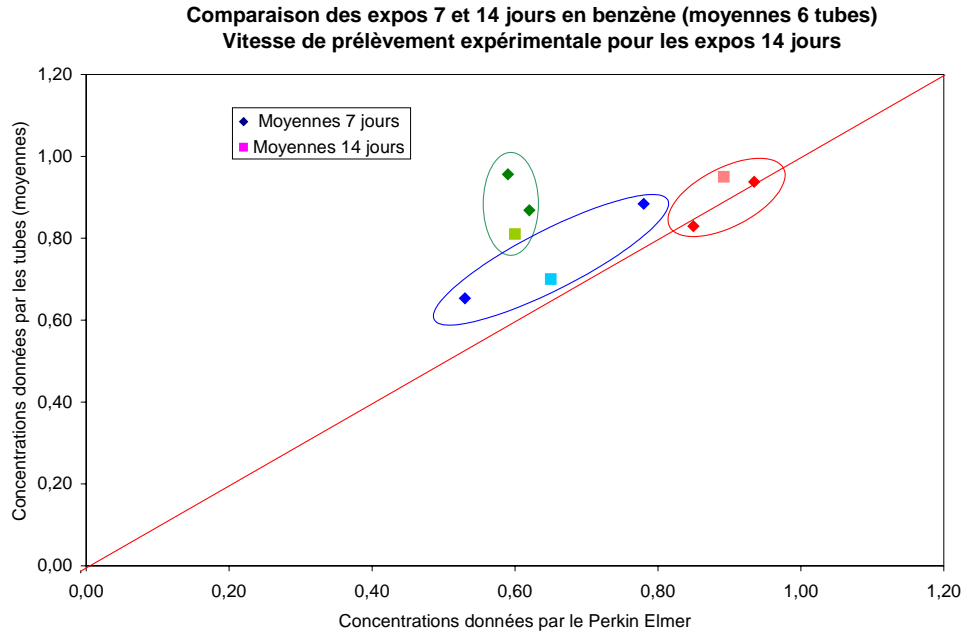


Figure 25 : comparaison des expositions 7 et 14 jours – benzène – U expérimentale pour les expositions de 14 jours

Les résultats entre les expositions de 7 et 14 jours pour le toluène sont bien concordantes : voir figure 26, y compris pour la période incluant l'exposition de 7 jours qui donne un résultat supérieur de 28 % à l'indication du Perkin Elmer (pour cette période, les points sont représentés en rouge).

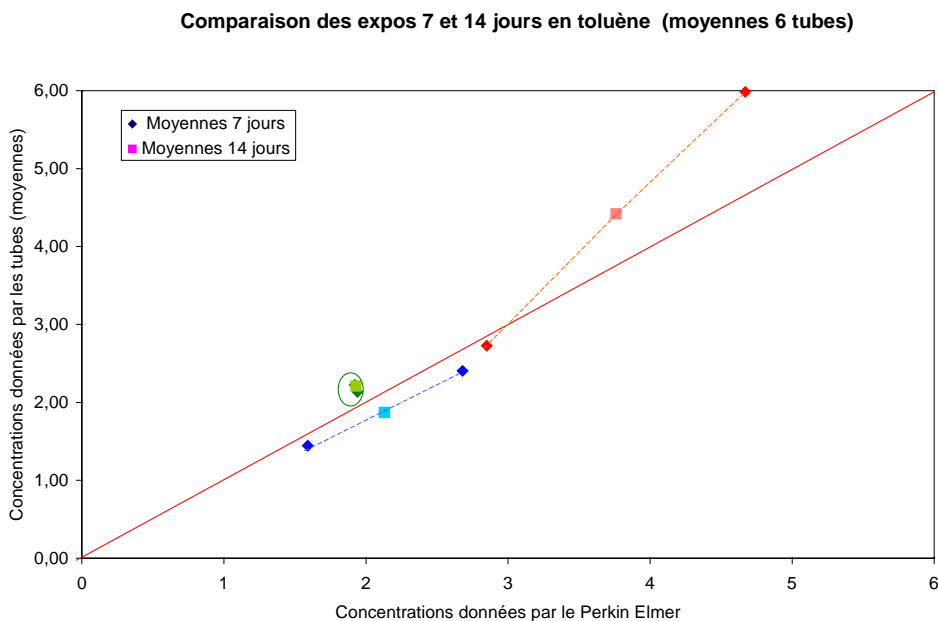


Figure 26 : comparaison des expositions 7 et 14 jours – toluène

Les figures 27 à 29 donnent les comparaisons entre expositions de 7 et 14 jours pour l'éthylbenzène et les xylènes.

Comparaison des expos 7 et 14 jours en éthylbenzène (moyennes 6 tubes)

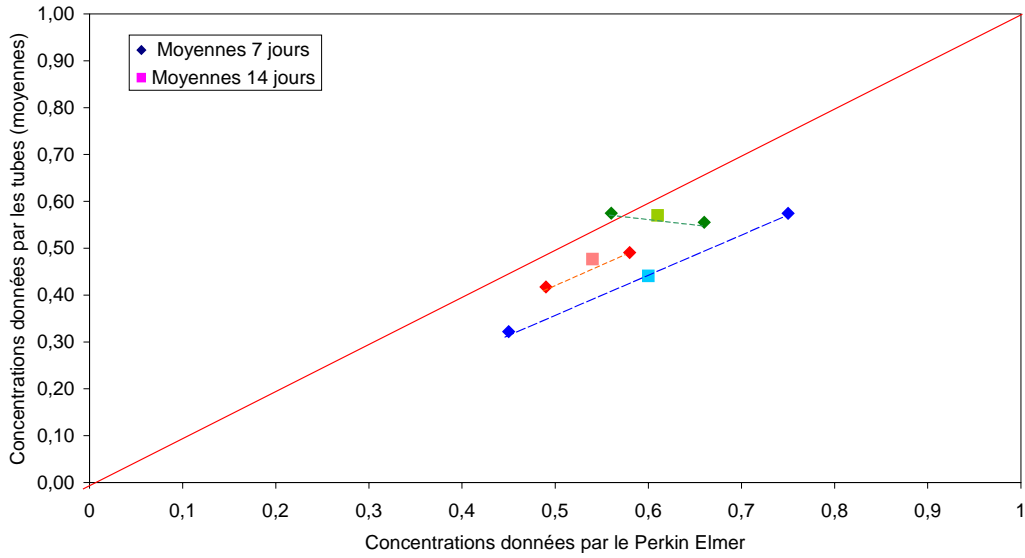


Figure 27 : comparaison des expositions 7 et 14 jours -éthylbenzène

Comparaison des expos 7 et 14 jours en m+p-xylène (moyennes 6 tubes)

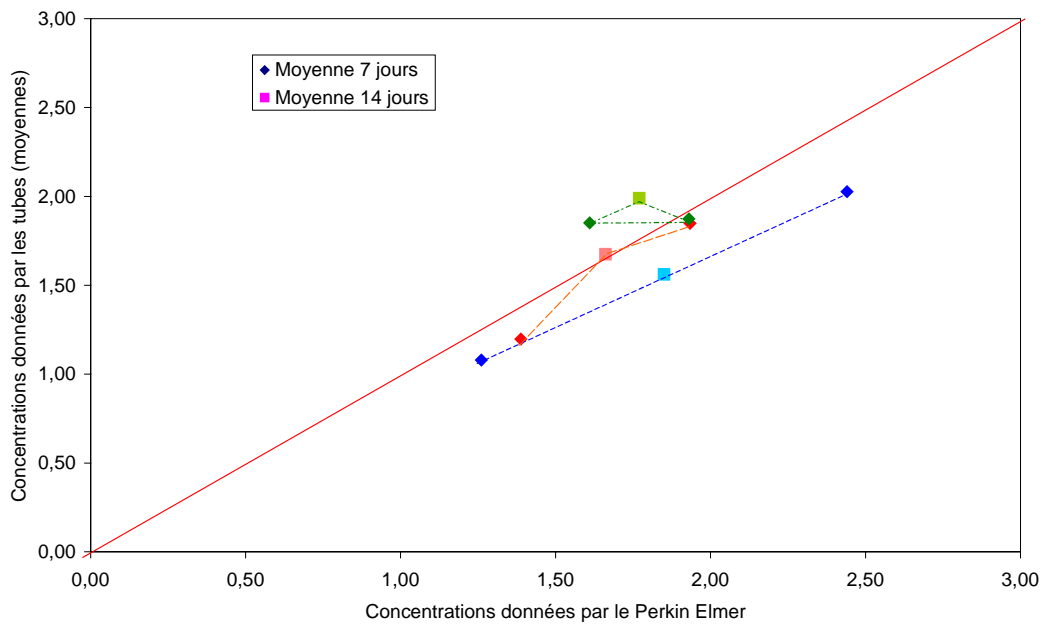


Figure 28 : comparaison des expositions 7 et 14 jours -m+p-xylènes

Comparaison des expos 7 et 14 jours en o-xylène (moyennes 6 tubes)

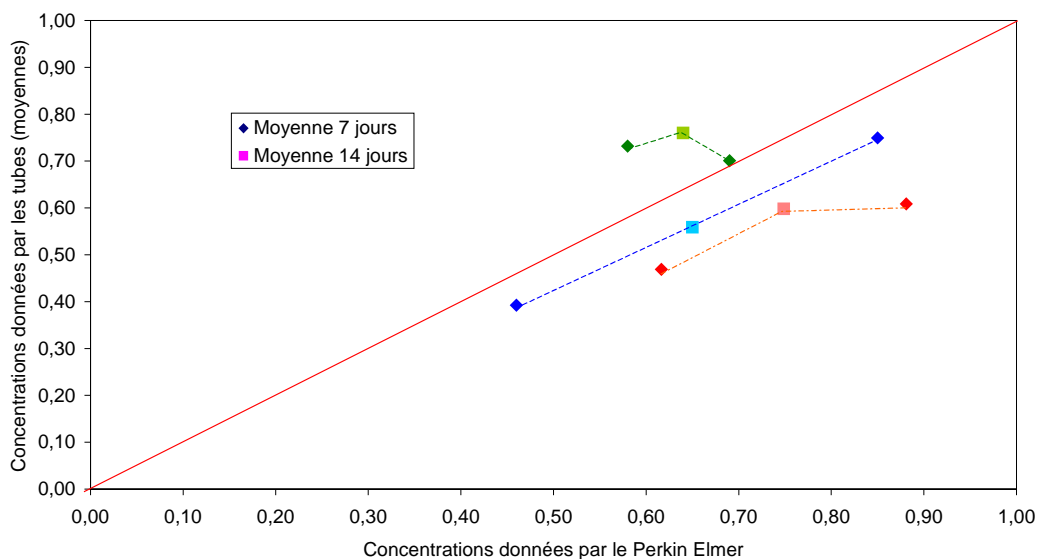


Figure 29 : comparaison des expositions 7 et 14 jours – o-xylène

Les figures 27 à 29 montrent le même comportement pour 3 composés : les périodes se recouvrent bien, sauf comme pour le benzène, les points en vert qui correspondent à la dernière quinzaine d'exposition. Pour les deux autres périodes accessibles, les tubes exposés 14 jours représentent bien une concentration moyenne entre les valeurs des deux expositions successives de 7 jours, et ces valeurs, quoique légèrement sous-estimées, suivent bien celles de l'analyseur en continu.

6. INTERFERENCE DUE A UNE FORTE CONCENTRATION DE TOLUENE. ESSAIS DE TUBES AXIAUX EN CHAMBRE D'EXPOSITION

Sur les adsorbants classiques pour le prélèvement des BTEX à l'air ambiant : les carbones graphités de type Carbopack, Carbotrap, les molécules de benzène adsorbées peuvent être déplacées par les composés ayant une meilleure affinité, donc une énergie de liaison plus grande, avec l'adsorbant, et ce d'autant plus que ces composés se trouvent en forte concentration (référence [3]). Ce phénomène, très sensible sur les tubes Radiello aux concentrations élevées en BTEX, nous avait conduit à introduire les cartouches Radiello thermodésorbables chargées de Carbotrap dans des tubes Perkin Elmer : ce sont les tubes « RPE » (Radiello-Perkin Elmer), que nous utilisons de façon courante au Laboratoire, que nous avons décrits dans le rapport LCSQA 2003 (référence [1]).

Ce phénomène de déplacement d'équilibre peut se produire également sur les tubes axiaux. C'est ce que nous avons voulu étudier. Nous avons donc généré un mélange proche de ceux de nos précédents essais, mais en ajoutant une forte concentration de toluène. Les conditions des différentes générations sont rappelées dans le tableau ci-dessous. Pour l'essai à forte concentration en toluène, nous avons utilisé prioritairement des tubes axiaux classiques Perkin Elmer (et non les tubes RPE spécifiques à l'INERIS), chargés de Carbopack B. Ce sont des tubes similaires à ceux utilisés, par exemple, par ATMO PICARDIE. La longueur de diffusion étant inférieure de 4 mm par rapport à nos tubes « RPE », la vitesse de prélèvement est légèrement différente (en benzène par exemple, la vitesse mesurée sur 14 jours à 5 µg/m³, est de 0,55-0,56 ml/min pour les tubes Perkin Elmer, alors qu'elle est de l'ordre de 0,40-0,43 ml/min pour les tubes RPE).

Au niveau des concentrations générées, la concentration en benzène de cet essai, de 8 µg/m³, se trouvant entre celles d'essais précédents, nous rappelons les résultats pour ces différents teneurs (références C1 et C2).

Tableau 9: concentrations des différents essais en chambre d'exposition

Concentrations, µg/m ³	C1 (essais NPL + INERIS, 2001-2003)	C2 (essai NPL 2001)	Expo 4 : forte concentration toluène 2004
Benzène	5	10	8
Toluène	20	30	162
Xylène	5	10	8

Les vitesses mesurées pour les différentes concentrations sont reportées dans le Tableau 10 et sur les figures 30 et 31.

Tableau 10: vitesses de prélèvement de tubes axiaux Perkin Elmer, chargés de Carbopack B, pour les différents mélanges BTX

Durée d'exposition jours	Expo 1 C1 benzène	Expo 1 C2 benzène	Expo 4 benzène (2004)	Expo 1 C1 toluène	Expo 1 c2 toluène	Expo 4 toluène (2004)
3	0,66	0,58		0,52	0,51	
5	0,61	0,55	0,55	0,52	0,49	0,52
14	0,56	0,54	0,51	0,52	0,51	0,54

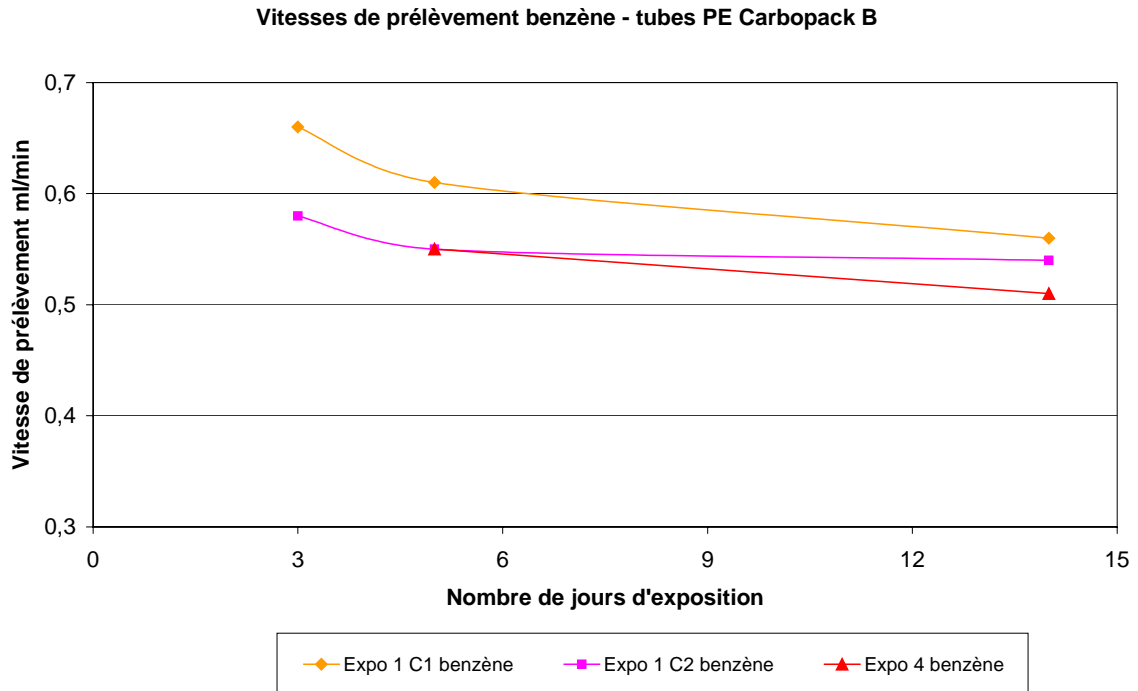


Figure 30 : vitesses de prélèvement pour le benzène sur des tubes Perkin Elmer / Carbopack B

Des problèmes expérimentaux ne nous a pas permis d’exploiter les résultats des expositions que pour des durées de 5 et 14 jours.

Pour le benzène, malgré la présence de toluène à forte concentration, on voit que la vitesse de prélèvement est du même ordre de grandeur que pour des concentrations plus « normales » à l’air ambiant. Il y a une légère chute du débit de prélèvement entre 5 et 14 jours, mais elle est du même ordre de grandeur que celle observée sur ces mêmes tubes pour les concentrations C1.

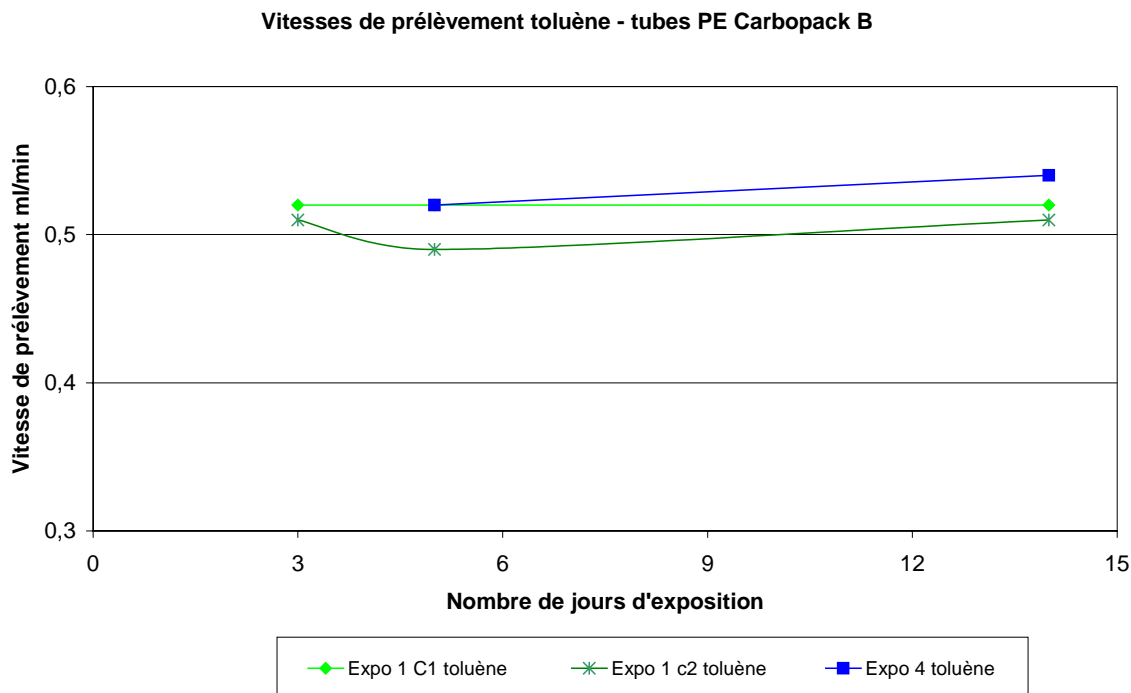


Figure 31 : vitesses de prélèvement pour le toluène sur des tubes axiaux Perkin Elmer / Carbopack B

En ce qui concerne le toluène, le comportement est similaire à celui observé pour les concentrations C1.

Cet essai partiel, qui serait à approfondir, permet néanmoins de dire que sur les tubes passifs axiaux, la présence de toluène en concentrations sensiblement plus élevées que la normale n'influe pas notablement sur les vitesses de prélèvement, qu'il s'agisse du benzène ou du toluène lui-même.

7. ESSAIS SUR LA CHAMBRE D'EXPOSITION : COMPARAISON DE TUBES ACTIFS ET PASSIFS POUR LA MESURE DES BTEX

7.1 CONTEXTE :

La Directive-fille Européenne sur le Benzène prévoit que la mesure de la moyenne annuelle (avec une valeur limite de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à atteindre en 2010) doit être effectuée par « prélèvement par pompage suivi d'une analyse par chromatographie ». Le jeu de normes européennes qui devraient être bientôt publiées, les prEN parties 1 à 5, couvrent différentes méthodes de prélèvement : tubes actifs, tubes passifs et analyseurs en continu. Il a donc semblé utile de comparer en chambre d'exposition, 3 des 5 méthodes préconisées au niveau du CEN.

La Grande-Bretagne a eu une démarche différente : récemment, les 13 analyseurs de marque CHROMPACK, qui permettaient de réaliser en quasi-continu la mesure de 26 COV de la liste des précurseurs d’ozone ont été arrêtés, en partie faute de maintien de ces matériels par VARIAN, en partie parce que ces analyses horaires représentaient une masse énorme de données à traiter, alors qu’il s’agit principalement d’établir la moyenne annuelle en benzène.

Les 13 sites COV ont donc été remplacés par 35 sites sur lesquels le NPL a déployé un système « maison », comprenant une pompe, un débitmètre massique, une électrovanne et 2 tubes montés en parallèle. L’utilisation d’un nouvel adsorbant, le Carbopack X, permet de pomper des volumes d’air plus importants que sur les carbones graphités classiques (Carbotrap B, Carbopack B) sans atteindre le volume de rupture du benzène. Ainsi, avec un débit de pompage réglé à 10 ml/minutes, les deux tubes étant alimentés alternativement toutes les 10 minutes, la durée de prélèvement est portée à deux semaines, soit un prélèvement de 100 litres sur chacun des tubes. Les deux tubes sont ensuite analysés sur le Turbomatrix du NPL. Si les deux résultats sont similaires, le prélèvement est validé.

Cette démarche, qui nous a été présentée lors d’une visite début 2004 au NPL, nous a paru intéressante en complément des campagnes de tubes passifs réalisées en France. C’est pourquoi nous avons demandé au NPL de disposer de l’un de leurs systèmes pour 6 mois, afin de l’utiliser sur notre chambre d’exposition, en comparaison avec des tubes passifs.

Parallèlement à cette démarche, nous avons été contactés par la Société TERA Environnement qui commercialise des systèmes de conditionnement et de prélèvement automatiques de tubes d’adsorbant. TERA a ainsi mis à notre disposition l’un de leurs préleveurs, un appareil qui comporte deux séries de 12 tubes en parallèle. Une des rampes est équipée d’un système Peltier permettant de travailler en température régulée, légèrement sub-ambiante afin d’éviter les problèmes de prélèvements à des températures ambiantes élevées (par 40-50°C pendant la période estivale). Chaque rampe de tubes est munie de sa pompe et de son débitmètre massique (DBM). TERA a modifié l’appareil mis à notre disposition, en installant des DBM d’une gamme de 0 à 20 ml/min, de façon à ce que nous puissions effectuer des prélèvements à 10 ml/min, de façon similaire à ce que permet l’appareil du NPL.

De plus, les AASQA du Grand Est ont mis à notre disposition 3 de leurs préleveurs UMEG. Ce système est généralement utilisé pour prélever des COV légers, à partir de 3 atomes de carbone sur des tubes Perkin Elmer AirToxics (2 zones). Il est équipé d’un chargeur 14 tubes et d’une membrane nafion qui ne nécessite pas l’utilisation d’une bouteille d’air (l’air sortant de la pompe sert de contre-courant pour la membrane Nafion).

L’objectif de cette étude est double. Le premier est de comparer 3 des 5 méthodes préconisées par le CEN pour la mesure du benzène. Le second est de comparer 3 types de préleveurs automatiques ayant des caractéristiques techniques différentes.

7.2 DESCRIPTION DES ESSAIS

7.2.1 Essai préliminaire

Le premier essai a été réalisé à des concentrations en B/T/X de 5/20/5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur une période de 14 jours sous des conditions standards de température, d’humidité relative et de vitesse de vent ($T \approx 20^\circ\text{C}$, $HR \approx 50\%$ et $v \approx 0.5\text{m/s}$).

Les tubes passifs utilisés sont des tubes axiaux Perkin Elmer, que nous utilisons en routine au Laboratoire et des tubes radiello (code 145). 12 tubes axiaux et 12 tubes radiaux ont été placés dans la chambre pour déterminés les concentrations à J+7 et J+14. Atmo Picardie nous a demandé d'exposer également 6 de leurs tubes passifs, axiaux, sur une durée de 14 jours, les analyses étant faites chez eux.

Les concentrations déterminées par prélèvements passifs ont été comparé à celles obtenues par prélèvements actifs sur Carbopack X (au moyen de 3 préleveurs différents) et par un analyseur en continu. Les caractéristiques des préleveurs sont données dans le tableau 11. L'analyseur en continu est de type VOC71M (Environnement S.A)

Tableau 11. Description des préleveurs

Matériel	Débit de prélèvement (ml.min ⁻¹)	Tubes actifs	Caractéristiques des préleveurs	Nombre de tubes pour couvrir une période de 14 jours
NPL	10	Carbopack X	Prélèvement alternatif sur 2 tubes toutes les 10 minutes	2
Tera env	10	Carbopack X	Peltier sur une rampe	4 (2 tubes par rampe)
UMEG	10*	Carbopack X	Membrane Nafion	2
UMEG	20	Carbopack X	Membrane Nafion	4

* Le débit normalement utilisé par les AASQA du Grand-Est sur les préleveurs UMEG est de 70 ml.min⁻¹. Des test réalisés par l'ASPA ont montré que la précision des débitmètres massiques n'était pas affectée à un débit de 20ml.min⁻¹. Le débit d'un des préleveurs a été fixé à 10 ml.min⁻¹ dans le but de réduire le nombre de tubes nécessaire pour couvrir deux semaines de prélèvement.

Les résultats de cet essai ainsi que les essais complémentaires (Tableau 12) seront présentés dans un rapport intermédiaire LCSQA 2005.

7.2.2 Essais complémentaires

Des essais en chambre d'exposition (Tableau 12) et en atmosphère réelle seront réalisés début 2005 pour compléter cette évaluation.

Tableau 12. Description des essais complémentaires en chambre d'exposition

Conditions opératoires	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4
Température (°C)	20	20	20	30
Humidité relative (%)	50	50	50	70
Concentrations en benzène (µg/m ³)	10	2	Concentrations différentes chaque jour (J ₀ =2 ; J ₊₁ =5, J ₊₂ =10, J ₊₃ =2, etc...)	5

8. CONCLUSION

Ce rapport présente les résultats des essais que nous avons mené dans le cadre du programme LCSQA 2004.

Les tests effectués sur le prélèvement des précurseurs d’ozone sur tube en présence d’humidité ont montré qu’une analyse quantitative sur tube multi-zones est impossible à moins que l’eau soit éliminée en amont du tube. L’élimination de l’humidité au moyen d’une membrane Nafion semble être une alternative efficace pour minimiser les problèmes de prélèvement et d’analyse liés à la présence d’humidité. Ces travaux montrent que la mesure des précurseurs de l’ozone à partir de **3** atomes de carbone est possible sur tubes d’adsorbants multi-zones, moyennant un certain nombre de précautions. Pour analyser les composés à partir de **2** atomes de carbone, il est impératif de prélever par canisters.

Les essais réalisés cette année ont montré que l’analyse des précurseurs d’ozone par canisters ne pose pas de réel problème à l’exception de quelques composés (par exemple l’acétylène) à des concentrations relativement hautes. Les résultats obtenus par l’INERIS et l’EMD sont assez concordants. Les écarts sont plus importants à faibles concentrations mais restent acceptables pour les composés légers jusqu’au benzène (de l’ordre de 30 à 40% pour des concentrations proches de 0.1 ppbv). Des écarts plus importants ont été notés pour des concentrations inférieures car les concentrations sont proches des seuils de quantification. En ce qui concerne les composés plus lourds, il a été constaté que les concentrations de l’INERIS sont surestimées par rapport à celles de l’EMD. Un effet mémoire pour les composés les plus lourds est probablement l’explication pour cette surestimation.

Les travaux sur site consistant à l’évaluation et à la comparaison entre des échantillonneurs passifs (du type Perkin Elmer pour l’INERIS et Radiello pour l’EMD) et un analyseur Turbomatrix on-line conforte l’intérêt de l’utilisation de la vitesse de prélèvement théorique (**0,50 ml/min**) pour des concentrations en benzène **inférieures à 2 µg/m³** et 1 prélèvement **d’une semaine**. Les écarts entre les concentrations fournies par la Perkin Elmer et les tubes passifs PE pour l’ensemble des données et pour tous les composés se situent dans une fourchette de 30% et cela alors que l’on travaille sur des concentrations très basses, comprises entre 0,5 et 3 µg/m³. Pour les très basses concentrations en benzène (de 0,5 à 1 µg/m³, soit 0,16 à 0,31 ppbv), il a été noté que la qualité des blancs a un impact non négligeable sur les concentrations déterminées. Les tubes passifs surestiment constamment les valeurs données par l’analyseur on-line car la valeur des blancs n’est pas soustraite des résultats de l’analyse. Pour des prélèvements de benzène **de 2 semaines** par tubes passifs, la **vitesse de prélèvement expérimentale** doit être utilisée.

La présence de co-polluants à des concentrations supérieures à la normale est susceptible de modifier les vitesses de prélèvement du benzène. Cet aspect a été vérifié sur la chambre d’exposition en générant des concentrations en toluène de l’ordre de 150 µg/m³. Il est ressorti de ce test que la présence de toluène en concentrations sensiblement plus élevées que la normale n’influe pas notablement sur les vitesses de prélèvement des tubes axiaux RPE, qu’il s’agisse du benzène ou du toluène lui-même.

Des essais consistant à comparer trois méthodes préconisées au niveau du CEN pour la mesure du benzène (passif par désorption thermique, actif par désorption thermique et analyseur en continu) ont débuté à la fin de l'année 2004. Les résultats de ces essais seront donnés début 2005 dans un rapport complémentaire.

9. REFERENCES

- [1] ZDANEVITCH I. (2003) : « Mesure des BTEX par tubes passifs : étude sur site et mesures en chambre d'exposition ». Rapport INERIS, convention LCSQA 03000115
- [2] LUGG G. A. (1968) : « Diffusion coefficients of some organic and other vapors in air ». *Analytical Chemistry*, vol 47 n° 7, pp 1072-1077
- [3] BATES M., GONZALEZ-FLESCA N., COCCEO V., SOKHI R. (1997) : « Ambient volatile organic compound monitoring by diffusive sampling. Compatibility of high uptake rate samplers with thermal desorption ». *Analyst*, vol 122, pp 1481-1484