

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

ETUDE N°10

**ETUDE DE L'ANALYSEUR DE
BTX 2000G SERES**

**Alexandre TOMAS et Nadine LOCOGE avec
la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
Décembre 2002**

SOMMAIRE

RESUME.....	1
1 – INTRODUCTION.....	3
2 – PRESENTATION DE L'ANALYSEUR.....	3
2.1 – Description.....	3
2.2 – Fonctionnement.....	6
2.3 – Principe de calcul des concentrations.....	9
2.4 – Etalonnage de l'analyseur.....	12
2.4.1 – Méthode manuelle.....	12
2.4.2 – Méthode automatique.....	15
2.5 – Conditions de traitement et d'exploitation des données.....	15
2.6 – Problèmes rencontrés.....	16
3 – PERFORMANCES ANALYTIQUES.....	17
3.1 – Répétabilité.....	17
3.2 – Stabilité.....	22
3.3 – Linéarité.....	24
3.4 – Limites de détection.....	26
3.5 – Interférents.....	27
3.5.1 – Choix de la procédure.....	27
3.5.2 – Résultats obtenus.....	29
4 – COMPARAISON AVEC L'ANALYSEUR PERKIN.....	30
4.1 – Fonctionnement de l'analyseur Perkin.....	30
4.2 – Mise en place des analyseurs.....	30
4.3 – Résultats obtenus.....	31
5 – CONCLUSION.....	36
ANNEXE.....	39

RESUME de l'étude n°10 du rapport d'activités de l'EMD 2002**Etude suivie par : Alexandre Tomas****Tél : 03.27.71.26.51****ETUDE DE L'ANALYSEUR DE BTX 2000G SERES**

L'étude de l'analyseur de BTX 2000G SERES entre dans le cadre des travaux du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

La première partie de ce rapport est consacrée au fonctionnement de l'analyseur. Celui-ci diffère en effet des analyseurs traditionnels, basés sur la chromatographie en phase gazeuse. Le principe de mesure de l'analyseur BTX SERES est la spectrométrie d'absorption dans l'UV après une étape de préconcentration sur charbon actif. L'analyseur BTX SERES est par ailleurs plus autonome, son fonctionnement ne nécessitant pas l'utilisation de gaz annexes.

Les problèmes techniques rencontrés au cours de l'étude (défauts de lampe) et les interventions du constructeur (modifications du fonctionnement) ont montré qu'il est nécessaire d'améliorer la fiabilité de l'analyseur. Il convient de relever cependant que l'analyseur testé au laboratoire était un 'prototype'.

D'après les essais menés dans le cadre de cette étude, il apparaît que l'analyseur présente une bonne linéarité dans la plage de concentrations 0-50 ppb. De plus, les limites de détection se sont révélées satisfaisantes pour le benzène, en particulier pour des cycles d'échantillonnage d'une heure ($LD = 0,29 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), moins favorables par contre pour le toluène et le p-xylène. Compte-tenu des résultats obtenus, des concentrations inférieures à 1 ppb en toluène ou en p-xylène seront difficilement mesurées pour des cycles d'échantillonnage d'une heure.

L'étude de la répétabilité de l'analyseur a montré un décalage dans la réponse des 2 pièges. Par conséquent, les coefficients de variation calculés ne sont pas très bons, même pour des cycles d'une heure (benzène $\approx 4\%$, toluène et p-xylène $\approx 10\%$).

Du point de vue de sa stabilité, l'analyseur n'a pas donné de résultats très concluants. Il a présenté une instabilité lors des changements d'environnement nécessaires à cette étude (déplacement dans l'agglomération de Dunkerque et retour à Douai) et nécessite par conséquent un étalonnage fréquent.

Dans la pratique, cet étalonnage se révèle assez lourd, étant donné le temps de stabilisation de la mesure 4 à 5 cycles et le temps d'application de la procédure Calibrage Carbo B / Carbo A, soit au minimum une durée de 6 h pour des cycles de 30 min. Le débit d'échantillonnage de l'analyseur étant d'environ 1,3

$\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, cette durée d'étalonnage correspond à un volume minimum de 550 L. Un tel volume nécessaire pour réaliser l'étalonnage rend très difficile l'utilisation d'une bouteille basse concentration (quelques dizaines de ppb). En effet, une bouteille B11 à une pression initiale de 150 bars ne permettrait de réaliser que trois étalonnages. Il est donc indispensable d'utiliser des bouteilles hautes concentrations (de l'ordre du ppm) et le système de dilution associé. Pour des cycles de 1 h, la durée nécessaire pour réaliser un étalonnage complet et le volume de gaz étalon utilisé sont multipliés par deux.

Quelques interférents possibles ont été étudiés : l'éthylbenzène, dont la structure moléculaire est proche de celle du toluène, a présenté une interférence avec ce dernier ; le cyclohexane (de façon étonnante) a présenté une interférence avec le benzène.

Enfin, la mise en parallèle de l'analyseur BTX SERES avec l'analyseur Perkin-Elmer sur le site de Grande-Synthe (agglomération dunkerquoise) a permis d'observer l'analyseur en situation réelle. L'évolution des teneurs en benzène, toluène et p-xylène dans l'atmosphère est globalement assez bien reproduit par l'analyseur BTX SERES, malgré une dispersion plus grande des mesures (cohérent avec l'étude au laboratoire).

L'analyseur BTX 2000G SERES s'avère donc être assez bien conçu pour la mesure du benzène dans l'air ambiant, mais ses capacités à mesurer le toluène et le p-xylène sont encore limitées. Les possibilités d'amélioration existantes permettent de penser que cet analyseur trouvera sa place parmi les outils de suivi des teneurs en BTX dans l'air ambiant.

1 - INTRODUCTION

L'objet de ce rapport est de présenter les résultats obtenus lors de l'étude de l'analyseur de BTX (Benzène, Toluène et p-Xylène) 2000G développé par la société SERES dans un partenariat avec l'Ecole des Mines de St Etienne. Cette étude s'inscrit dans le cadre des travaux du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) portant sur la mesure des Composés Organiques Volatils (COV) dans l'air ambiant.

Dans la première partie de ce rapport, nous présentons les caractéristiques techniques de l'analyseur BTX 2000G ainsi que son principe de fonctionnement et le type de résultats disponibles en fin d'analyse.

Dans une deuxième partie, nous exposons les tests effectués en vue de déterminer les performances analytiques de l'appareil (répétabilité, stabilité, linéarité, limites de détection et sélectivité).

La dernière partie est consacrée aux résultats obtenus lors d'une campagne de mesure (10 semaines à Grande-Synthe, agglomération dunkerquoise), durant laquelle l'analyseur BTX 2000G SERES était placé en parallèle avec l'analyseur Perkin-Elmer.

2 - PRESENTATION DE L'ANALYSEUR

L'originalité de l'analyseur BTX 2000G SERES par rapport à ceux développés jusqu'à ce jour est son principe de mesure. En effet, tandis que les analyseurs de COV classiques (et plus particulièrement les analyseurs de BTX) sont basés sur la technique de chromatographie en phase gazeuse pour la séparation des polluants, et l'ionisation de flamme (FID) ou la photoionisation (PID) pour leur détection, l'analyseur BTX 2000G SERES utilise la technique de spectrophotométrie d'absorption UV pour l'identification et la quantification du benzène, du toluène et du p-xylène dans un échantillon d'air ambiant, sans séparation préalable. La relative 'simplicité' de cette technique d'analyse a permis le développement d'un appareil simple d'utilisation et relativement bon marché (prix estimatif ~ 18000 €).

A l'instar de plusieurs autres analyseurs, le BTX 2000G SERES préconcentre l'échantillon gazeux sur un piège rempli d'un adsorbant (carbotrap) pour améliorer la sensibilité globale de l'appareil. La mise en parallèle de deux pièges, l'un servant à échantillonner pendant que l'autre est en phase de nettoyage par rétrobalayage, permet d'obtenir une couverture temporelle supérieure à 93%. L'adsorbant est ensuite chauffé et les COV préalablement préconcentrés sont thermodésorbés et envoyés dans une cellule de mesure du spectre UV. Un traitement mathématique de ce dernier permet de déterminer les concentrations en composés visés.

2.1 - Description

L'analyseur BTX 2000G SERES est un appareil qui permet la mesure quasi-continue du benzène, du toluène et du para-xylène dans l'air ambiant. Il ne nécessite l'utilisation d'aucun gaz annexe (azote, hydrogène) ; une prise de courant

220 V alternatif suffit. Il est, de ce fait, relativement autonome et peut, en outre, de par ses dimensions, se fixer sur un rack 19 pouces.

Du point de vue de l'utilisation du BTX 2000G, l'ensemble des paramètres de contrôle de l'état de l'analyseur et les résultats de la dernière analyse peuvent être visualisés sur un écran à cristaux liquides. Six touches tactiles permettent de naviguer dans les différents menus et sous-menus, pour procéder à l'étalonnage de l'analyseur, réaliser des tests, modifier certains paramètres d'intégration ou encore modifier la voie de sortie des données. L'analyseur dispose par ailleurs d'une alarme renseignant sur la nature ou l'origine d'un défaut. L'enregistrement sur micro-ordinateur des mesures effectuées se fait au travers d'une liaison de type RS 232C (l'analyseur possède aussi deux sorties analogiques 4-20 mA).

La figure 1 présente un schéma simplifié des différents éléments de l'analyseur. En bref, celui-ci est constitué :

- d'une pompe sèche intégrée à l'analyseur, qui permet d'échantillonner l'air ambiant ou un étalon gazeux à un débit d'environ $1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,
- de 2 électrovannes V1 et V1' qui permettent de choisir l'entrée du gaz à échantillonner (entrée air ambiant ou entrée gaz étalon) ;
- d'un filtre en téflon en entrée de la voie d'échantillonnage de l'air ambiant permettant d'éliminer les particules présentes dans l'échantillon ;
- de deux pièges de charbon actif (Carbotrap) fixés sur la face arrière de l'analyseur, à l'extérieur, et placés dans deux fours indépendants constitués d'une résistance chauffante permettant la désorption des composés adsorbés (chauffage à 290°C). Chaque four est protégé par une cage métallique. Le refroidissement des pièges après désorption est assuré par deux ventilateurs. La température des pièges est contrôlée par des thermocouples brasés sur les fours. Les pièges fonctionnent en alternance et permettent d'adsorber les composés organiques volatils présents dans l'échantillon de gaz (dont les BTX) ; lorsque l'un des pièges adsorbe les composés organiques volatils lors de l'échantillonnage, l'autre est en phase de désorption et d'analyse. Les pièges seront appelés par la suite carbo A et carbo B.
- de 2 électrovannes V2 et V3, qui permettent de raccorder le piège à l'entrée d'air ambiant (phase d'échantillonnage) ou à la cellule de mesure (lors des phases de dépression de la cellule de mesure et de transfert du gaz thermodésorbé) ;
- de 3 électrovannes V6, V7 et V8, qui permettent d'orienter le débit de pompage sur les pièges soit dans le sens de l'échantillonnage soit dans le sens du transfert ;
- d'une lampe à deutérium émettant un rayonnement dans l'UV ;
- d'une cellule de mesure en acier inox, de 25 cm de trajet optique, dans laquelle est envoyé le gaz thermodésorbé. Le rayonnement UV issu de la lampe traverse longitudinalement la cellule.
- d'un photomultiplicateur, constitué d'une barrette de 2048 photodiodes qui reçoit le rayonnement UV et réalise ainsi l'enregistrement du spectre du mélange gazeux présent dans la cellule de mesure entre 220 et 300 nm, avec une résolution de 0,12 nm pour 3 pixels. En réalité, ce sont 512 spectres qui sont accumulés et moyennés afin d'augmenter le rapport signal/bruit.
- de 2 électrovannes V4 et V5 qui servent à isoler la cellule de mesure lors de l'enregistrement des spectres ;

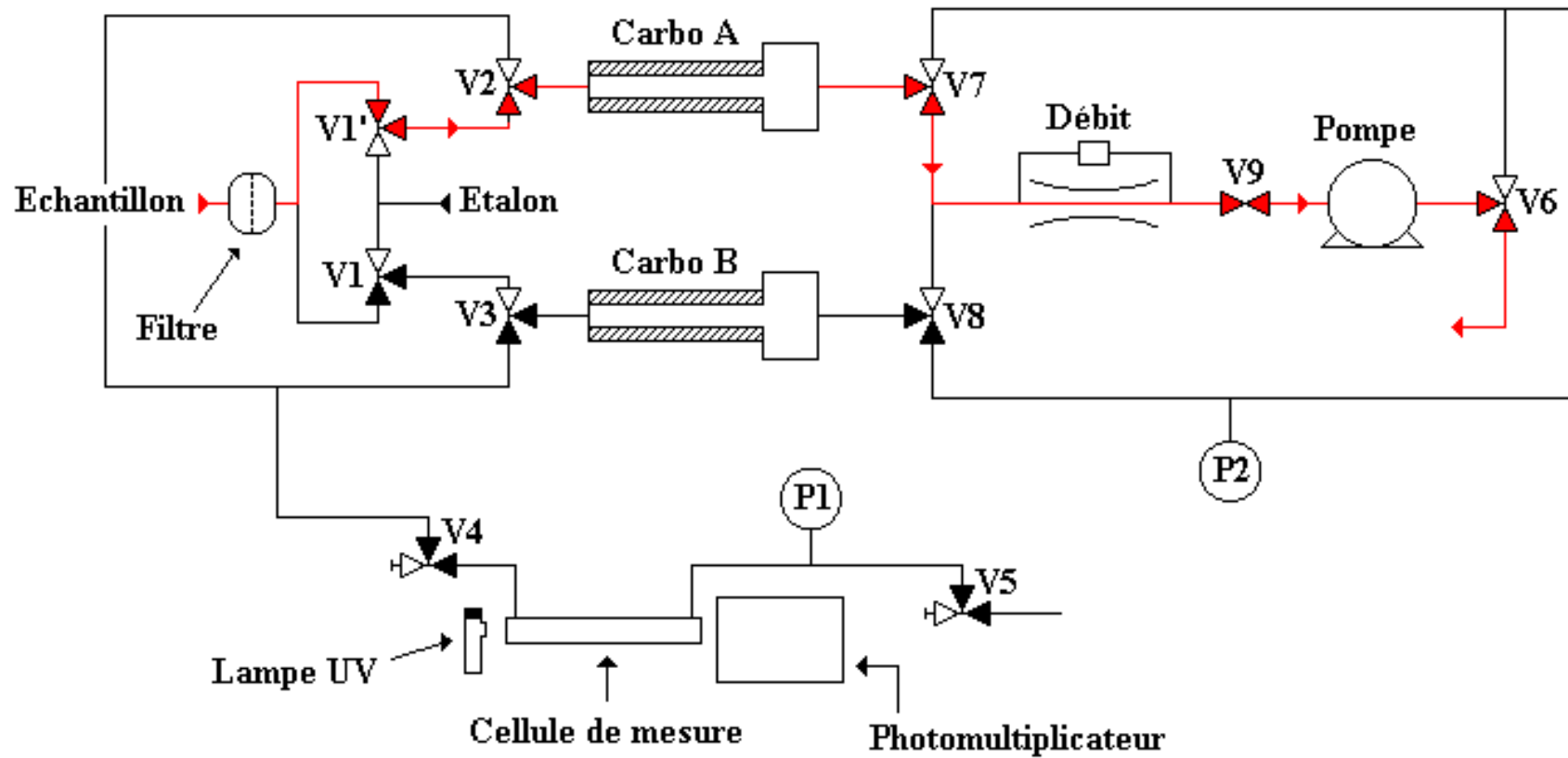


Figure 1. Schéma fluide de l'analyseur BTX 2000G
Carbo A en étape d'échantillonnage, carbo B en étape de refroidissement

- de 2 capteurs de pression, l'un pour la mesure de la pression au niveau des pièges, l'autre pour la mesure de la pression au niveau de la cellule de mesure ;

- d'une restriction située en amont de la pompe permettant, via une mesure de pression, de déterminer le débit volumique instantané ; l'électrovanne V9 placée entre cette restriction et la pompe assure la régulation du débit à environ $1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

L'analyseur possède par ailleurs un microprocesseur qui permet de calculer les concentrations en benzène, toluène et p-xylène à partir du spectre UV enregistré, en utilisant la méthode PLS (Partial Least Square) pour la correction des éventuelles dérives.

2.2 - Fonctionnement

L'utilisateur peut choisir de faire fonctionner l'analyseur en fréquence d'échantillonnage fixe (à partir de tous les $\frac{1}{4}$ d'heure environ) ou en volume d'échantillonnage fixe (à partir de 15 L environ).

La mesure des teneurs en benzène, toluène et p-xylène dans un échantillon d'air ambiant s'effectue en 4 étapes :

- 1- échantillonnage d'un certain volume d'air ambiant sur un des deux pièges de charbon actif et mise en dépression de la cellule de mesure en vue de l'acquisition du spectre,
- 2- désorption thermique des composés piégés et transfert des COV thermodésorbés vers la cellule de mesure,
- 3- mesure du spectre d'absorption UV puis déconvolution et traitement mathématique pour obtenir les valeurs des concentrations,
- 4- purge de la cellule de mesure.

Considérons maintenant chacune de ces étapes un peu plus en détail. Nous supposons que c'est sur le carbo A que se fait l'échantillonnage.

Echantillonnage : cette étape est représentée sur la figure 1. L'échantillonnage est assuré par une petite pompe sèche intégrée à l'analyseur, située en aval des pièges dans le schéma fluidique et qui rejette l'air (débarrassé de tout COV en principe) soit à l'arrière de l'appareil soit sur l'autre carbo à contre-courant pendant la phase de purge. L'analyseur peut fonctionner en volume de gaz échantillonné constant (par exemple 30 L) ou en temps d'analyse fixe (cycles de $\frac{1}{2}$ h par exemple). En ce qui nous concerne, nous avons choisi de faire fonctionner l'analyseur par cycle de $\frac{1}{2}$ h ou de 1 h suivant les tests, estimant que ce mode d'utilisation correspondait mieux aux conditions réelles d'utilisation par les réseaux. Le volume de gaz échantillonné est d'environ 33 L pour $\frac{1}{2}$ h d'échantillonnage et 70 L pour 1 h. Ce volume (nécessaire pour le calcul final des concentrations dans l'échantillon gazeux) est déterminé par intégration de tous les débits instantanés mesurés par le contrôleur de débit pendant toute la durée de l'échantillonnage. A ce propos, on note que le rapport entre le temps d'échantillonnage (28 min ou 58 min selon le cycle choisi) et le temps

total du cycle (30 min ou 60 min) est supérieur à 93%, ce qui est tout à fait satisfaisant.

La figure 1 présente l'état des différentes électrovannes et le sens de circulation du flux gazeux pendant l'étape d'échantillonnage sur le carbo A, dont la température est alors d'environ 35°C non régulée (par conséquent variable selon la température de la pièce). Pendant tout ce temps, le carbo B est en phase de refroidissement et reste isolé du circuit. Lorsque le prélèvement est achevé, la vanne V7 commute (arrêt de l'échantillonnage et raccordement au capteur de pression P2), puis les vannes V8 et V5, afin de permettre la mise en dépression de la cellule de mesure. Le flux de gaz issu de la cellule traverse donc le carbo B, alors en phase de refroidissement. C'est à ce moment que l'analyseur procède à l'acquisition du 'blanc', la cellule étant alors vide d'air. Le spectre obtenu, qui n'est autre que celui de la lampe UV, sera ensuite soustrait au spectre du mélange gazeux. La dépression atteinte est de l'ordre de 0.05 bar absolu. La vanne V4 se ferme alors pour maintenir la dépression dans la cellule. Ce procédé permettra de transférer plus facilement le mélange gazeux désorbé du carbo à la cellule de mesure. La vanne V2 commute pour isoler le carbo A.

Ces deux dernières étapes (mise en dépression de la cellule de mesure et acquisition du blanc) demandent environ 2 min. Il est important de remarquer que la pompe est alors uniquement utilisée pour la mise en dépression de la cuve.

Désorption/transfert : le principe est assez simple : les composés piégés sur le carbo A sont désorbés par chauffage du carbo. La commutation de la vanne V4 permet le transfert total des composés thermodésorbés du carbo A vers la cellule de mesure, celle-ci étant à ce moment sous vide (50 mbar).

Plus précisément, lors de cette étape, le carbo A, isolé par les vannes V2 et V7, est chauffé à 290°C. L'étape de montée en température est temporisée à 4 min (le carbo parvient à sa température de consigne en 2 min environ). Le début du chauffage du carbo A coïncide avec le début de l'échantillonnage sur le carbo B. Etant donné que le carbo A est isolé pendant l'étape de désorption, la pression dans le piège augmente légèrement (en même temps que la température), passant de 1 bar à 1,6 bar environ. Après les 4 min de temporisation, l'électrovanne V4 commute pour laisser entrer le mélange dans la cellule. Cette phase de transfert est décrite par la figure 2.

Deux effets se cumulent pour faciliter le transfert du mélange gazeux désorbé du carbo vers la cellule de mesure : 1) la différence de pression entre la cellule et le carbo, 2) la forme du piège lui-même, qui comporte un renflement côté pompe, vide de charbon actif et dont l'air sous pression va aider à transférer les gaz désorbés vers la cellule de mesure.

Cette étape de transfert est en définitive très rapide, puisqu'elle est temporisée à 4 s pour le carbo A (3 s pour le carbo B). Aussitôt après, la vanne V4 commute pour isoler la cellule et on passe à l'étape suivante.

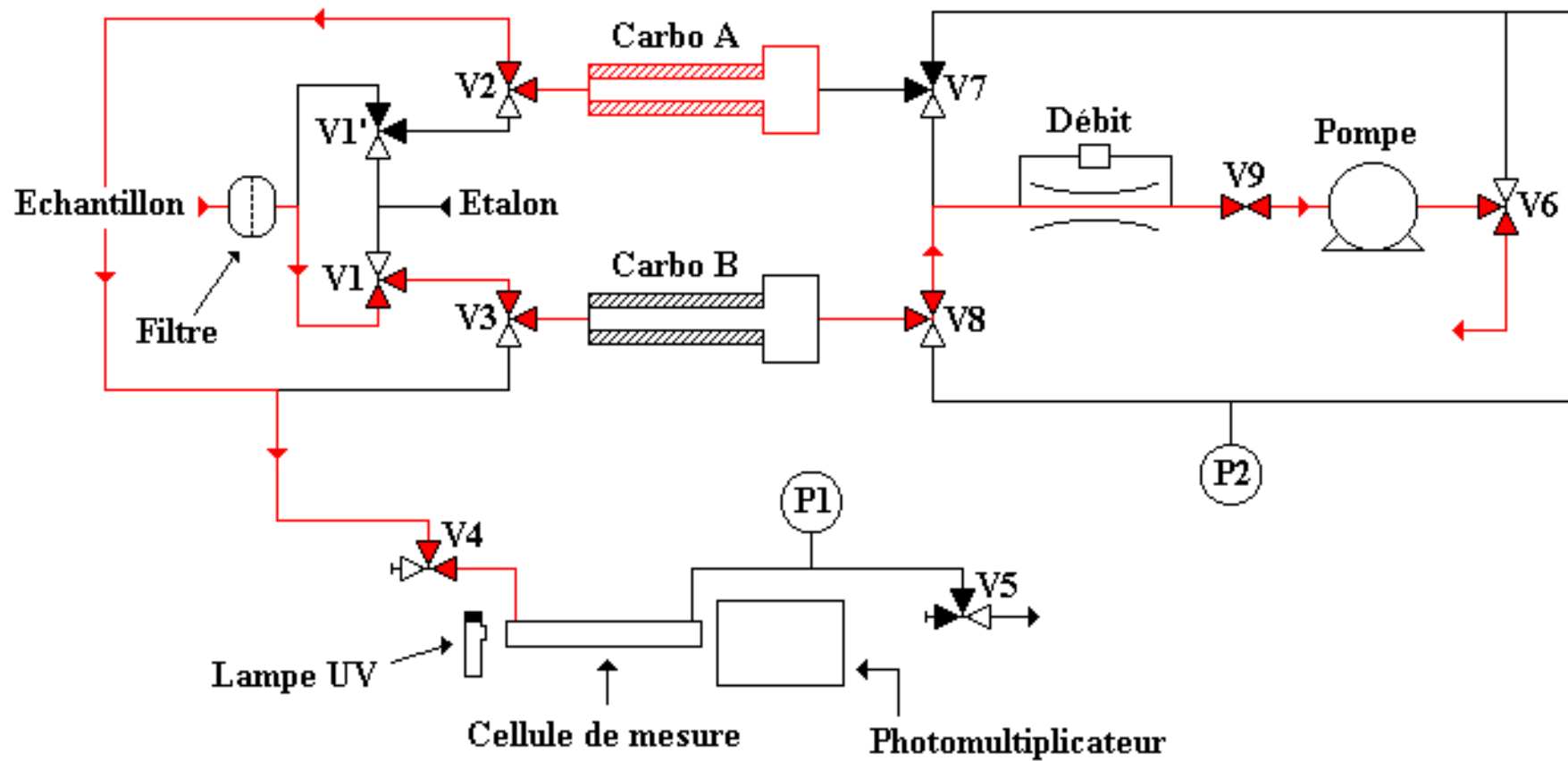


Figure 2. Schéma fluide de l'analyseur BTX 2000G
Carbo A en étape de transfert, carbo B en étape d'échantillonnage

Acquisition et traitement du spectre, calcul des concentrations : on peut visualiser cette étape sur la figure 3. L'acquisition du spectre est réalisée à l'aide d'une lampe au deutérium dont le rayonnement traverse longitudinalement la cellule munie de fenêtres en quartz. Afin d'économiser la durée de vie de la lampe UV et d'assurer une intensité lumineuse stable pendant la mesure, la lampe est maintenue en température par un filament de préchauffage intégré. La température, d'environ 110 °C, est contrôlée par une sonde Pt100. La lampe est allumée 1 min avant la mesure, de sorte que l'intensité du signal émis soit stable pendant toute la durée de la mesure. L'étape de mesure/calcul demande environ 1 min 30 s. Le carbo B est toujours en phase d'échantillonnage et le carbo A commence à refroidir.

Remarque : juste avant la phase de test de l'appareil sur le terrain (à Dunkerque), le système de maintien en température de la lampe a été modifié par le constructeur (à cause d'un défaut de la lampe survenu fin août 2002). A partir de ce moment-là et jusqu'à la fin de l'évaluation de l'appareil, la sonde Pt100 a été ôtée et le filament de préchauffage restait alimenté par une tension constante (7,5 V) sans régulation de la température.

Purge de la cellule : lorsque la mesure est achevée, les vannes V4 et V6 (et V5) commutent afin d'envoyer le flux d'air ambiant échantillonné via le carbo B (donc en principe débarrassé de tout COV) en sortie de pompe dans la cellule de mesure en passant par le carbo A (phase dite de 'backflush'). Après 30 s environ, la vanne V6 commute à nouveau. Le ventilateur de refroidissement du carbo A se met alors en route.

2.3 – Principe de calcul des concentrations

Le spectrophotomètre UV possède une barrette de 2048 photodiodes et procède à l'acquisition de 512 spectres successifs en moins de 2 min entre 220 et 300 nm, région spectrale où les composés aromatiques visés possèdent des bandes d'absorption intenses (voir les spectres figure 4). La résolution spectrale est d'environ 0,12 nm pour 3 photodiodes. L'enregistrement de la moyenne des 512 spectres permet d'augmenter le rapport signal/bruit et donc la sensibilité du spectrophotomètre.

790 points d'absorption sont relevés sur le spectre entre 240 et 278 nm (région de plus grande intensité des bandes). La méthode PLS (Partial Least Square) est appliquée sur ces points. Cette méthode est une technique d'analyse multivariable qui compare les intensités des pics et des creux sur le spectre d'absorption enregistré par rapport à des matrices de points pré-enregistrées (correspondant aux spectres de différents composés aromatiques purs ou en mélange à des concentrations connues) et corrige les éventuelles dérives. A partir de cette analyse assez complexe du spectre, le microprocesseur calcule les concentrations en BTX dans la cellule de mesure. A ces valeurs sont appliqués tout d'abord des coefficients (appelés coefficients calibrage spectro, visualisables dans Menu SAV → Menu Réglages et Calibrage → Menu Réglages et conf. spectro → Modif. coeff. calibrage spectro), qui correspondent à l'étalonnage du spectromètre réalisé en usine. Puis, pour obtenir les concentrations dans le gaz échantillonné, les concentrations calculées sont divisées par le rapport (volume d'air échantillonné) / (volume de la cellule).

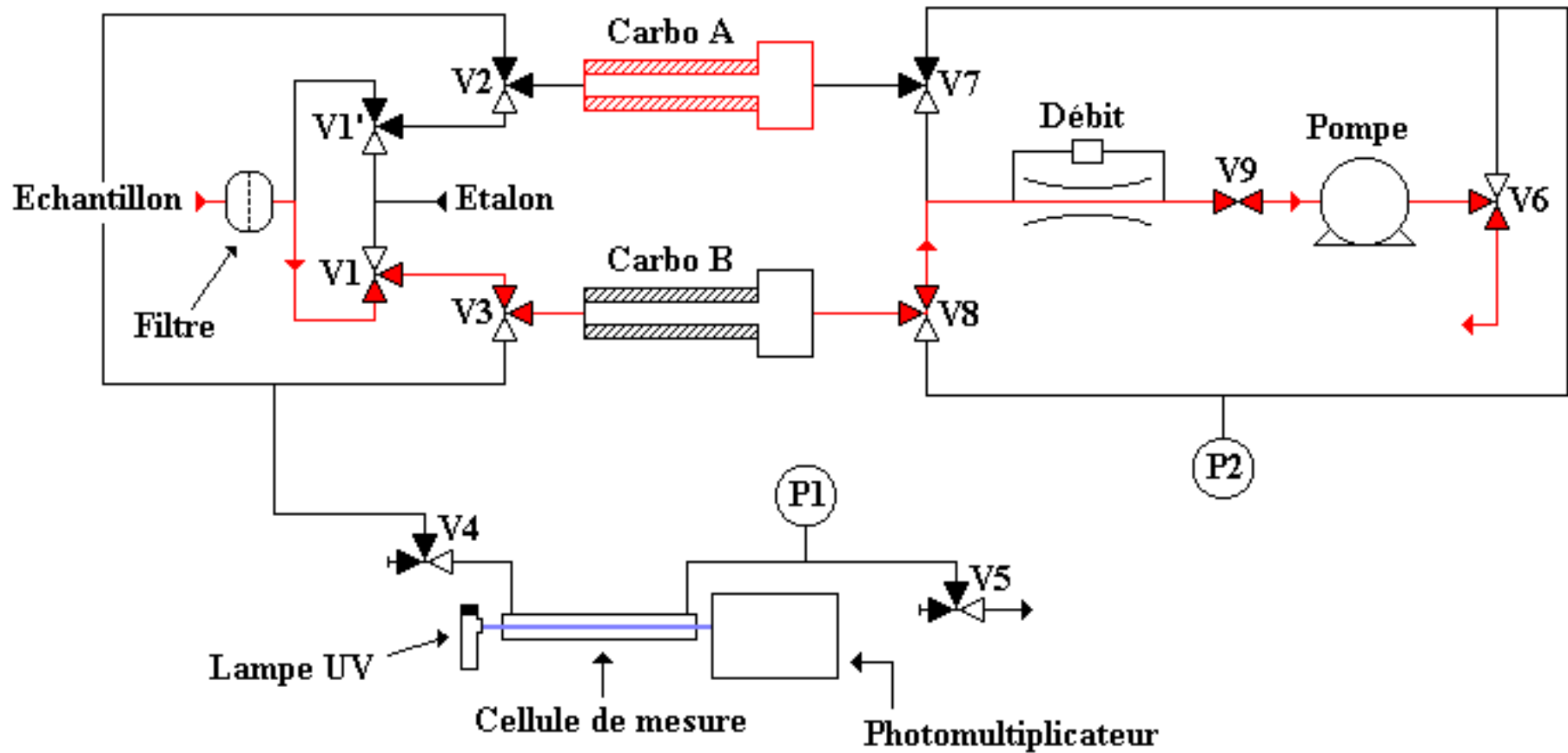


Figure 3. Schéma fluide de l'analyseur BTX 2000G
 Etape de mesure (lampe allumée), carbo A en étape de refroidissement, carbo B en étape d'échantillonnage

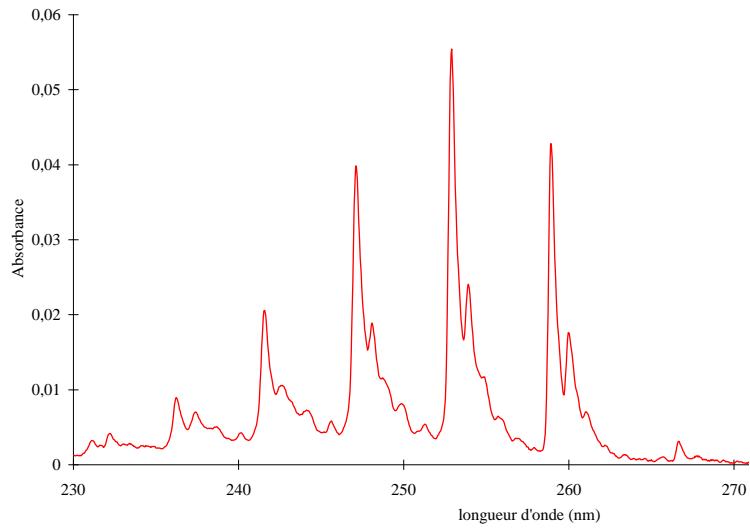
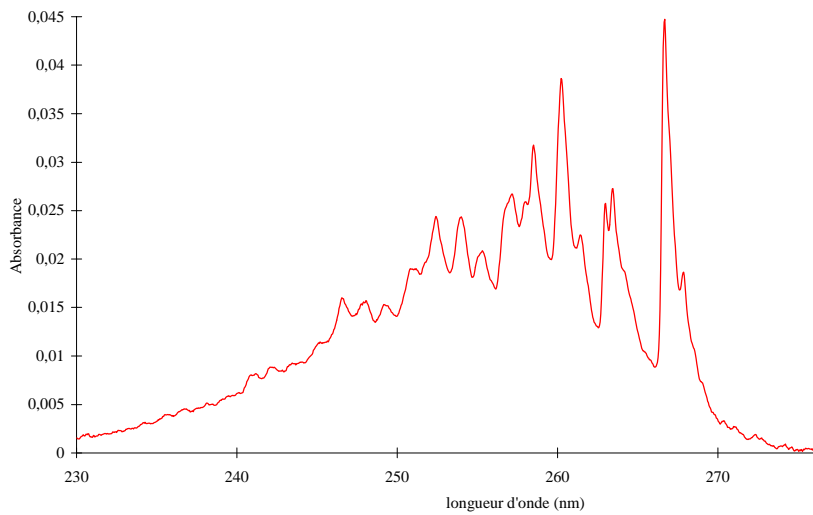
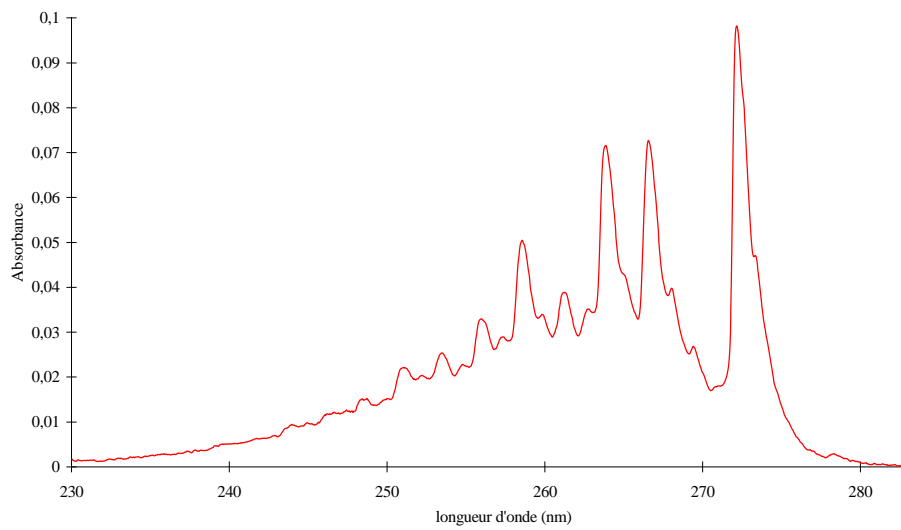
**Benzène****Toluène****p-Xylène**

Figure 4. Spectres UV du benzène, du toluène et du p-xylène (réalisés à l'Ecole des Mines de St-Etienne par Di Benedetto et coll.)

L'étape ultime consiste à corriger les valeurs obtenues par les coefficients d'étalonnage de l'analyseur. La méthode de détermination de ces coefficients est présentée au paragraphe 2.4. Cette correction permet de tenir compte de la dérive 'naturelle' de l'analyseur. Chacune des 3 valeurs de concentration est multipliée par le terme (coefficient d'étalonnage du composé X) / 500, où X est l'un des BTX.

Il convient également de remarquer que 3 autres coefficients de calibrage (1 pour chaque composé) ont été rajoutés par le constructeur (à partir de juin 2002) pour réduire les disparités entre les résultats fournis par les deux carbo. Les valeurs du carbo B obtenues après correction par le terme (coefficient d'étalonnage du composé X) / 500 sont donc corrigées à nouveau par ces coefficients de calibrage. L'évaluation de ces coefficients se fait selon une procédure automatique à appliquer après l'étalonnage de l'analyseur (voir paragraphe 2.4).

Les valeurs brutes des concentrations en BTX calculées sont affichées à l'écran, exprimées en ppb ou en $\mu\text{g.m}^{-3}$ selon le choix de l'opérateur. On peut également visualiser à l'écran les valeurs moyennes de 2 échantillonnages successifs ou plus.

Le chronogramme du cycle analytique est présenté sur la figure 5. Le temps $t = 0$ correspond au début de l'étape 2 (désorption-transfert).

2.4 – Etalonnage de l'analyseur

La procédure d'étalonnage de l'analyseur comporte deux phases : la détermination de la valeur de l'offset et du coefficient de calibration pour chacun des 3 composés (soit 6 paramètres). Les deux méthodes, manuelle et automatique, sont présentées dans les paragraphes suivants.

2.4.1 – Méthode manuelle

Cette méthode est celle que nous avons employée pour étalonner l'analyseur BTX 2000G SERES installé au laboratoire.

Détermination de l'offset

L'analyseur est configuré en échantillonnage principal sur de l'air zéro. Les valeurs des 3 offsets sont mises à zéro (dans le menu Client → Menu calibrage → Coefficients calibrage). Après stabilisation, les concentrations en benzène, toluène et p-xylène de 10 échantillonnages successifs d'air zéro sont relevées et moyennées. Les valeurs moyennes obtenues sont rentrées dans les paramètres de l'analyseur comme offsets (ces moyennes sont en principe voisines de zéro). Dans notre cas, nous avons choisi un offset de 1 ppb pour chacun des 3 composés, étant donné la dispersion importante des valeurs de concentrations et qu'il n'était pas possible d'enregistrer les valeurs négatives.

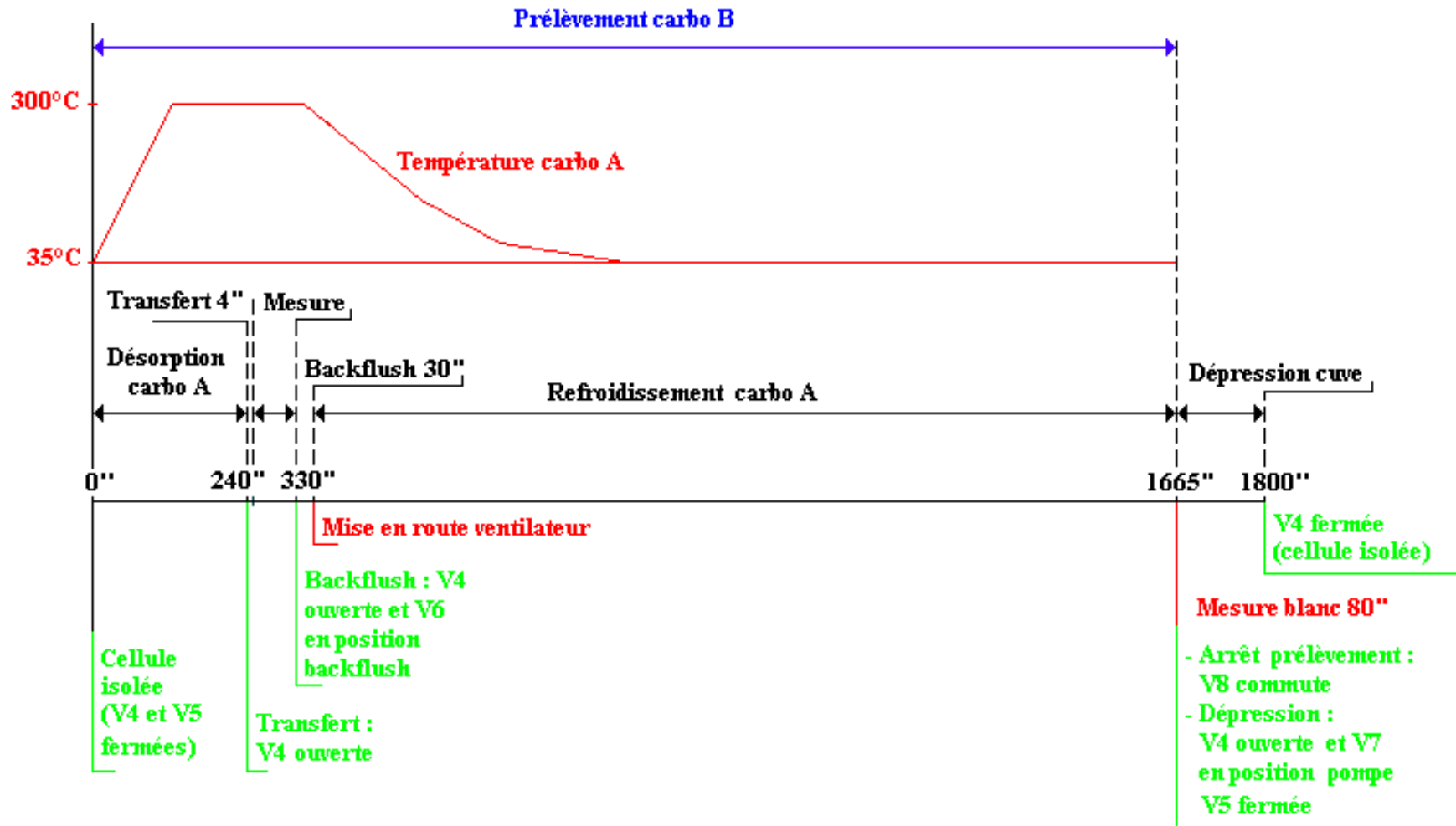


Figure 5. Chronogramme du cycle analytique de l'analyseur BTX 2000G SERES

Détermination des coefficients d'étalonnage

L'analyseur est configuré en échantillonnage principal sur un étalon gazeux contenant uniquement du benzène, du toluène et du p-xylène. Le point d'étalonnage a été réalisé pour un étalon de concentration 12,32 ppb en benzène, 11,39 ppb en toluène et 13,46 ppb en p-xylène.

Ayant en notre possession une bouteille à teneur nominale de 9,92, 9,17 et 10,84 ppm respectivement en benzène, toluène et p-xylène, nous avons dû utiliser un banc de dilution dynamique comprenant 2 régulateurs de débit massique et une chambre de dilution en verre permettant le mélange du gaz de la bouteille et de l'air zéro à un débit total d'environ 1,5 L.min⁻¹ (débit suffisant pour l'analyseur, qui aspire l'échantillon à un débit de 1,3 L.min⁻¹ environ).

Après 4 ou 5 échantillonnages nécessaires à la stabilisation des valeurs mesurées, 5 valeurs successives de concentration, issues du carbo A seulement, pour chacun des 3 composés sont relevées et moyennées.

La procédure de correction des coefficients de calibrage est la suivante:

- 1) aller dans le menu Client → Menu calibrage → Coefficients calibrage
- 2) calculer les nouveaux coefficients calibrage

exemple :

- concentration moyenne mesurée en benzène (carbo A) : 13,81 ppb
- concentration de l'étalon : 12,32 ppb (Attention : il y a un offset de 1 pour le benzène; la valeur qui devrait être affichée est donc 12,32 + 1 = 13,32 ppb)
- ancien coefficient calibrage : 500
- nouveau coefficient calibrage = $500 \times 13,32 / 13,81 = 482$

- 3) rentrer les 3 nouveaux coefficients calibrage calculés en validant par ↵ à chaque fois

La dernière étape consiste à aller dans Menu SAV → menu Réglages et calibrage → Calibrage Carbo B / Carbo A pour lancer la procédure de calcul des coefficients d'étalonnage supplémentaires appliqués au carbo B. Cette procédure doit être enclenchée seulement lorsque l'analyseur a fourni au moins deux nouvelles séries de concentrations calculées avec les 3 nouveaux coefficients calibrage calculés précédemment. L'analyseur calcule ces coefficients supplémentaires en utilisant les rapports des concentrations en benzène, toluène et p-xylène des 2 dernières mesures du gaz étalon (*i.e* une par le carbo A et une par le carbo B). Il reste ensuite à valider ces coefficients.

exemple :

- dernière concentration mesurée en benzène par la carbo A : 13,25 ppb (valeur proche de la concentration en benzène du gaz étalon puisque les nouveaux coefficients calibrage viennent juste d'être validés)
- dernière concentration mesurée en benzène par la carbo B : 14,03 ppb
- ancien coefficient : 500
- nouveau coefficient = $500 \times 13,25 / 14,03 = 472$

Pour un meilleur suivi de l'analyseur, il est conseillé de noter l'évolution des offsets et des coefficients en archivant leurs valeurs après les étalonnages successifs. Par ailleurs, une variation au-delà de +/- 200 autour de la valeur 500 réglée en usine doit être considérée comme une anomalie (contacter alors le service de maintenance de la société SERES).

Compte tenu du temps de stabilisation de la mesure (environ 4-5 cycles, soit 3 h dans le cas de cycle de 30 min), un étalonnage de l'analyseur BTX SERES nécessite au minimum 5 h pour des cycles de 30 min, plus 1 h pour l'application de la procédure Calibrage Carbo B / Carbo A. Le volume échantillonné correspondant à 6-7 h pour un étalonnage complet est donc de 550 L au minimum (débit de prélèvement de 1,3 L.min⁻¹). La durée de cet étalonnage et le volume prélevé sont doublés pour des cycles de 1 h.

2.4.2 – Méthode automatique

Cette méthode est présentée de façon explicite dans la notice d'utilisation fournie par le constructeur. Nous en rappellerons les principales étapes.

Avant de commencer l'étalonnage de l'analyseur, il est préférable de noter les coefficients de calibrage alors en place, en allant dans le Menu client → Menu calibrage → Coefficients calibrage.

Un mélange de gaz étalon contenant les 3 composés visés est préparé comme décrit précédemment (paragraphe 2.4.1) et raccordé à l'entrée "ETALON" située à l'arrière de l'analyseur. C'est une différence importante à noter par rapport à la méthode manuelle présentée au paragraphe 2.4.1, où le mélange étalon était raccordé à l'entrée principale. Aller au menu Client → Menu calibrage → Titre gaz de calibrage et saisir les concentrations en ppb du gaz étalon en validant à chaque fois par ↵. Après stabilisation des concentrations mesurées, revenir au Menu calibrage et sélectionner Correction calibrage puis revenir au schéma hydraulique par appuis successifs sur Esc, puis Contr. → Hydrau. La phase d'étalonnage s'enclenche (60 min maxi), les coefficients calibrage sont corrigés et le retour à l'analyse par échantillonnage sur l'entrée principale est automatique.

La dernière étape consiste à relever et valider les nouveaux coefficients de calibrage calculés par l'analyseur pour le suivi de l'appareil et le contrôle des dérives. Pour cela, aller dans Menu client → Menu calibrage → Coefficients calibrage.

2.5 – Conditions de traitement et d'exploitation des données

Le BTX 2000G a été raccordé à un PC sur lequel nous avons installé les 2 logiciels de visualisation et récupération des données. En effet, en utilisant le logiciel btx2000s.vi (s pour standard), il est possible de récupérer les concentrations brutes (correspondant à chaque échantillonnage) et les concentrations moyennes (moyennes de 2, 3 ou plus échantillonnages individuels), et, en utilisant le logiciel btx2000.vi, de récupérer ces mêmes concentrations et les spectres mesurés correspondants. Ces deux logiciels ont été développés à l'Ecole des Mines de St Etienne. La version du logiciel btx2000.vi fourni n'était pas à jour (en fait, ce logiciel

recalcule les concentrations à partir des spectres et utilise pour cela des matrices de points ; ce sont ces dernières qui n'étaient pas à jour). Nous avons donc utilisé seulement le logiciel btx2000s.vi.

Les valeurs des concentrations brutes et moyennes en cours peuvent être visualisées à l'écran ainsi que l'évolution dans le temps de ces valeurs sur un graphe, depuis le début de l'enregistrement. Il est aussi possible de faire un zoom sur la partie du graphe qui nous intéresse. Un fichier texte est incrémenté avec la date et l'heure et les valeurs des concentrations moyennes et brutes ; toutefois, les valeurs brutes négatives ne peuvent pas être récupérées (une valeur autour de 654 est enregistrée à la place). On peut ensuite retraiter les informations à l'aide d'un tableur de type Excel.

Remarque : si l'on souhaite récupérer toutes les valeurs brutes (même les négatives), il suffit de mettre un offset suffisamment élevé (par exemple 3 ppb) pour chacun des trois composés.

2.6 – Problèmes rencontrés

L'analyseur BTX 2000G SERES a été réceptionné pour évaluation fin septembre 2001. Il a fonctionné au laboratoire pendant la période d'octobre 2001 à août 2002, période entrecoupée d'un arrêt au mois de décembre 2001 pour cause de problème de lampe et d'un arrêt au mois d'avril 2002 (2 mois) pour cause d'instabilité des mesures (coefficients de variation pour la répétabilité anormalement élevés en échantillonnant un gaz étalon). Du 04 septembre 2002 au 07 novembre 2002 (10 semaines), l'analyseur a été installé dans une station de surveillance de la qualité de l'air à Dunkerque – Grande-Synthe (station urbaine de fond sous influence industrielle), en parallèle avec un analyseur Perkin-Elmer.

Les 2 principaux problèmes que nous avons rencontrés sont 1 – un défaut sur la lampe UV à 3 reprises (décembre 2001, février 2002 et août 2002) 2 – une instabilité importante des valeurs lors de l'échantillonnage d'un gaz étalon contenant uniquement les 3 composés visés.

Le premier défaut a été réglé à chaque fois en changeant la lampe. La 3^{ème} fois, le constructeur a décidé de ne plus utiliser la sonde Pt100 (pour la régulation en température), mais de laisser le filament de préchauffage sous tension fixe (température de la lampe UV non régulée).

Le second défaut a nécessité l'intervention de SERES (09 avril – 12 juin 2002), après que la pompe et les 2 pièges carbo aient été changés sans résultat. Lors du retour de l'appareil, les modifications suivantes ont été apportées :

- retrait d'un amplificateur du signal (source de bruit),
- ajout d'un petit ventilateur sur un composant électronique,
- modification de la procédure de transfert, la vanne V6 ne commutant plus au moment du transfert,
- ajout d'un schéma hydraulique dans le menu principal permettant de visualiser l'ensemble des paramètres de fonctionnement,
- ajout d'un nouveau paramètre de calcul (calibrage carbo B / carbo A) permettant de réduire les disparités observées entre les deux carbo.

L'ensemble de ces modifications a permis d'améliorer le comportement général de l'analyseur, selon chacune des performances présentée dans ce rapport.

3 - PERFORMANCES ANALYTIQUES

3.1 - Répétabilité

Ce paramètre a été testé en échantillonnant un mélange étalon contenant uniquement du benzène, du toluène et du p-xylène. Les valeurs de répétabilité pour chacun des 3 composés ont été déterminées pour deux cycles différents : un échantillonnage sur 30 min et un échantillonnage sur 1 h. Pour chaque cycle, dix mesures successives pour chaque carbo ont été prises en compte et sont reportées dans les tableaux 1 et 2, avec les moyennes et les coefficients de variation (CV). Les concentrations du mélange étalon étaient de l'ordre de 25-40 ppb pour les deux cycles. La progression des valeurs pour ces deux tests est reportée sur les figures 6 et 7.

Si l'on considère les coefficients de variation calculés sur les valeurs fournies par le carbo A, les résultats obtenus en termes de répétabilité sont assez satisfaisants pour les 3 composés visés ($CV < 5\%$), quel que soit le cycle choisi, avec une légère amélioration pour le benzène en augmentant la durée du cycle de 30 min à 1 h ($CV < 1\%$). Pour le carbo B, les coefficients de variation calculés sont bien plus élevés (surtout pour le toluène et le p-xylène), avec un coefficient de près de 15 % pour le p-xylène pour un échantillonnage de 30 min. Ceci traduit la dispersion beaucoup plus importante des valeurs mesurées par le carbo B autour de la moyenne.

Pour les 2 carbo considérés ensemble, on observe une dégradation des coefficients de variation par rapport à ceux obtenus sur les carbo individuels, ceci reflétant l'écart important entre les moyennes de chaque carbo. L'ajout de la procédure 'Calibrage Carbo B / Carbo A' par le constructeur (mi-juin 2002) devait permettre, en principe, de corriger l'écart systématique observé entre les 2 carbo. Cependant, en pratique, l'application de cette procédure n'a pas permis de réduire les écarts observés entre les deux carbo (voir figure 6).

L'analyse des figures 6 et 7 montre un temps de stabilisation de l'analyseur assez long après la mise en place de l'étalon : en effet, environ 4-5 cycles sont nécessaires pour atteindre des mesures stables en toluène et p-xylène, le phénomène étant beaucoup moins marqué sur le benzène. Ceci montre qu'il ne s'agit pas d'une instabilité du mélange étalon. Pour confirmer cette observation, un analyseur de BTX Synspec a été placé en parallèle pour contrôler la stabilité du mélange étalon. On remarque aussi que l'application de la procédure 'Calibrage Carbo B / Carbo A' n'a pas tout l'effet souhaité (figure 6 - cycles de 30 min) et que la dispersion des mesures n'est que légèrement réduite. Ceci vient probablement de la grande instabilité du carbo B, visible sur ces 2 figures et confirmée par les valeurs des coefficients de variation obtenues. Cette mauvaise répétabilité du carbo B serait peut-être due au temps de transfert du carbo à la cellule plus court pour le carbo B (3 s) que pour le carbo A (4 s).

Tableau 1. Répétabilité des concentrations
Cycle d'échantillonnage : 30 min

Carbo A	Concentrations lues (ppb)		
Date et heure	Benzène	Toluène	p-Xylène
2/12/02 22:49	23,68	25,77	33,52
2/12/02 23:49	23,53	25,79	33,71
3/12/02 00:49	23,53	26,51	35,89
3/12/02 01:49	23,68	26,75	36,65
3/12/02 02:49	23,83	26,75	36,08
3/12/02 03:49	23,79	25,42	36,45
3/12/02 04:49	24,70	27,61	36,41
3/12/02 05:49	23,78	28,93	37,67
3/12/02 06:49	24,02	29,20	36,52
3/12/02 07:49	24,02	27,55	38,56
Moyenne	23,86	27,03	36,15
CV (%)	1,36	4,54	4,07

Carbo B	Concentrations lues (ppb)		
Date et heure	Benzène	Toluène	p-Xylène
2/12/02 22:19	24,40	22,22	28,53
2/12/02 23:19	24,57	22,71	31,02
3/12/02 00:19	24,02	17,45	23,16
3/12/02 01:19	23,92	19,35	27,45
3/12/02 02:19	24,23	18,89	24,20
3/12/02 03:19	25,35	25,52	38,98
3/12/02 04:19	24,97	23,67	32,85
3/12/02 05:19	24,72	22,01	29,99
3/12/02 06:19	24,86	21,30	28,56
3/12/02 07:19	24,15	20,77	27,82
Moyenne	24,52	21,39	29,26
CV (%)	1,78	10,60	14,51

Carbo A + carbo B	Concentrations (ppb)		
	Benzène	Toluène	p-Xylène
Moyenne	24,19	24,21	32,70
CV (%)	2,10	13,87	14,33

**Tableau 2. Répétabilité des concentrations
Cycle d'échantillonnage : 1 h**

Carbo A	Concentrations lues (ppb)		
Date et heure	Benzène	Toluène	p-Xylène
30/11/02 7:49	23,82	29,65	36,28
30/11/02 9:49	24,38	30,00	37,76
30/11/02 11:49	23,94	31,14	38,74
30/11/02 13:49	23,93	32,26	39,19
30/11/02 15:49	24,00	31,77	39,70
30/11/02 17:49	23,98	31,58	40,07
30/11/02 19:49	24,18	33,41	41,17
30/11/02 21:49	23,57	32,93	41,79
30/11/02 23:49	23,73	33,18	43,38
01/12/02 1:49	23,84	33,09	43,07
Moyenne	23,94	31,90	40,12
CV (%)	0,90	3,95	5,37

Carbo B	Concentrations lues (ppb)		
Date et heure	Benzène	Toluène	p-Xylène
30/11/02 8:49	26,68	28,00	42,36
30/11/02 10:49	26,03	25,49	39,65
30/11/02 12:49	25,94	25,72	40,39
30/11/02 14:49	25,02	21,02	32,11
30/11/02 16:49	24,98	20,34	30,05
30/11/02 18:49	25,26	23,17	33,09
30/11/02 20:49	26,35	27,08	42,16
30/11/02 22:49	26,41	27,51	43,22
01/12/02 0:49	26,05	25,44	39,10
01/12/02 2:49	26,21	24,55	37,70
Moyenne	25,89	24,83	37,98
CV (%)	2,20	9,98	11,63

Carbo A + carbo B	Concentrations (ppb)		
	Benzène	Toluène	p-Xylène
Moyenne	24,92	28,37	39,05
CV (%)	4,29	14,26	9,31

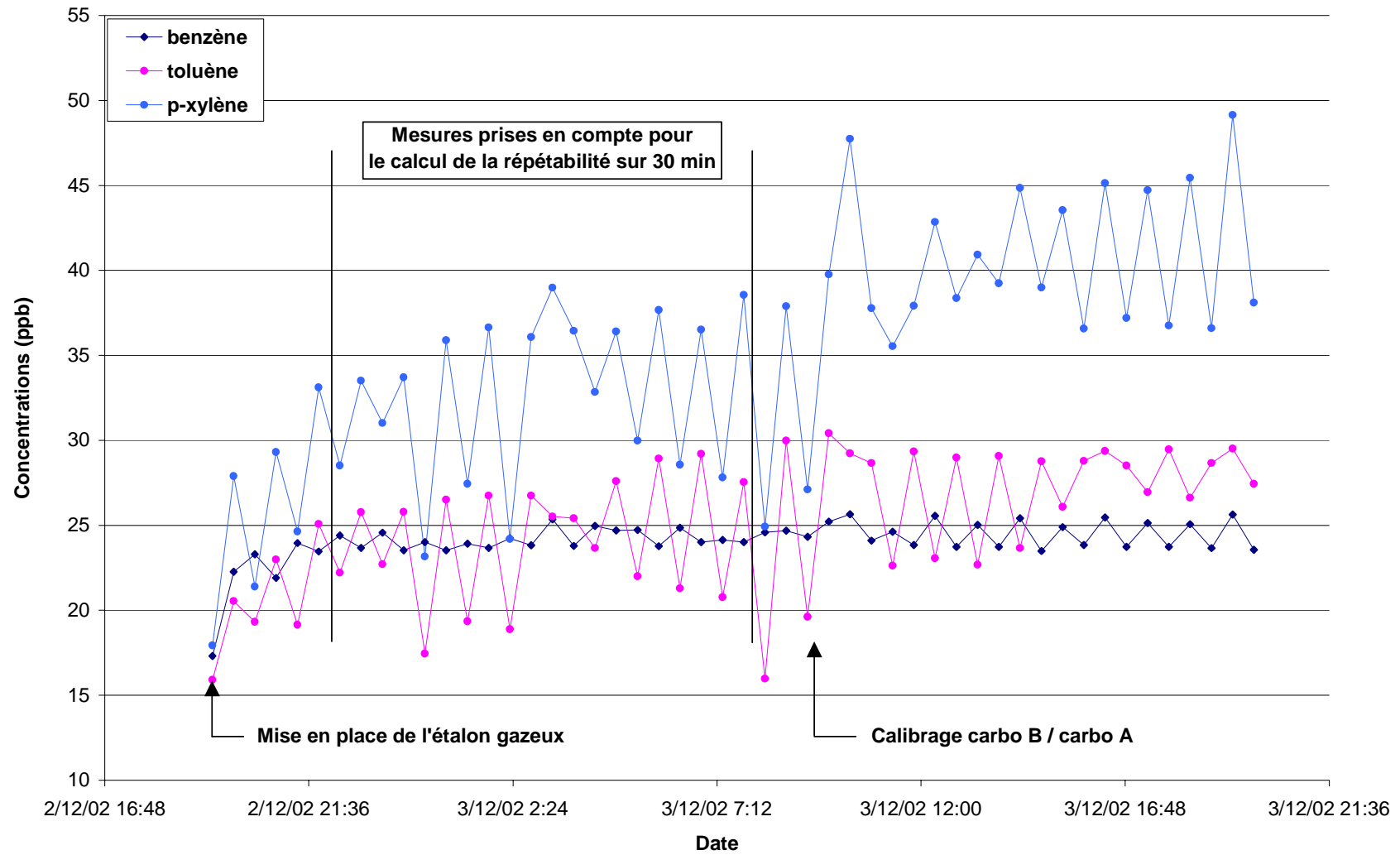


Figure 6. Valeurs mesurées en benzène, toluène et p-xylène pour le calcul de la répétabilité sur 30 min

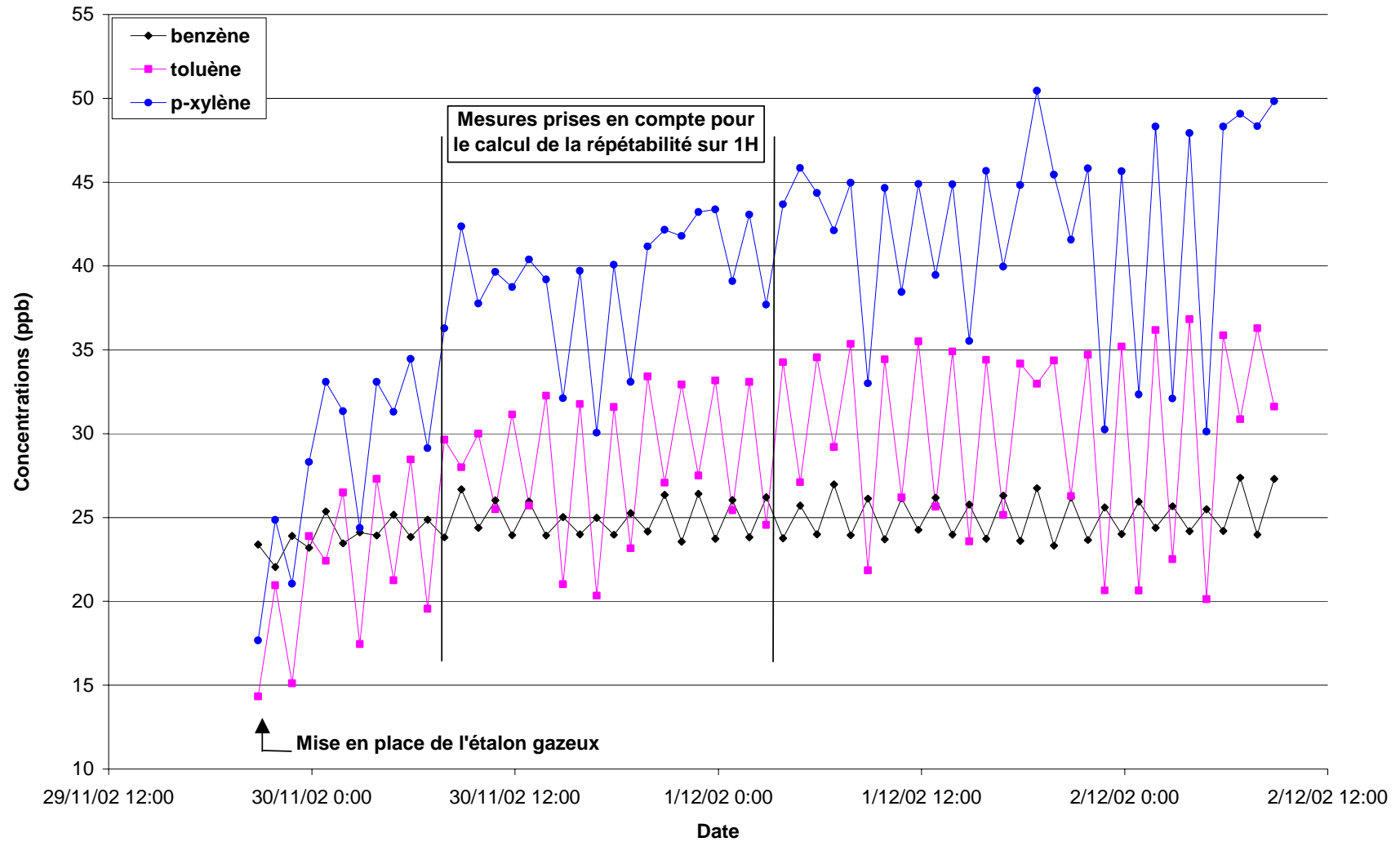


Figure 7. Valeurs mesurées en benzène, toluène et p-xylène pour le calcul de la répétabilité sur 1H

La répétabilité peut donc être améliorée par des cycles de 1 h. L'application régulière de la procédure 'Calibrage Carbo B / Carbo A' pourrait réduire encore la dispersion, mais seulement dans la mesure où les comportements des deux carbo seraient similaires (ce qui n'est pas le cas pour notre analyseur).

3.2 – Stabilité

L'observation de la stabilité de l'analyseur a été réalisée en échantillonnant régulièrement (tous les 10 jours en moyenne) et sur une durée de plusieurs mois le même mélange étalon (sans jamais refaire d'étalonnage). Les valeurs mesurées au cours du temps sont comparées aux valeurs mesurées initialement.

Cette carte de contrôle a débuté le 02 juillet 02, l'étalonnage de l'analyseur ayant été effectué le 21 juin 02. Le mélange étalon utilisé pour ce suivi était caractérisé par les teneurs suivantes (teneurs lues le 02/07/02, corrigées de l'offset) :

benzène : 12,1 ppb

toluène : 6,7 ppb

p-xylène : 7,4 ppb

obtenues après dilution par un facteur d'environ 840 d'une bouteille étalon à teneurs nominales en benzène, toluène et p-xylène respectivement de 9,92, 9,17 et 10,84 ppm.

La stabilité a été contrôlée jusqu'au 18 novembre 02. Les résultats sont exposés sur la figure 8, chaque point correspondant à une moyenne de 4 échantillonnages au minimum. Le mélange étalon n'étant pas toujours rigoureusement le même d'une semaine sur l'autre, les valeurs étaient systématiquement corrigées pour tenir compte de la dilution légèrement différente (correction < 10 %).

Le comportement de l'analyseur du point de vue de sa stabilité est assez difficile à comprendre :

- Pour le benzène, il s'est révélé assez stable, sauf au moment des deux changements d'environnement, c'est-à-dire l'installation à Grande-Synthe (agglomération de Dunkerque) (04/09/02) avec échantillonnage sur l'air ambiant, et le retour à Douai (07/11/02), où les teneurs mesurées ont dans les deux cas diminué d'environ 20%.
- En ce qui concerne le toluène et le p-xylène, l'évolution des teneurs est sensiblement différente : si les valeurs sont restées en moyenne relativement stables pendant le mois de juillet, on note une perte d'environ 30-40% de la valeur initiale à la valeur observée fin août. Il est possible que ce phénomène soit lié au changement de fonctionnement de l'analyseur à ce moment-là : comme nous l'avons déjà signalé plus haut, ayant eu mi-août à nouveau un défaut de lampe, le constructeur nous a conseillé de supprimer la régulation en température de la lampe.

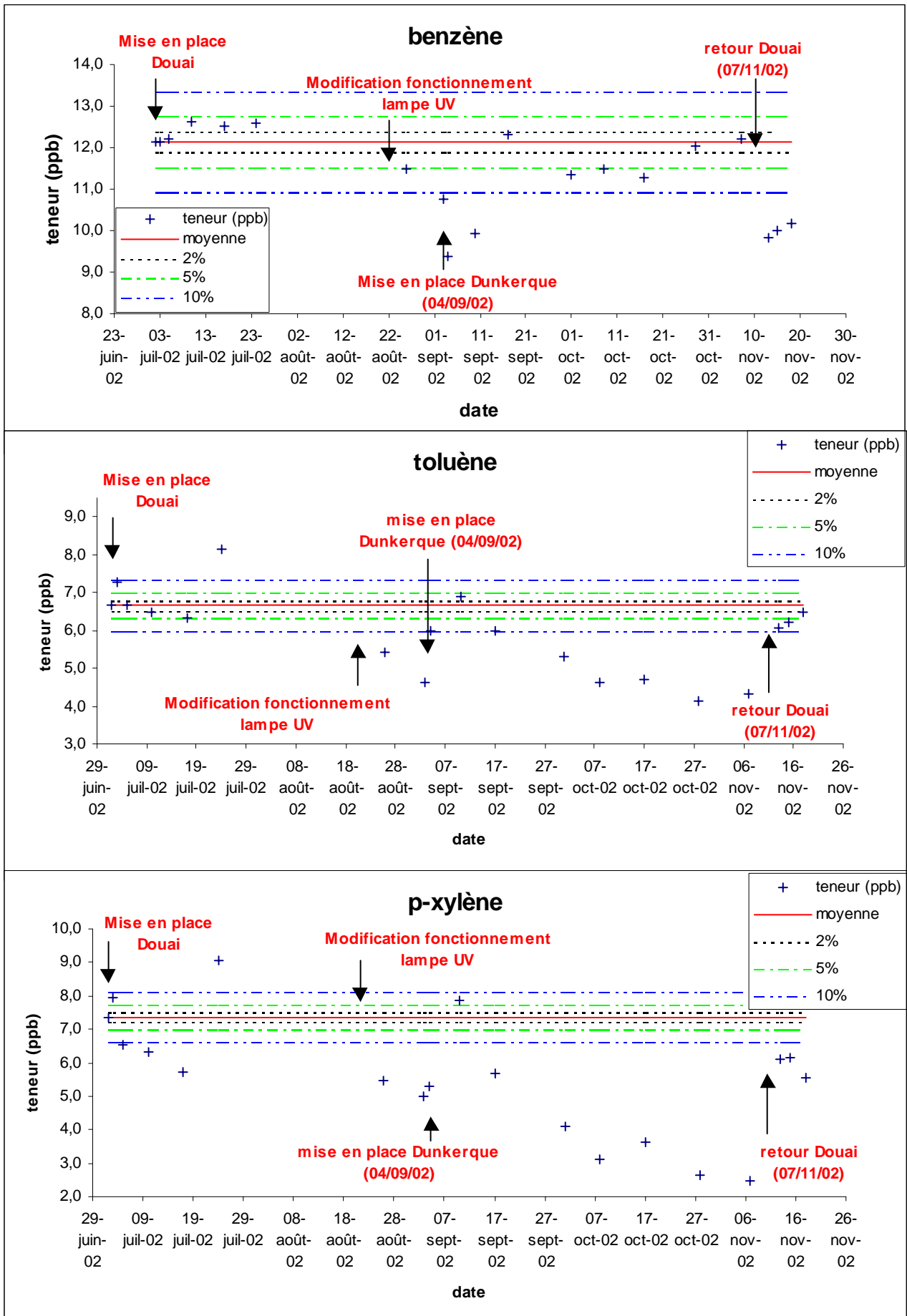


Figure 8. Stabilité des concentrations en benzène, toluène et p-xylène

Par ailleurs, il est intéressant de remarquer que les valeurs du toluène et du p-xylène ont quasiment retrouvé leur niveau initial au retour à Douai, le 07/11/02, alors qu'elles ont justement chuté à ce moment-là pour le benzène.

Pour conclure, il semble que l'analyseur soit dans l'ensemble peu stable et sujet à perturbation lors d'un déplacement dans un environnement différent. Il apparaît donc qu'un étalonnage fréquent (tous les 10 jours) de l'analyseur soit nécessaire.

3.3 – Linéarité

Nous avons testé la linéarité de la réponse de l'analyseur en soumettant ce dernier à l'échantillonnage d'un gaz étalon dont les teneurs ont varié de 2 ppb environ à plus de 50 ppb pour chaque composé visé.

Comme d'ailleurs pour toutes les autres analyses présentées dans ce rapport, l'échelle de mesure pour chacun des 3 composés était 0-100 ppb (Menu SAV → Menu Configuration générale → modif. Plages de mesures). Il convient de remarquer que cette échelle ne correspond pas à une sensibilité particulière de l'analyseur, mais qu'elle est simplement une indication des teneurs maximales en benzène, toluène et p-xylène que l'on peut mesurer avec l'analyseur pour les plages de mesures choisies. Avec cette échelle, l'analyseur indiquera 100 ppb si la valeur dans le gaz échantillonné est supérieure (ou égale) à 100 ppb, ce qui reste en tout état de cause assez exceptionnel dans l'air ambiant.

Les résultats sont présentés sur la figure 9. Pour chaque concentration du gaz étalon, plusieurs échantillonnages ont été réalisés.

L'analyse des résultats montre que l'appareil est linéaire sur toute la gamme envisagée pour les trois composés visés, avec des coefficients de corrélation toujours supérieurs à 99%, ce qui est très satisfaisant.

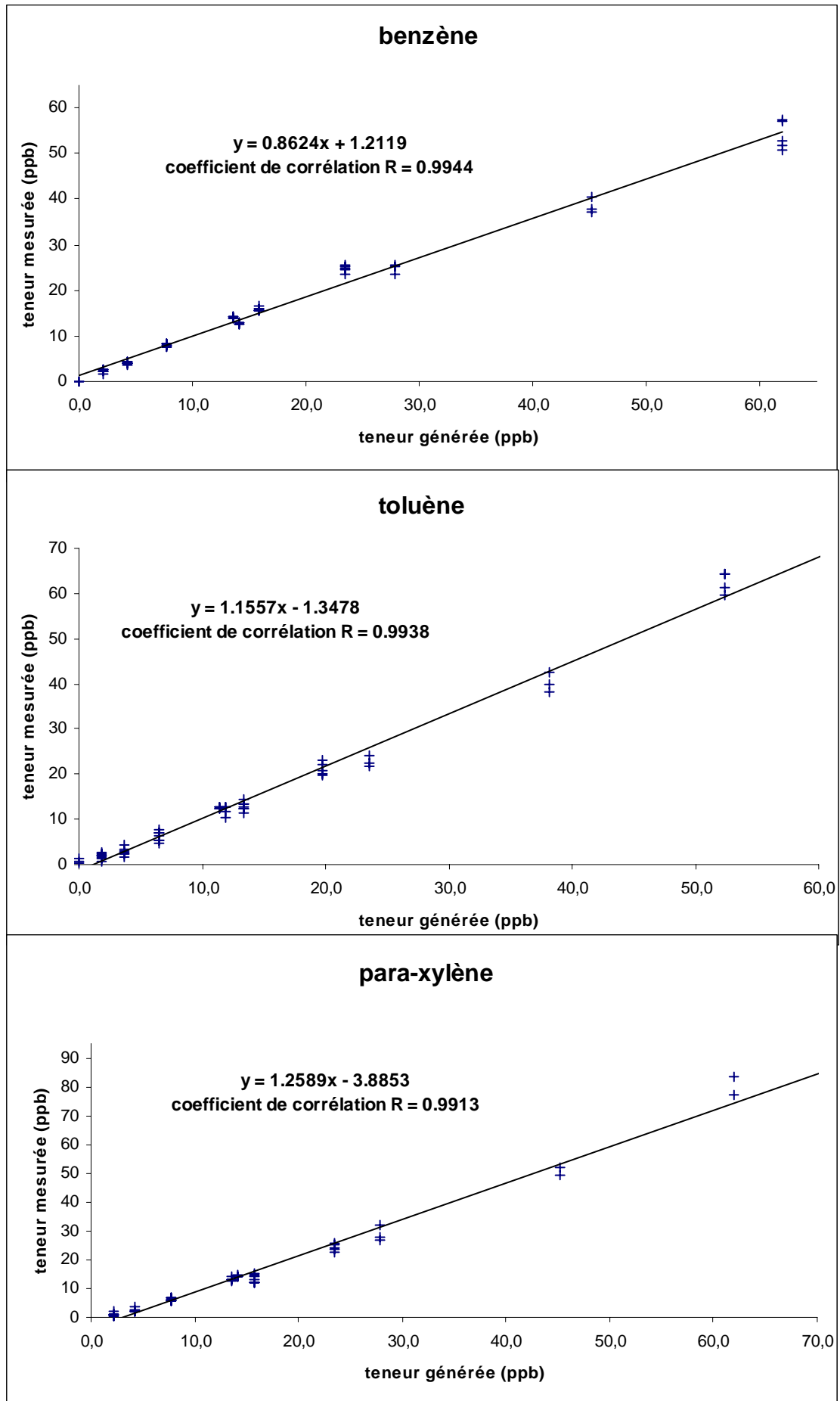


Figure 9. Linéarité des concentrations en benzène, toluène et p-xylène

3.4 – Limites de détection

Les limites de détection de l'analyseur pour chacun des trois composés visés ont été évaluées à partir des écarts-types calculés sur les valeurs de sept échantillonnages successifs, lorsque l'analyseur échantillonne soit de l'air zéro soit un gaz étalon faiblement concentré. L'air zéro, issu d'un générateur d'air zéro, est caractérisé par des teneurs en composés organiques volatils très faibles, de l'ordre de quelques ppt. Les valeurs alors obtenues correspondent au 'bruit' de l'appareil.

La littérature (William A. Mc Clenny, Loachim D. Peil, Oary F. Evas, revue 'Journal of the Air and Waste Management', vol. 41, pp. 1308-1318, 1991) indique que la limite de détection peut-être calculée à partir de l'écart-type selon la formule :

$$LD = t \times S$$

t : paramètre de Student, égal à 3,14 au niveau de confiance théorique de 99% pour un degré de liberté de 6 (nombre de mesures – 1)

S : écart-type calculé sur les 7 valeurs successives

Deux niveaux de concentrations (présentés dans le tableau 3) ont été choisis en plus de l'air zéro pour le calcul des écarts-types.

Tableau 3. Concentrations en benzène, toluène et p-xylène dans le gaz étalon pour le calcul des limites de détection

	benzène (ppb)	toluène (ppb)	p-xylène (ppb)
Niveau 1	2,1	1,8	2,0
Niveau 2	4,3	3,6	3,9

Les résultats obtenus en termes de limites de détection sont présentés dans le tableau 4, dans le cas de cycles d'échantillonnage de 30 min.

Tableau 4. Limites de détection du benzène, toluène et p-xylène calculées à partir de l'écart-type. Cycles de 30 min

	benzène		toluène		p-xylène	
	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$
Air zéro	0,49	1,59	2,10	7,94	1,48	6,54
Niveau 1	0,83	2,70	2,15	8,14	1,55	6,85
Niveau 2	0,64	2,08	2,55	9,65	1,79	7,91
Moyenne	0,65	2,12	2,22	8,05	1,60	7,10

Les limites de détection déterminées à partir des valeurs des 3 niveaux de concentrations (air zéro, niveaux 1 et 2) présentent des valeurs assez homogènes. Les moyennes des 3 valeurs pour chaque composé révèlent une

différence nette entre le benzène ($LD \approx 0,6$) et les deux autres composés ($LD \approx 2,2$ et $LD \approx 1,6$ respectivement pour le toluène et le p-xylène).

Nous avons également déterminé les limites de détection pour un cycle d'échantillonnage d'une heure dans le cas de l'air zéro seulement. Nous avons obtenus les résultats présentés dans le tableau 5.

Tableau 5. Limites de détection du benzène, toluène et p-xylène calculées à partir de l'écart-type. Cycles de 1 h

	benzène		toluène		p-xylène	
	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$
Air zéro	0,09	0,29	0,62	2,35	0,62	2,74

Dans le cas de cycles d'une heure, les limites de détection sont très favorablement améliorées (jusqu'à un facteur 6 pour le benzène), ce qui apparaît très clairement dans la figure 10, où l'analyseur était en échantillonnage air zéro (offset de 3 ppb pour chaque composé).

Dans leur ensemble, ces résultats sont satisfaisants, en particulier pour le benzène, dont la valeur limite est fixée à 1,04 ppb ($5 \mu\text{g.m}^{-3}$) en moyenne annuelle en 2010. Cette valeur limite correspond à 2,5 fois la limite de détection pour des cycles de 30 min et à 17 fois la limite de détection pour des cycles de 1 h.

3.5 - Interférents

Comme cela a été présenté dans le paragraphe 2.3 sur le fonctionnement de l'analyseur, le traitement des spectres d'absorption UV par la méthode statistique PLS tient compte, en principe, de la possibilité d'interférence de certains composés organiques qui absorbent dans la même région spectrale. Il s'avérait donc approprié de tester les qualités de l'analyseur de ce point de vue.

3.5.1 – Choix de la procédure

Nous avons procédé à un choix parmi les composés organiques volatils présents dans l'air ambiant : les composés susceptibles d'interférer avec l'un des trois composés visés doivent posséder une structure moléculaire assez similaire. En effet, l'absorption UV intense des composés aromatiques dans la région spectrale 220 nm – 280 nm est due aux électrons 'libres' du cycle benzénique ; quelques composés aromatiques relativement présents dans l'air ambiant ont donc été choisis: l'éthylbenzène et les isomères du p-xylène, le méta- et l'ortho-xylène. D'autre part, à la suite de l'étude comparative menée sur le terrain en parallèle avec l'analyseur Perkin-Elmer (voir paragraphe suivant), il a été décidé de tester également l'interférence du cyclohexane.

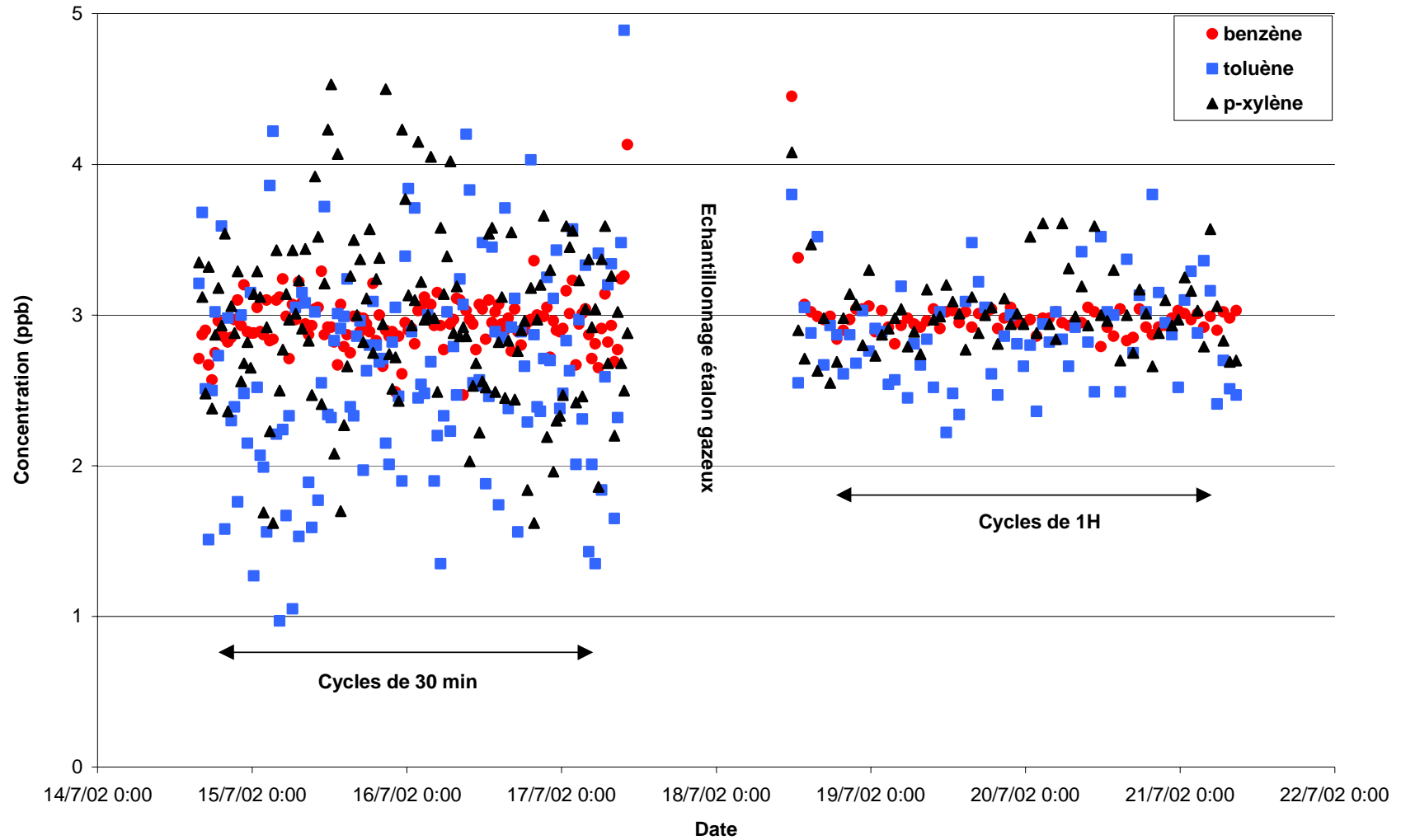


Figure 10. Réponse de l'analyseur à un échantillonnage d'air zéro : cycles de 30 min et de 1h, offset de 3 ppb

En pratique, l'étude des interférents a nécessité le protocole expérimental suivant :

1) vaporisation dans un ballon en verre (10 L) sous vide d'une certaine quantité de l'interférent, remplissage à pression atmosphérique avec de l'air zéro et stabilisation pendant 1 h;

2) injection dans un flux d'air zéro de 5 mL de gaz provenant du ballon pendant la phase d'échantillonnage sur l'un des carbo. L'analyseur reçoit donc une 'bouffée' de gaz concentré en interférent.

Précisons que l'objectif de ces tests était uniquement qualitatif, pour savoir si l'analyseur réagissait ou non à la présence d'un des 4 composés mentionnés (l'éthylbenzène, le méta- et l'ortho-xylène et le cyclohexane) et si oui, lequel des 3 composés visés benzène, toluène et p-xylène était perturbé. La procédure utilisée ne nous permettait pas de quantifier l'erreur induite sur la mesure des 3 composés visés par la présence de x ppb du composé interférent.

Chacun de ces tests a été répété plusieurs fois pour s'assurer de la validité des résultats.

3.5.2 – Résultats obtenus

Chacun des 3 composés visés a d'abord été injecté de la même façon que l'interférent (vaporisation dans un ballon et injection d'un certain volume de gaz du ballon), afin de vérifier qu'aucune interférence entre eux n'existait. Ensuite, les 4 composés cités ont été injectés l'un après l'autre.

- Ethylbenzène

L'éthylbenzène présente une interférence avec le toluène : après 4 injections d'une quantité de ce composé correspondant à une concentration d'environ 12,5 ppb d'éthylbenzène, les valeurs moyennes affichées en benzène, toluène et p-xylène sont respectivement de 0,39 ppb (inférieur à la LD), 3,94 ppb et 0,89 ppb (inférieur à la LD). Ce résultat n'est pas surprenant étant donné la similitude de structure moléculaire entre l'éthylbenzène et le toluène. Un point à relever ici est la plus grande sensibilité du carbo B à l'éthylbenzène : la valeur moyenne en toluène affichée est de 5,59 ppb pour le carbo B et de 2,28 ppb pour le carbo A.

- m-Xylène

L'influence de ce composé sur la mesure des 3 composés visés est nulle, l'analyseur affichant des valeurs inférieures à la limite de détection lors des 3 injections de m-xylène ($\approx 12,4$ ppb).

- o-Xylène

Après 3 injections d'environ 12,7 ppb de o-xylène, aucune influence sur le toluène et le p-xylène n'est observé. Par contre, on relève une légère interférence sur le benzène : des valeurs de 0,56 ppb, 0,25 ppb et 0,13 ppb (soit 0,31 ppb en moyenne) sont affichés lors de ces 3 injections successives, ce qui demeure toutefois assez faible, étant donné la limite de détection.

- Cyclohexane

Quatre injections de cyclohexane à 14,2 ppb ont été réalisées : pour chacune d'entre elles, les teneurs mesurées en toluène et p-xylène sont en-dessous de leur limite de détection respective. Pour le benzène, la valeur moyenne mesurée est de 5,29 ppb. La mesure du benzène est donc clairement affectée par la présence de cyclohexane dans l'échantillon.

Ces conclusions confirment par ailleurs les observations réalisées lors de l'étude comparative des 2 analyseurs BTX SERES et Perkin-Elmer (voir paragraphe suivant).

4 – COMPARAISON AVEC L'ANALYSEUR PERKIN-ELMER

Il nous a paru intéressant de réaliser une comparaison des mesures de deux appareils basés sur des techniques d'analyse très différentes, la spectrométrie UV pour le BTX SERES et la chromatographie en phase gazeuse pour l'analyseur Perkin-Elmer.

L'analyseur Perkin-Elmer a fait l'objet d'une évaluation dans le rapport "Analyse des composés organiques volatils en réseau" (rapport n° 2 – novembre 1994 – convention ADEME n° 262 0050) et les modifications apportées pour améliorer ses performances sont présentées dans le rapport "Analyse des composés organiques volatils en réseau" (rapport n° 3 – janvier 1996 – convention ADEME n° 462 0046). Enfin, le thermodésorbeur ATD 400 permettant la préconcentration et l'injection flash des composés organiques a été remplacé par le thermodésorbeur TurboMatrix (nouvelle version de l'ATD 400). Le fonctionnement du TurboMatrix est similaire à celui de l'ATD 400.

4.1 – Fonctionnement de l'analyseur Perkin-Elmer

Le fonctionnement de l'analyseur Perkin-Elmer est très différent de celui du BTX SERES. Succinctement, le cycle d'analyse peut se résumer en 2 points :

1) préconcentration des composés organiques présents dans l'échantillon sur piège de charbon actif (carbopack + carbosieve SIII) refroidi à -30°C par effet Peltier; le volume d'air échantillonné est de 600 mL (30 min à $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$).

2) désorption et injection d'une partie de l'échantillon par chauffage très rapide du piège de -30°C à 350°C . L'analyse chromatographique est réalisée sur deux colonnes capillaires à l'aide d'un système de commutation permettant la bonne séparation des composés organiques.

Le temps de prélèvement est de 30 min toutes les heures (couverture temporelle de 50%).

4.2 – Mise en place des analyseurs

Les 2 analyseurs ont été placés en parallèle du 04 septembre au 07 novembre 2002, soit pendant 10 semaines sur le site de Grande-Synthe (agglomération de Dunkerque), caractérisé par un environnement à dominante

industrielle (raffinerie, dépôt de carburants, sidérurgie, ...). Etant donné les débits de prélèvements très différents ($20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et $1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$), nous avons préféré installer deux cannes de prélèvements côte à côte (en acier inoxydable, de diamètre $\frac{1}{4}$ de pouce).

Avant de présenter les résultats, il convient de faire trois remarques :

- la première concerne le temps de prélèvement de l'analyseur BTX SERES, habituellement de 30 min, qui a été de 1 h du 18/10 au 07/11 ; l'analyseur Perkin-Elmer prélevant pendant 30 min, cette modification est à prendre en compte pour la période concernée.

- la deuxième concerne le phasage des deux analyseurs, l'analyseur Perkin-Elmer se décalant d'environ 1 min par 24 h (en avance) ; quoique ce déphasage ait été corrigé de semaine en semaine par une remise en route manuelle de l'analyseur Perkin-Elmer, il convenait de signaler ce décalage des temps de prélèvement. Toutefois, il ne semble pas que cela ait pu avoir beaucoup d'influence sur les résultats.

- la troisième concerne les teneurs mesurées en p-xylène : l'analyseur Perkin-Elmer présente une coélution du p-xylène avec le m-xylène. Par conséquent, seul les valeurs (p-xylène+m-xylène) étaient disponibles pour l'analyseur Perkin-Elmer et la comparaison des résultats des 2 analyseurs pour la mesure du p-xylène est difficile à réaliser.

4.3 – Résultats obtenus

L'ensemble des teneurs mesurées pendant ces 10 semaines à Grande-Synthe est reporté en annexe. Les valeurs manquantes sont dues à des coupures de courant intempestives ou à l'analyse de l'étalon gazeux pour le suivi de la stabilité de l'analyseur.

Les droites de corrélation, reliant les mesures du BTX SERES aux mesures du Perkin-Elmer, sont présentées sur la figure 11 pour chacun des 3 composés. Les valeurs reportées pour l'analyseur SERES sont les mesures corrigées de l'offset ; les valeurs négatives n'ont pas été reportées, ce qui explique le faible nombre de valeurs corrélées pour le p-xylène. Les résultats issus de l'analyse de ces courbes sont exposés dans les tableaux 6, 7 et 8 pour, respectivement, le benzène, le toluène et le p-xylène. Les 2 analyseurs n'étant pas toujours en phase pour le prélèvement, les valeurs SERES et Perkin-Elmer choisies pour la corrélation sont celles correspondant aux 2 prélèvements les plus proches.

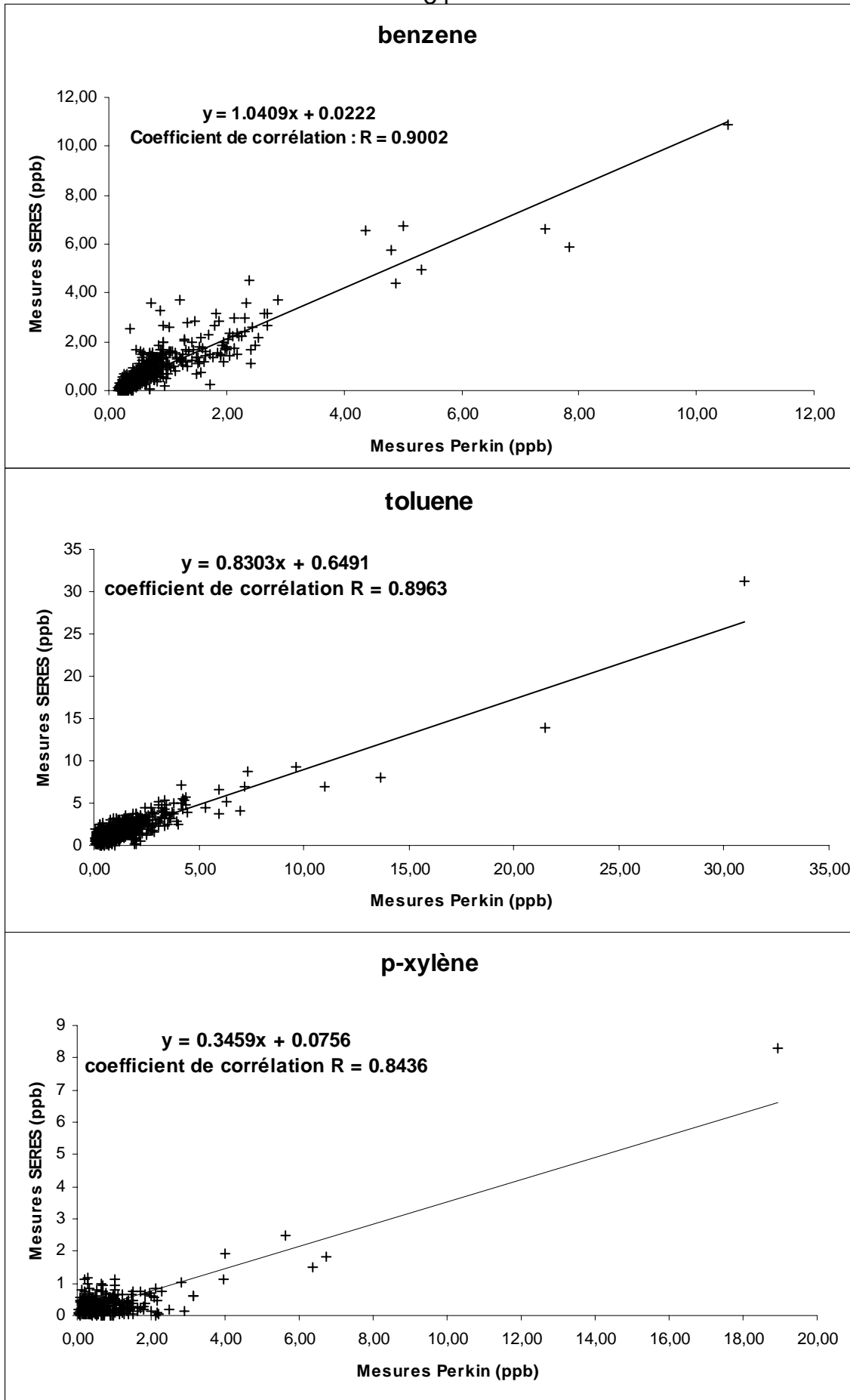


Figure 11. Droites de corrélation entre les deux analyseurs

**Tableau 6. Valeurs clés résultant de l'analyse de la corrélation.
Cas du benzène**

	Benzène SERES	Benzène Perkin-Elmer
Nombre de valeurs corrélées	773	
Moyenne (ppb)	0,70	0,65
Maximum (ppb)	10,91	10,54
Date et heure du maximum	5/10/02 23:20	5/10/02 23:20
Pente de la droite	1,04	
Coefficient de corrélation	0,90	
Limite de détection (ppb)	0,65	0,025
% de valeurs inférieures à la limite de détection	72	0

**Tableau 7. Valeurs clés résultant de l'analyse de la corrélation.
Cas du toluène**

	Toluène SERES	Toluène Perkin-Elmer
Nombre de valeurs corrélées	838	
Moyenne (ppb)	1,65	1,20
Maximum (ppb)	31,26	30,98
Date et heure du maximum	21/9/02 11:04	21/9/02 11:04
Pente de la droite	0,83	
Coefficient de corrélation	0,90	
Limite de détection (ppb)	2,22	0,020
% de valeurs inférieures à la limite de détection	84	0

**Tableau 8. Valeurs clés résultant de l'analyse de la corrélation.
Cas du p-xylène**

	p-Xylène SERES	p- + m-Xylène Perkin-E.
Nombre de valeurs corrélées	266	
Moyenne (ppb)	0,38	0,87
Maximum (ppb)	8,31	18,93
Date et heure du maximum	21/9/02 11:04	21/9/02 11:04
Pente de la droite	0,35	
Coefficient de corrélation	0,84	
Limite de détection (ppb)	1,60	0,015
% de valeurs inférieures à la limite de détection	99,5	0

Les moyennes obtenues pour le benzène sur l'ensemble des teneurs mesurées par les analyseurs SERES et Perkin-Elmer sont très proches, de même que les maxima, qui de plus correspondent au même jour et à la même heure, ce qui

est très satisfaisant. La pente de la droite de corrélation, proche de 1, montre que les 2 analyseurs mesurent en moyenne des concentrations très voisines.

Dans le cas du toluène, les résultats des moyennes et des maxima sont assez similaires à ceux obtenus pour le benzène. La moyenne des mesures SERES un peu plus élevée que celle des mesures Perkin-Elmer pourrait être due à l'interférence de l'éthylbenzène sur le toluène. On remarque par ailleurs que la pente de la droite est assez inférieure à l'unité (0,83), ce qui s'explique par seulement quelques valeurs caractérisées par une teneur mesurée par le SERES faible et une teneur mesurée par le Perkin-Elmer élevée.

Quant au p-xylène, les résultats sont plus difficiles à exploiter, étant donné le petit nombre de valeurs corrélées (beaucoup de valeurs SERES négatives). En outre, les valeurs Perkin-Elmer concernent la somme p-xylène + m-xylène (à cause de la coélution) : la moyenne et le maximum Perkin-Elmer sont donc bien plus élevés et la pente de la droite de corrélation est très inférieure à 1.

De façon générale, l'observation de l'évolution des mesures reportée en annexe montre que les valeurs mesurées par l'analyseur BTX SERES sont plus dispersées que celles mesurées par l'analyseur Perkin-Elmer (ce qu'indiquent aussi les coefficients de corrélation différents de 1), ceci étant en bon accord avec les résultats de l'étude en laboratoire (en particulier sur la répétabilité). Le bruit de fond (valeurs proches de zéro) est assez important, avec une amélioration lors de l'augmentation de 30 min à 1 h de la durée d'échantillonnage. Conformément aux limites de détection obtenues, au-dessous d'une certaine valeur de concentration, l'analyseur n'est plus capable de fournir une mesure juste. Le pourcentage du nombre de valeurs inférieures à la limite de détection permet de se rendre compte de la principale faiblesse de l'analyseur. Malgré tout, l'évolution des teneurs en benzène et toluène dans l'atmosphère est globalement assez bien reproduit par l'analyseur BTX SERES, en particulier les épisodes de pointes de pollution, qui n'échappent pas au BTX SERES. Il n'en est pas ainsi du p-xylène, dont la quasi-totalité des valeurs sont inférieures à la limite de détection.

La précision des mesures effectuées par le BTX SERES est probablement moins bonne que celle des mesures du Perkin-Elmer. Quatre raisons peuvent être invoquées : la moins bonne répétabilité du BTX SERES, les interférences d'autres composés organiques, la stabilité médiocre du BTX SERES (il aurait fallu étalonner régulièrement l'analyseur) et ses limites de détection élevées (en particulier pour le toluène et le p-xylène).

Un cas intéressant est à relever : c'est celui de l'épisode de pollution en benzène du 06/10/02 à 0:00 (figure 12). Ce pic de pollution avec une concentration maximale de 10 ppb est remarquablement bien reproduit par chacun des analyseurs. Le BTX SERES semble indiquer toutefois un pic de moindre intensité le 05/10/02 vers 19:12, ce que ne mesure pas le Perkin-Elmer. En observant de près le chromatogramme donné par le Perkin-Elmer à cette heure-là, on note la présence d'un pic assez important de cyclohexane (environ 2 ppb). La somme cyclohexane+benzène du Perkin-Elmer est alors reportée (figure 12) et semble indiquer une interférence du cyclohexane. L'étude subséquente des interférents (paragraphe 3.5) confirmera cette observation.

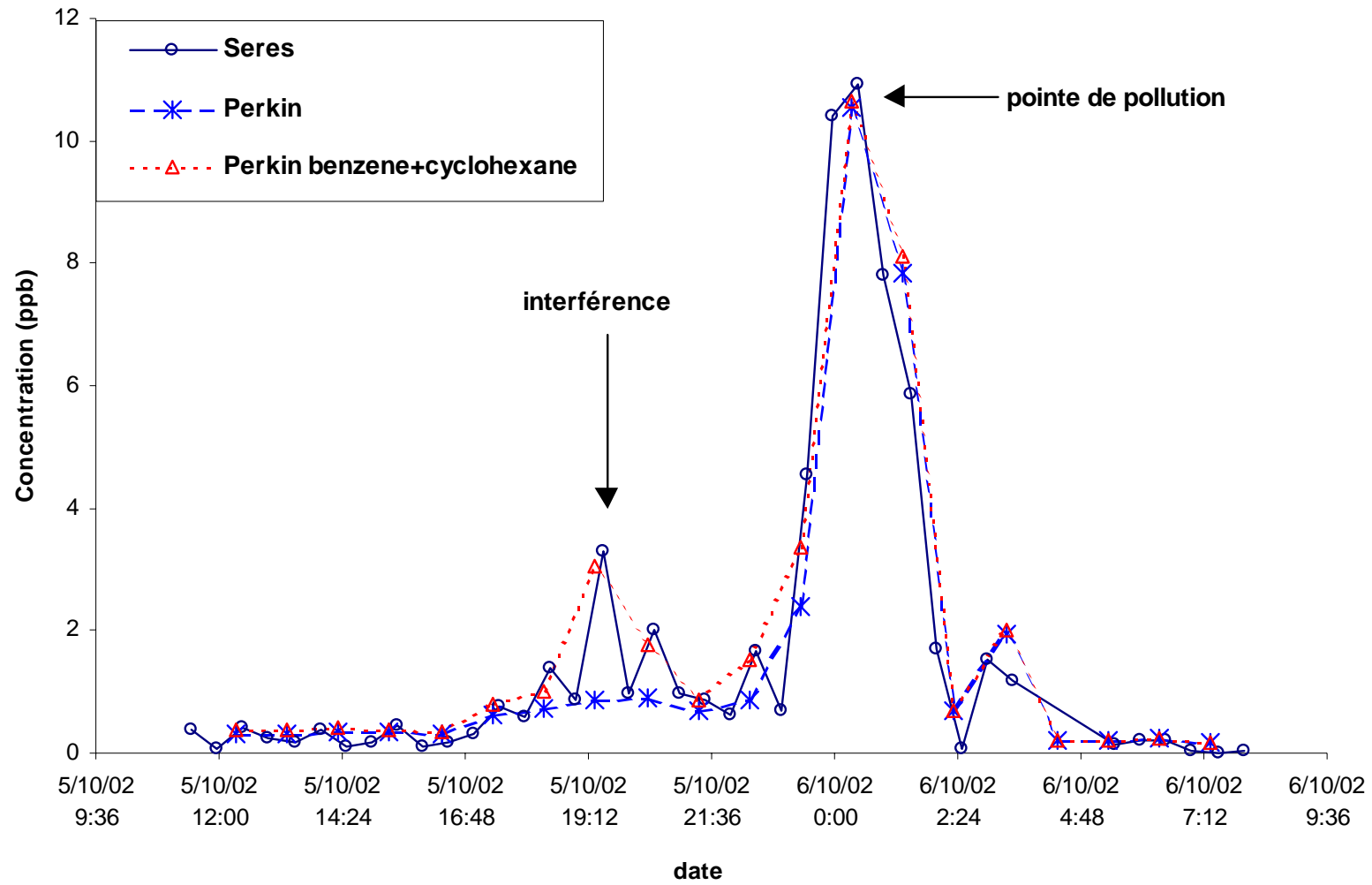


Figure 12. Episode du 06/10/02 : mise en évidence de l'interférence du cyclohexane

5 - CONCLUSION

L'analyseur de BTX 2000G développé par la société SERES a été conçu pour mesurer les teneurs en benzène, toluène et p-xylène dans l'air ambiant. Sa simplicité d'utilisation très appréciable cache en réalité un traitement mathématique complexe des spectres.

Nous avons présenté dans un premier temps les caractéristiques techniques de l'analyseur : ses différents éléments constitutifs et le schéma de circulation des fluides. Nous avons ensuite détaillé le principe de fonctionnement, consistant essentiellement en quatre étapes : le chargement du piège carbo, la thermodésorption et le transfert puis la mesure du spectre UV suivi du calcul des concentrations, et enfin la purge de la cellule. La présence de deux pièges fonctionnant de façon alternée permet d'atteindre une couverture temporelle satisfaisante (> 93%).

L'étude des performances analytiques de l'analyseur nous a permis de dégager les points forts et les faiblesses de l'analyseur :

- un analyseur simple et souple d'utilisation : une simple prise de courant et une récupération de données sous fichier texte peu volumineux,
- des limites de détection satisfaisantes dans la configuration de cycles d'une heure alliées à une bonne linéarité,
- une bonne corrélation entre l'analyseur SERES et l'analyseur Perkin-Elmer, au moins pour le benzène et le toluène,
- une répétabilité passable dans le cas du benzène ($CV < 5\%$) insuffisante dans le cas du toluène et du p-xylène, paramètre qui pourra être amélioré en réduisant l'écart carbo A – carbo B,
- une stabilité médiocre à long terme, qui doit être compensée par un étalonnage fréquent.

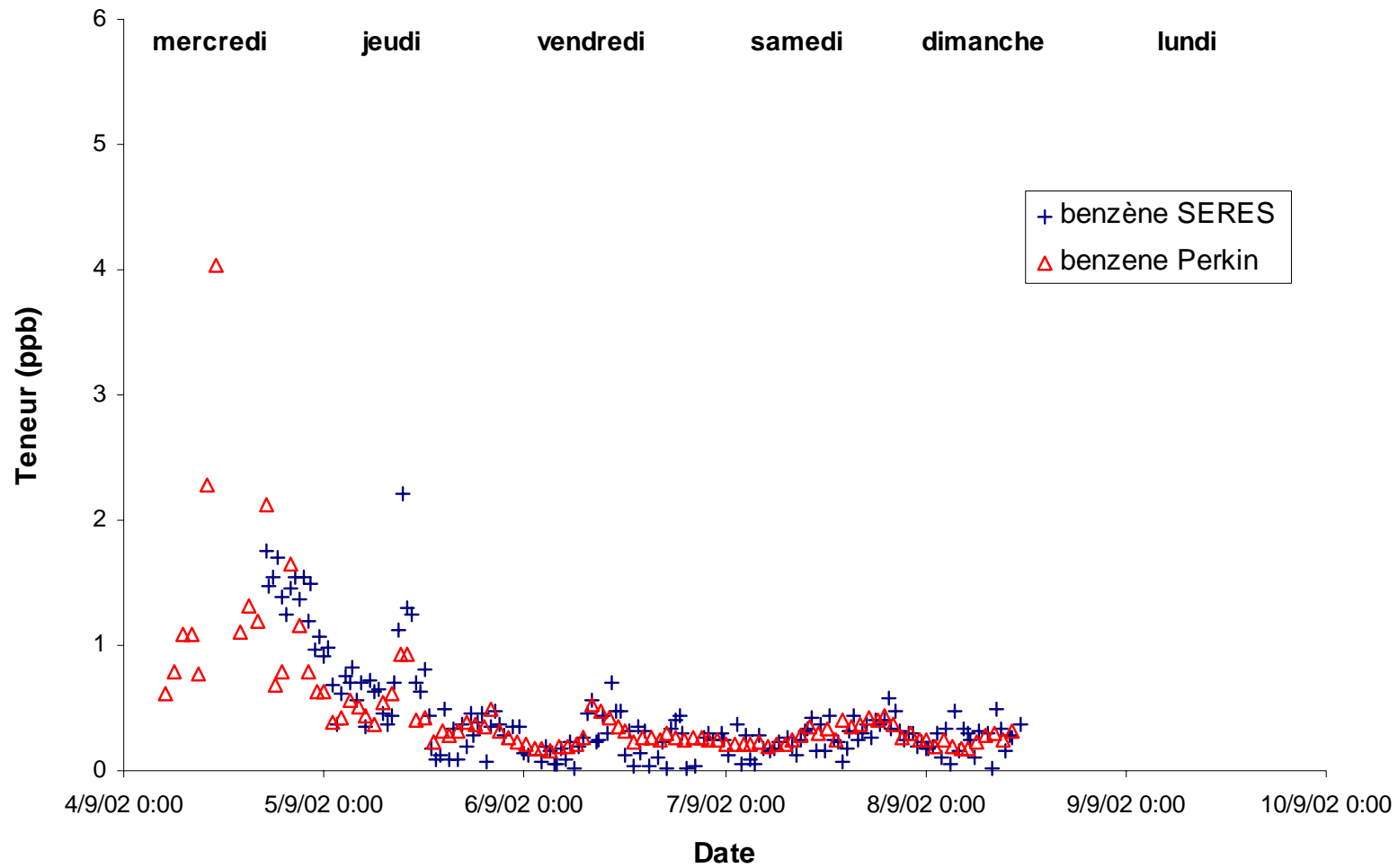
Dans la pratique, cet étalonnage se révèle assez lourd, étant donné le nombre de cycles nécessaires à la stabilisation de la mesure (4 à 5 cycles) et le temps d'application de la procédure Calibrage Carbo B / Carbo A, soit au minimum une durée de 6 h pour des cycles de 30 min. Le débit d'échantillonnage de l'analyseur étant d'environ $1,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, cette durée d'étalonnage correspond à un volume minimum de 550 L. Un tel volume nécessaire pour réaliser l'étalonnage rend très difficile l'utilisation d'une bouteille basse concentration (quelques dizaines de ppb). En effet, une bouteille B11 à une pression initiale de 150 bars ne permettrait de réaliser que trois étalonnages. Il est donc indispensable d'utiliser des bouteilles hautes concentrations (de l'ordre du ppm) et le système de dilution associé. Pour des cycles de 1 h, la durée nécessaire pour réaliser un étalonnage complet et le volume de gaz étalon utilisés sont multipliés par deux.

Par ailleurs, l'ensemble des problèmes rencontrés au cours de l'année montre que la fiabilité de l'appareil demande à être améliorée.

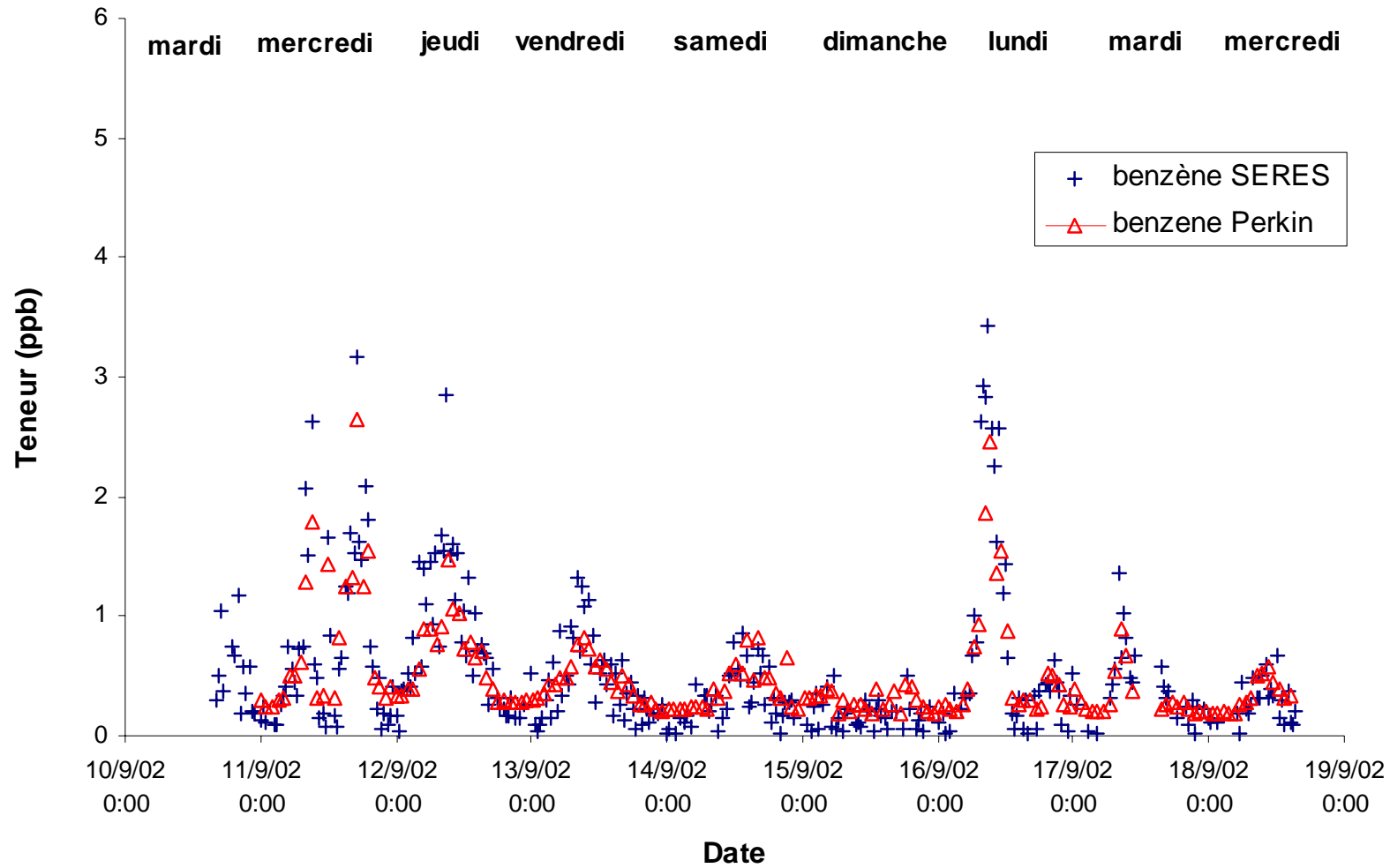
L'analyseur BTX 2000G SERES s'avère donc être assez bien conçu pour la mesure du benzène dans l'air ambiant, mais ses capacités à mesurer le toluène et le p-xylène sont encore limitées. Les possibilités d'amélioration existantes permettent de penser que cet analyseur trouvera sa place parmi les outils de suivi des teneurs en BTX dans l'air ambiant.

ANNEXE

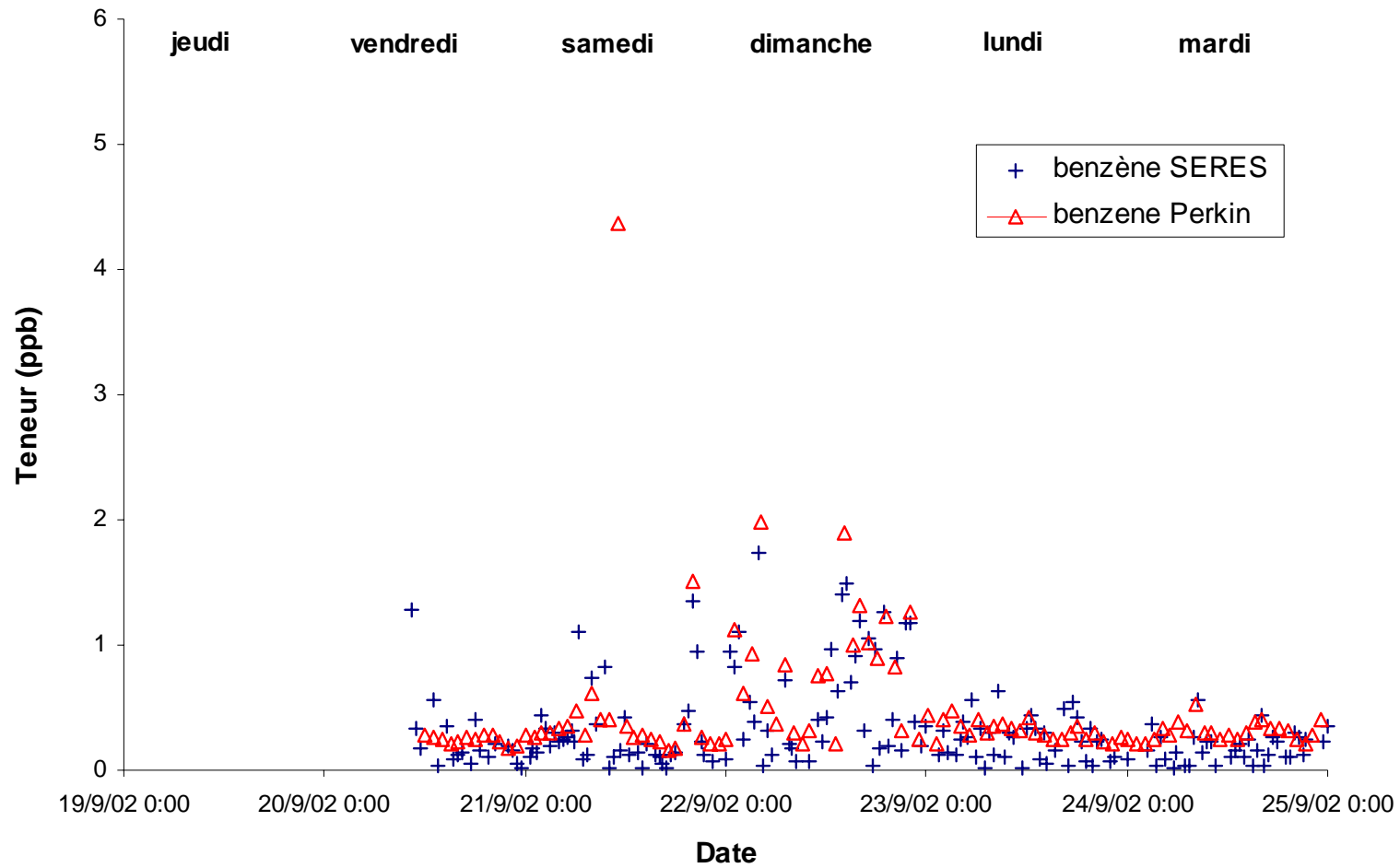
**EVOLUTION COMPAREE DES TENEURS EN BTX MESUREES
PAR LES ANALYSEURS BTX 2000G SERES ET PERKIN-ELMER
DU 4 SEPTEMBRE AU 7 NOVEMBRE 2002
SUR LE SITE DE GRANDE-SYNTHE**



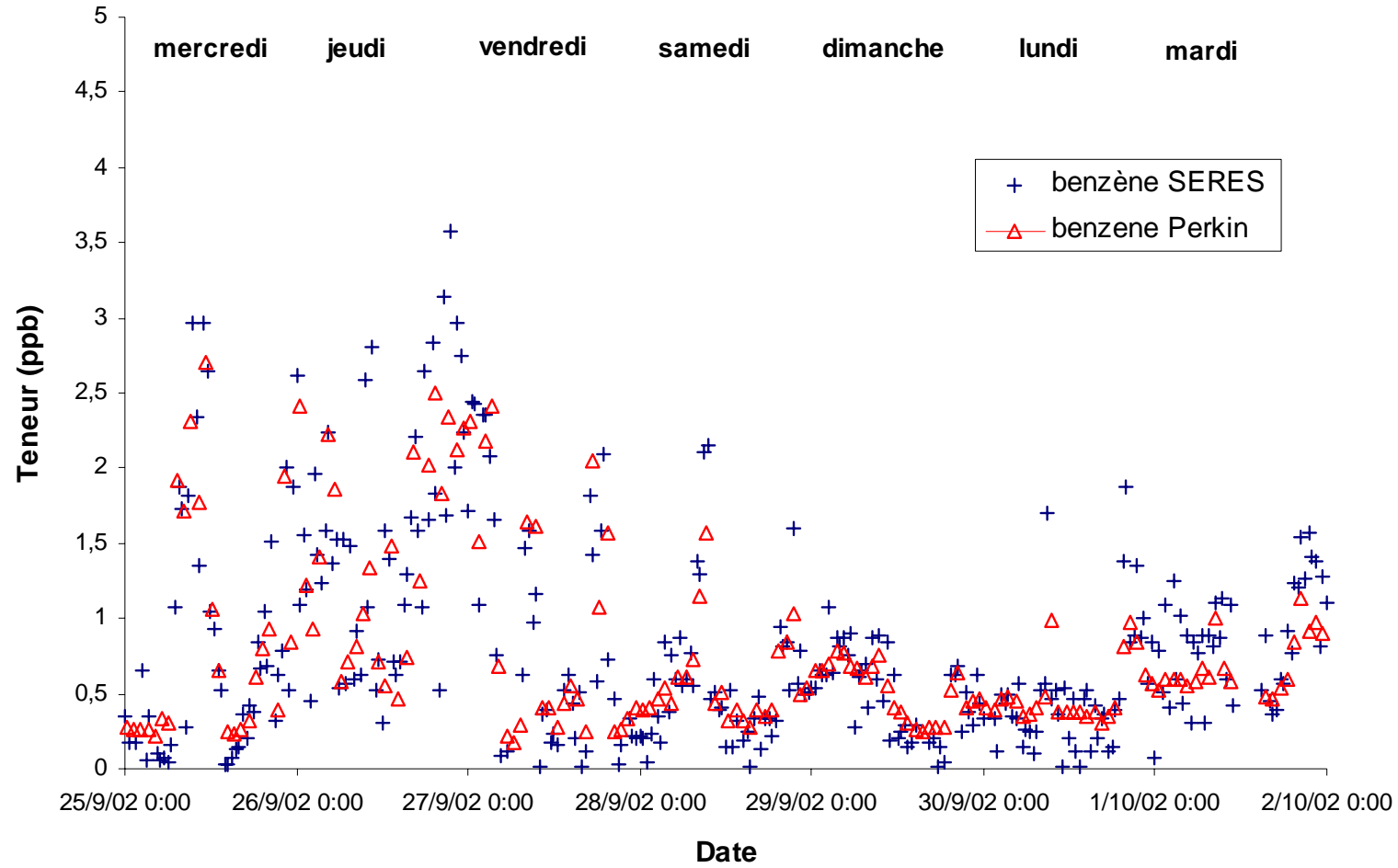
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 04 au 09/09/02 (cycles 30 min)



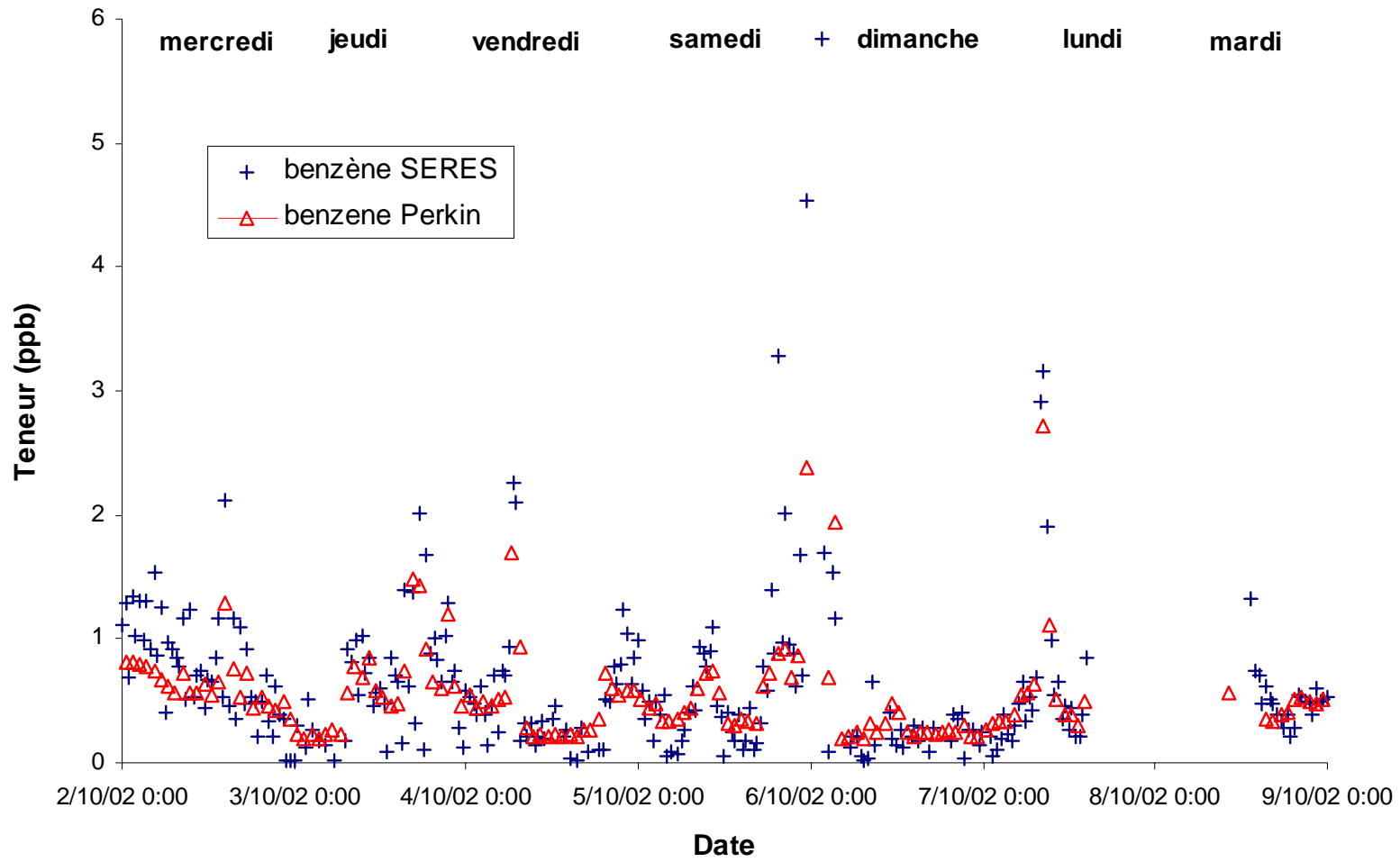
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 10 au 18/09/02 (cycles 30 min)



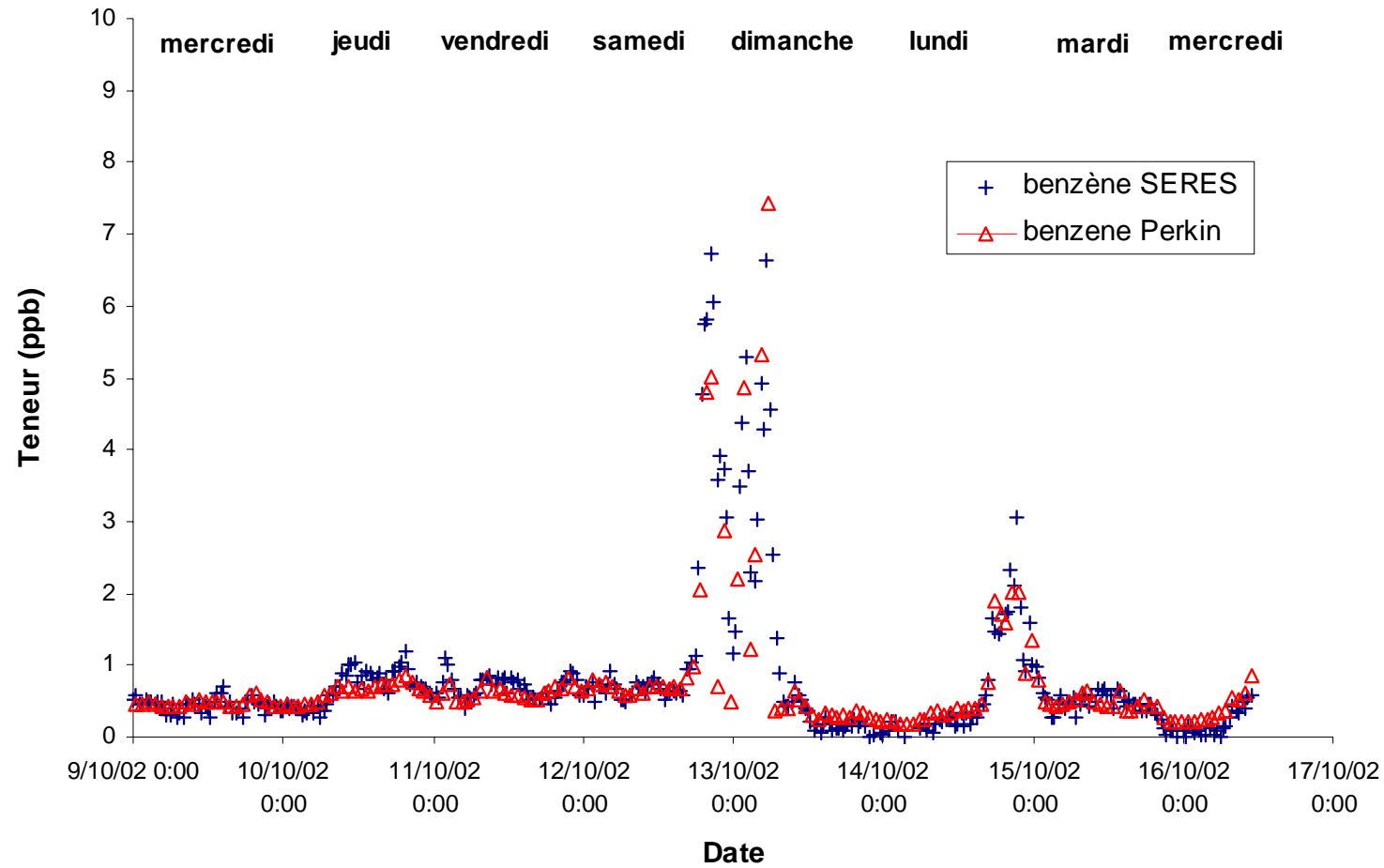
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 19 au 24/09/02 (cycles 30 min)



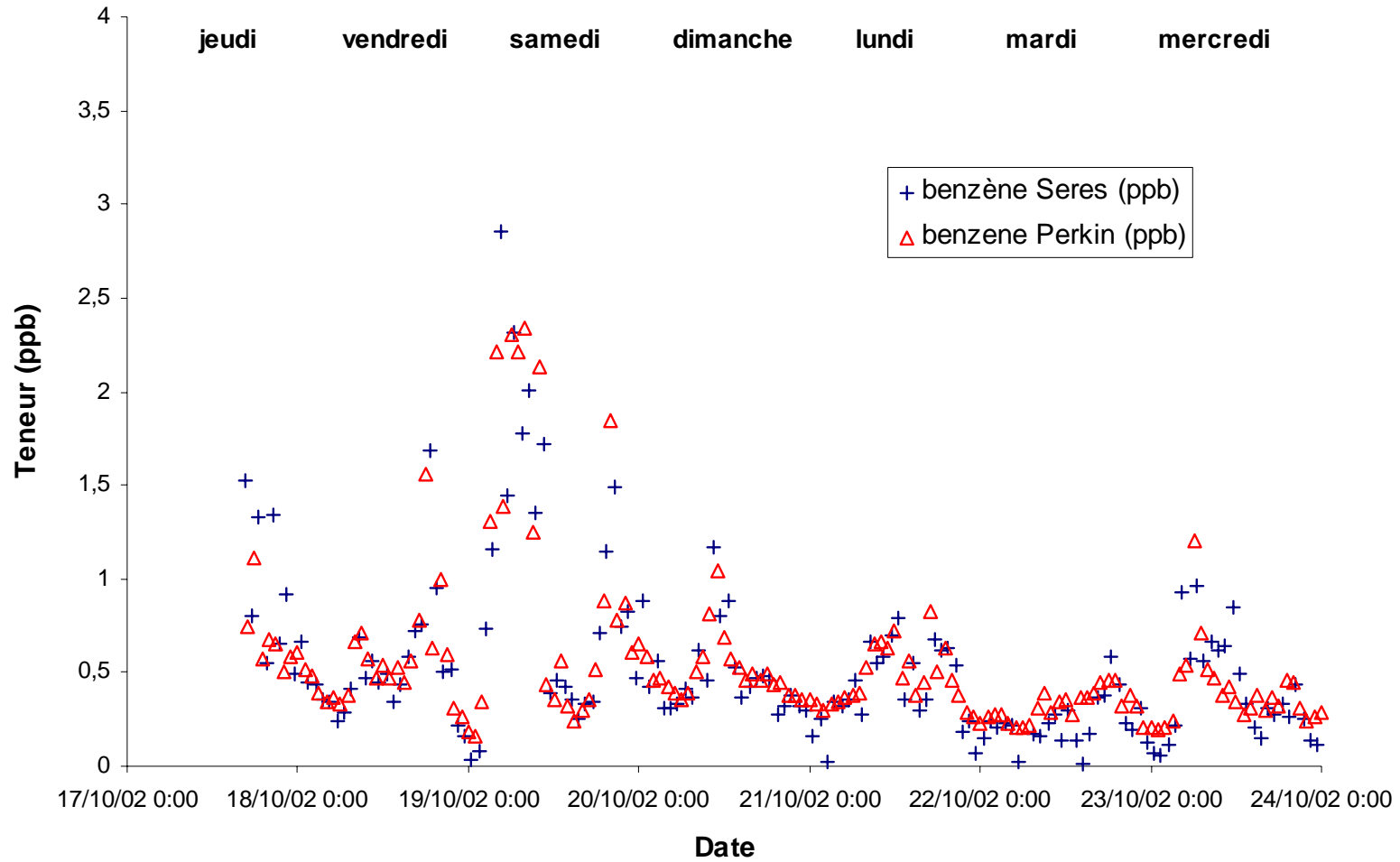
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 25/09 au 01/10/02 (cycles 30 min)



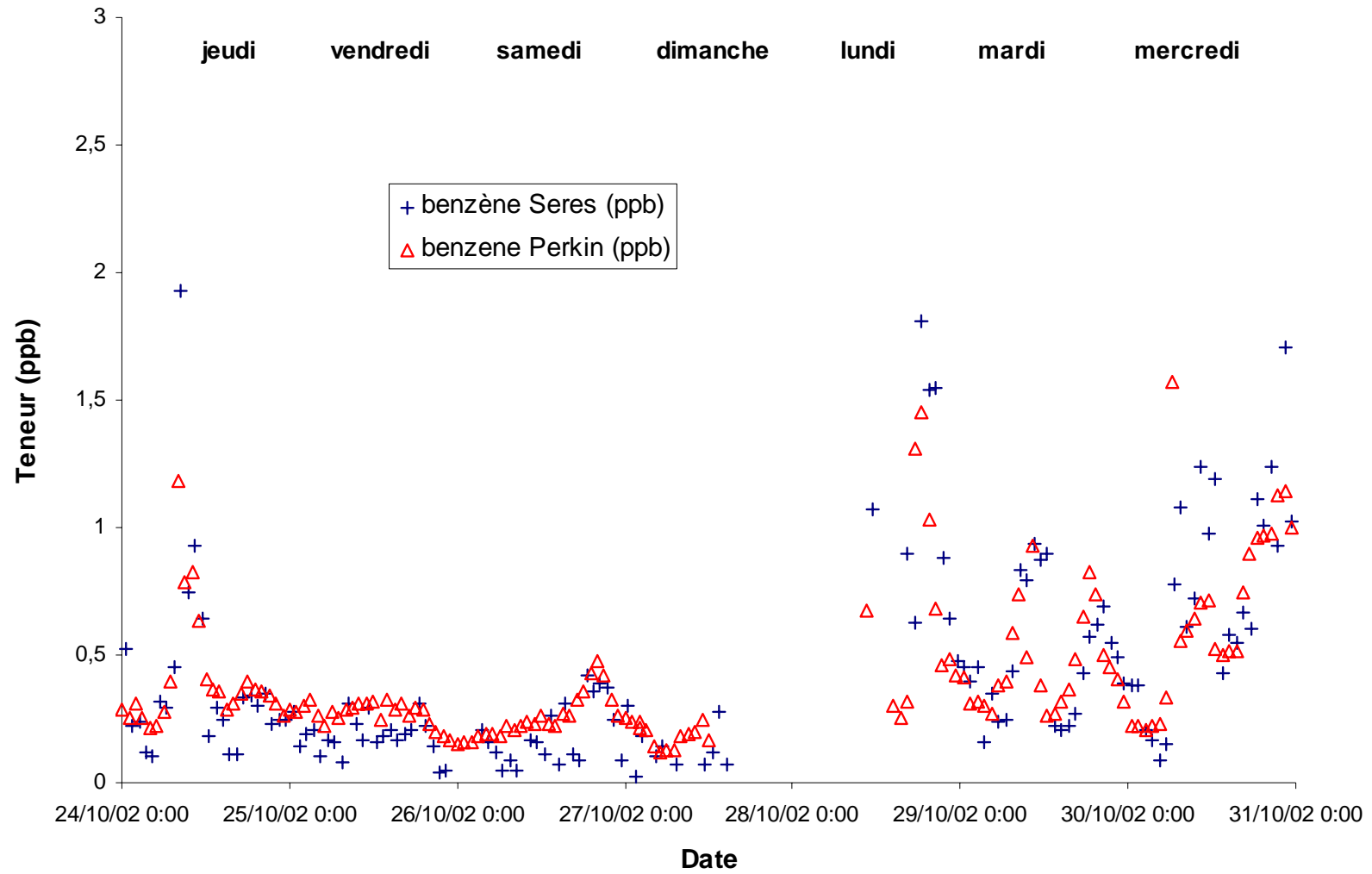
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 02 au 08/10/02 (cycles 30 min)



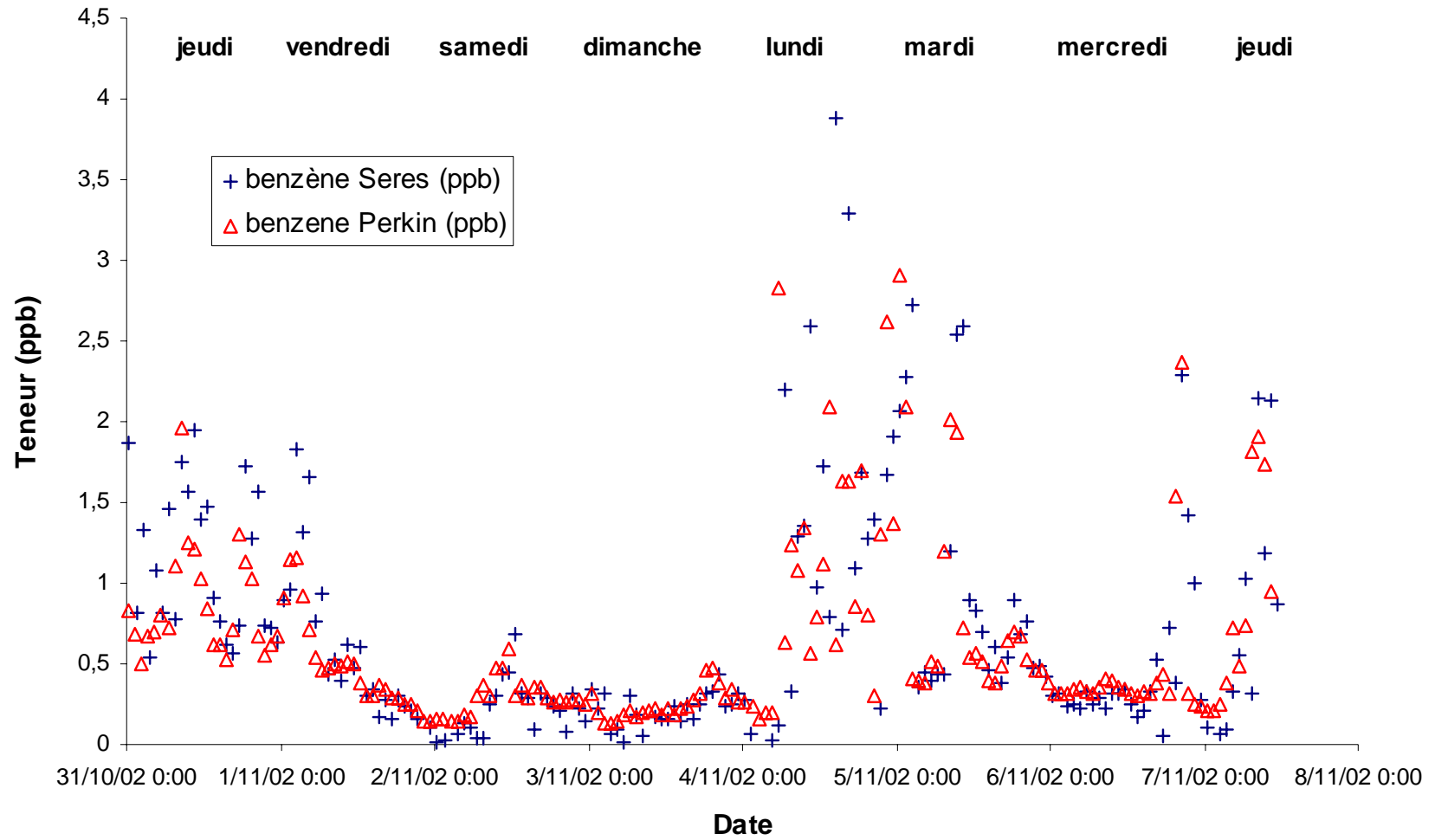
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 09 au 16/10/02 (cycles 30 min)



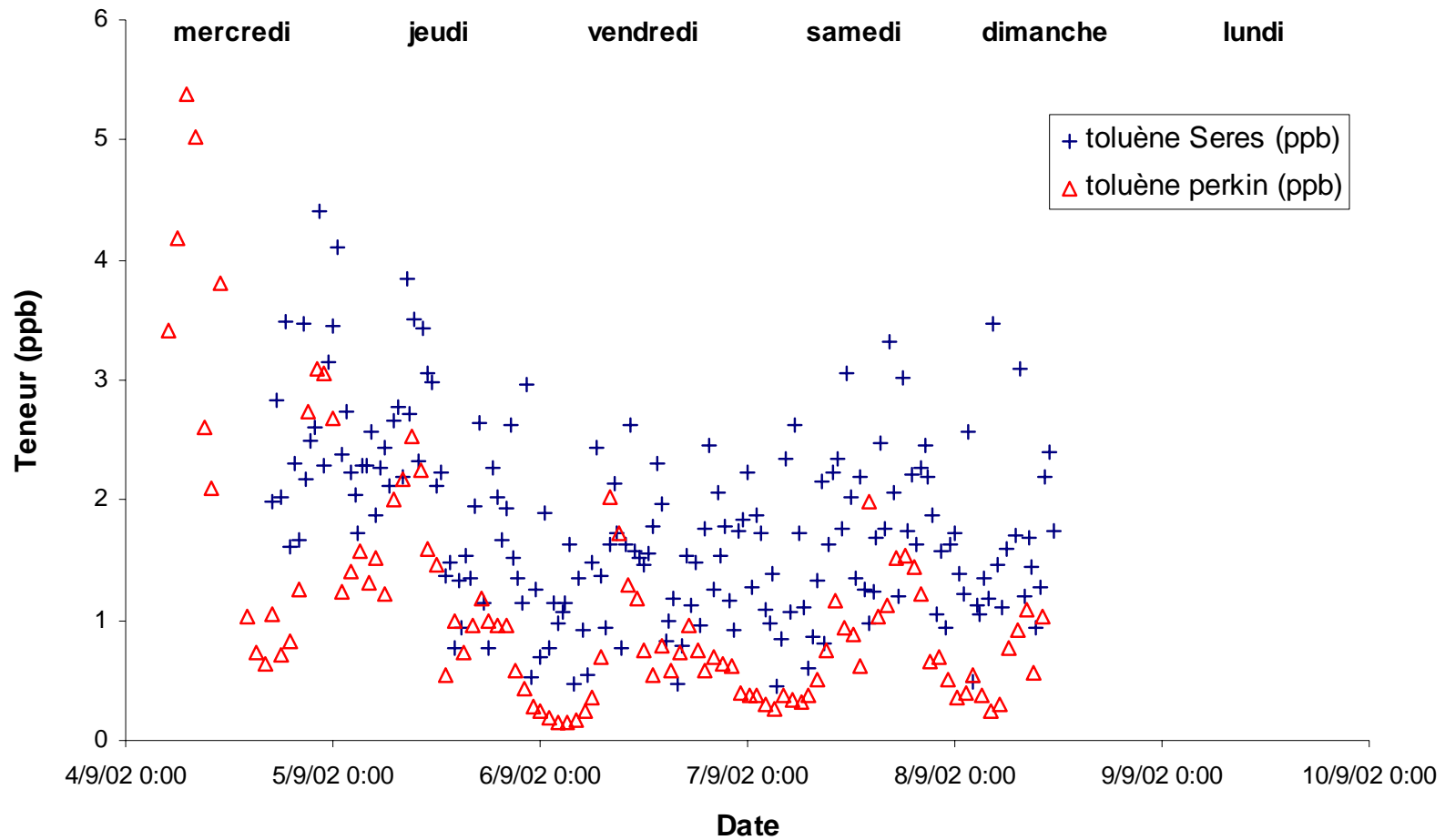
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 17 au 23/10/02 (cycles 1h)



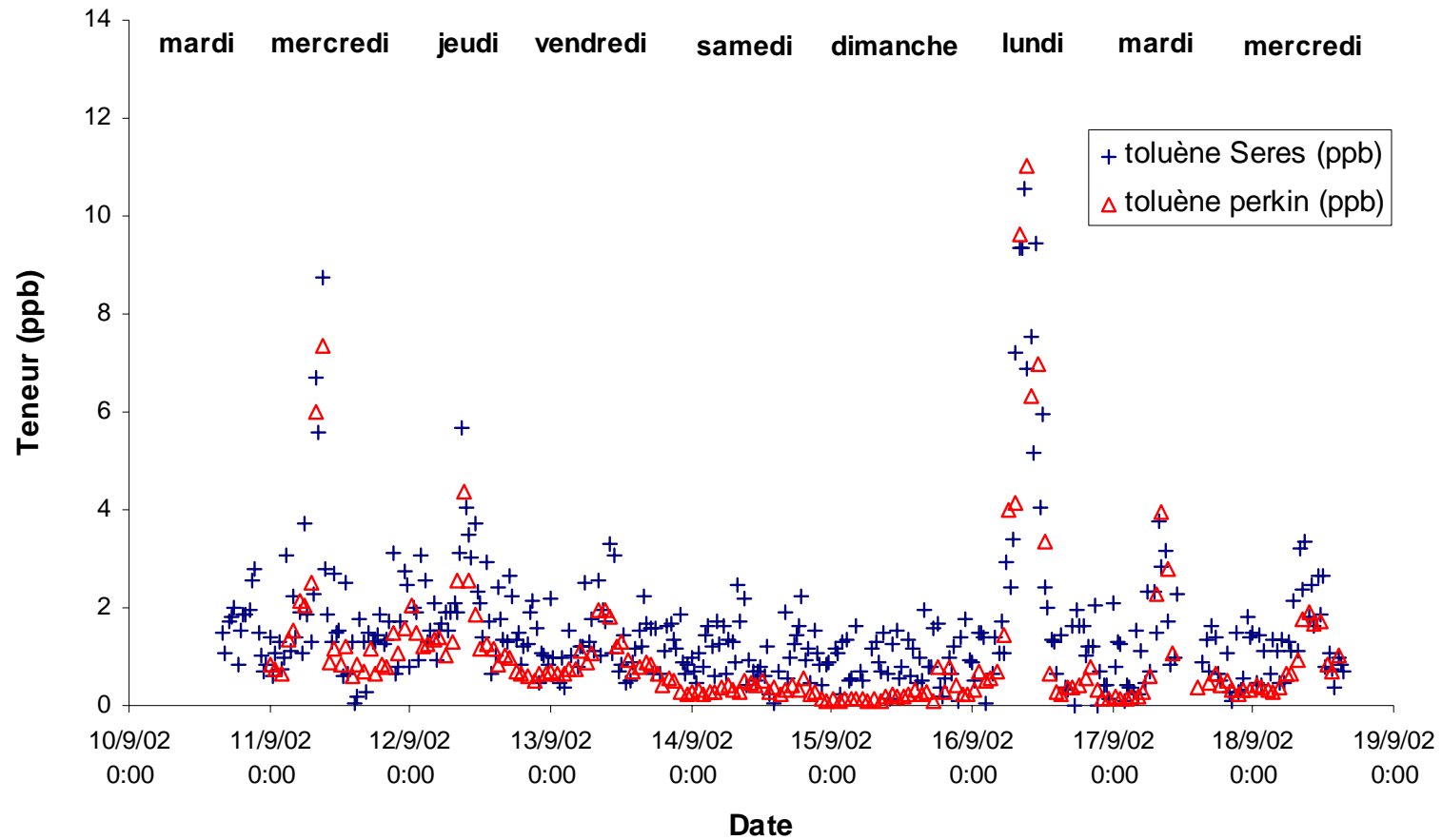
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 24 au 30/10/02 (cycles 1h)



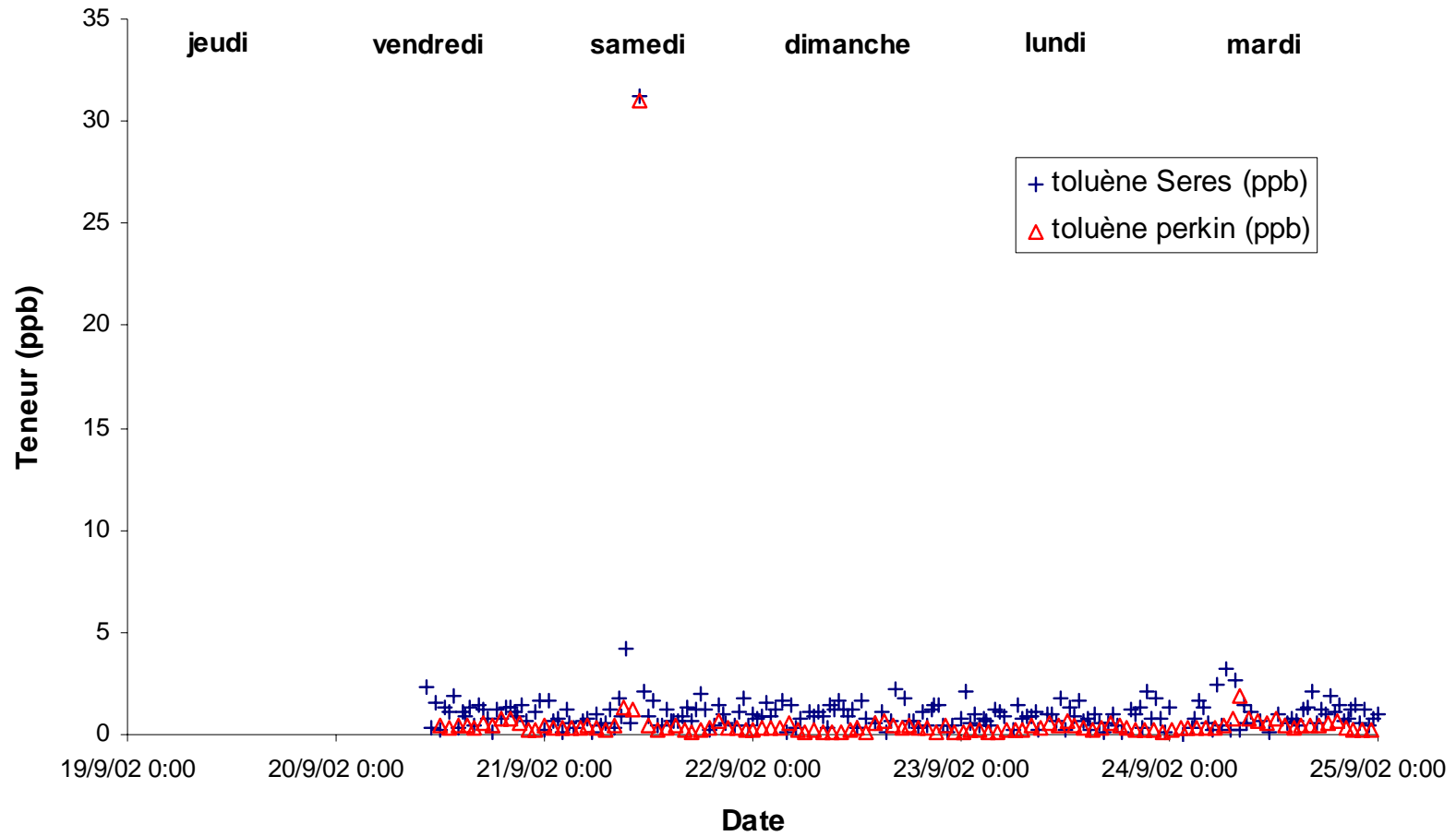
Mesure de la teneur en benzène de l'air ambiant du 31/10 au 07/11/02 (cycles 1h)



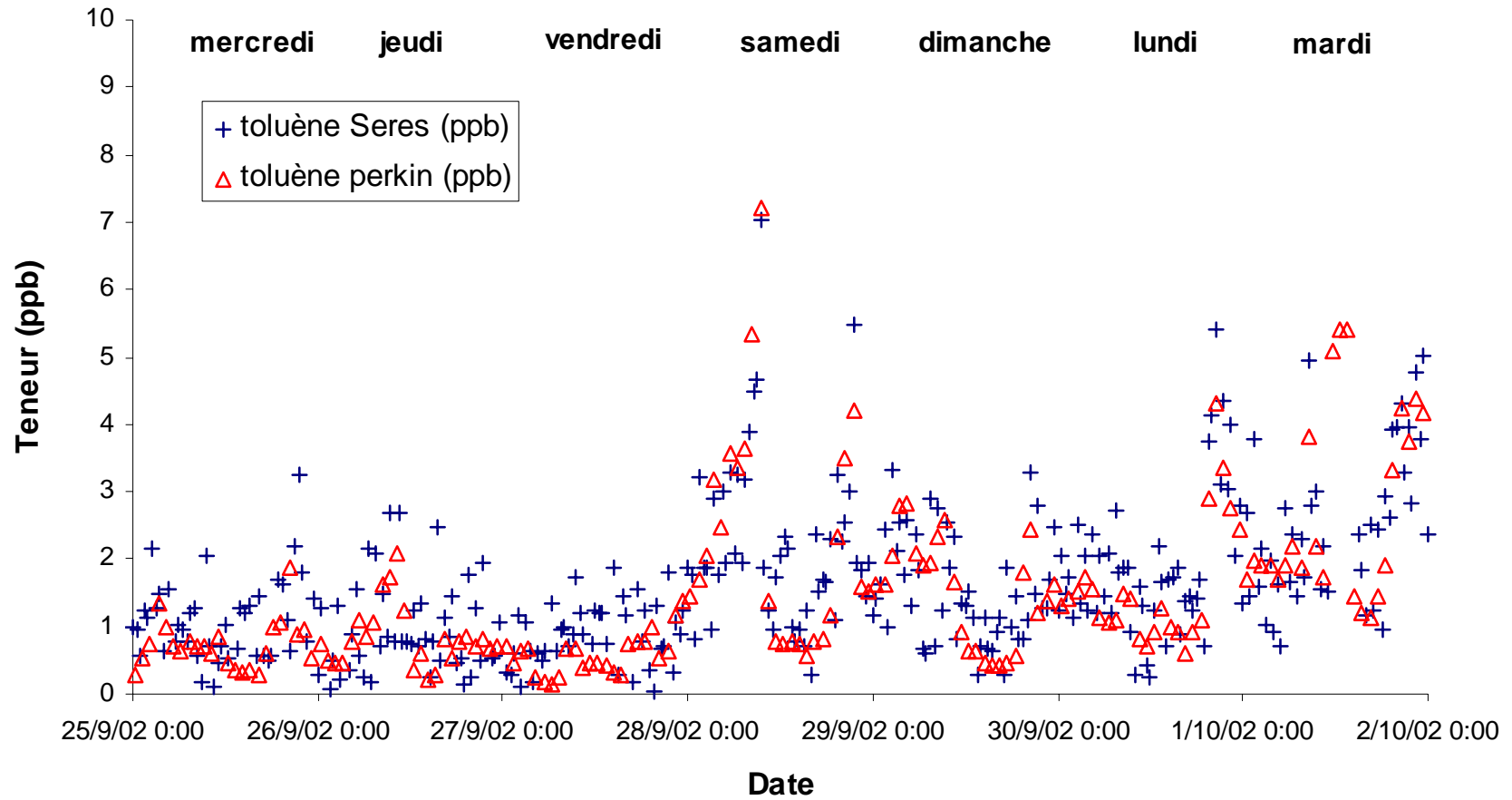
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 04 au 09/09/02 (cycles 30 min)



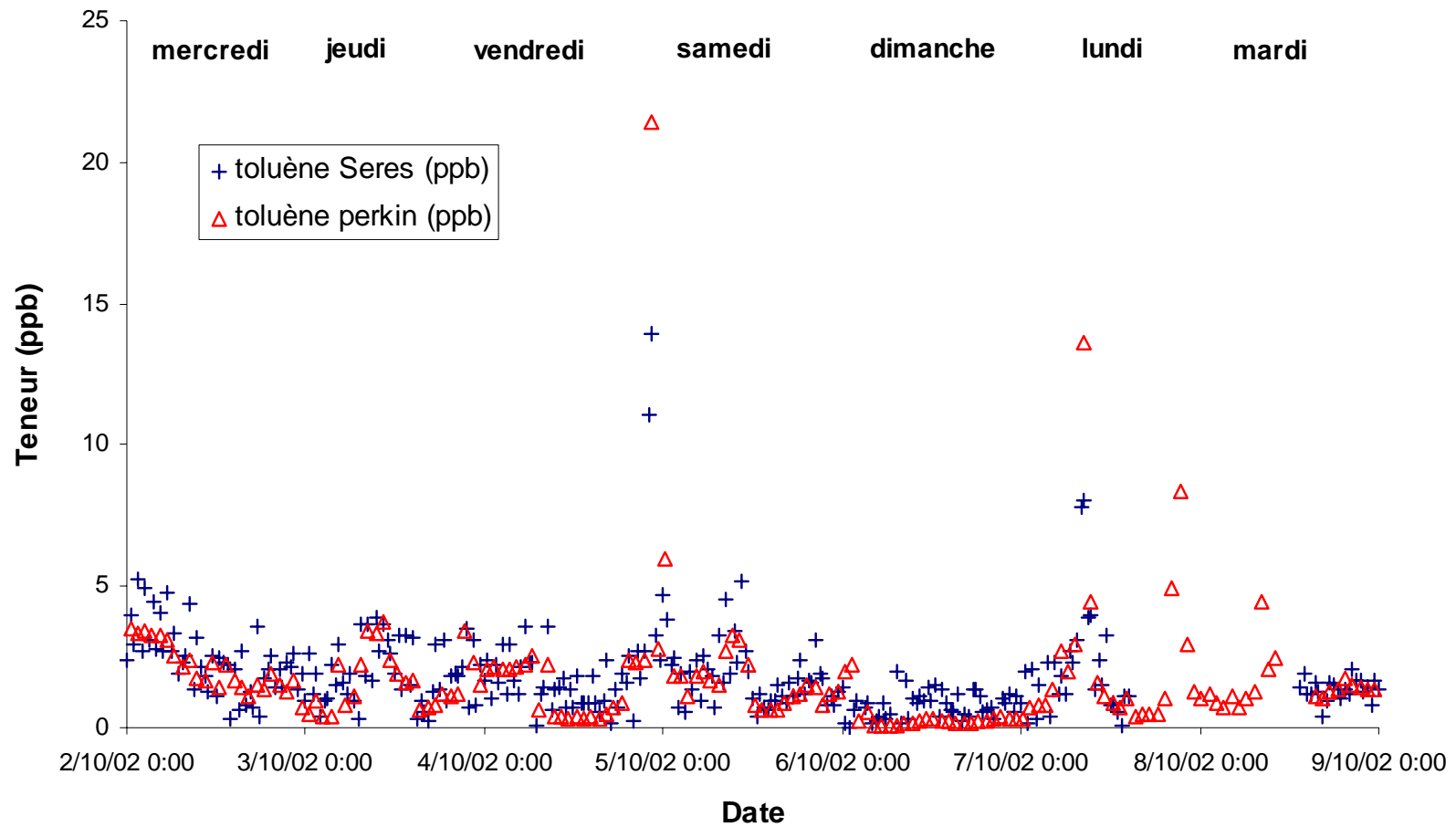
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 10 au 18/09/02 (cycles 30 min)



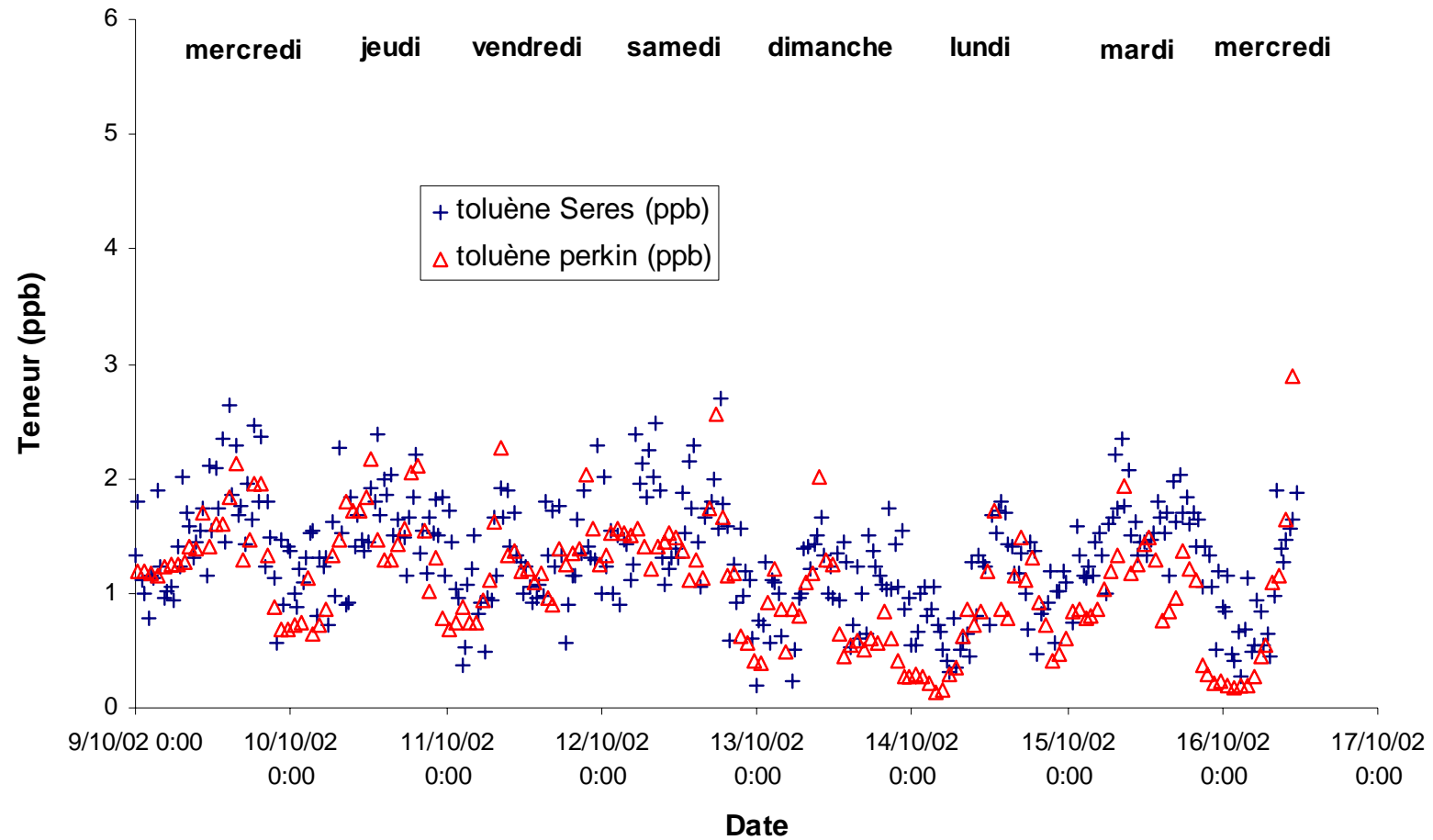
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 19 au 24/09/02 (cycles 30 min)



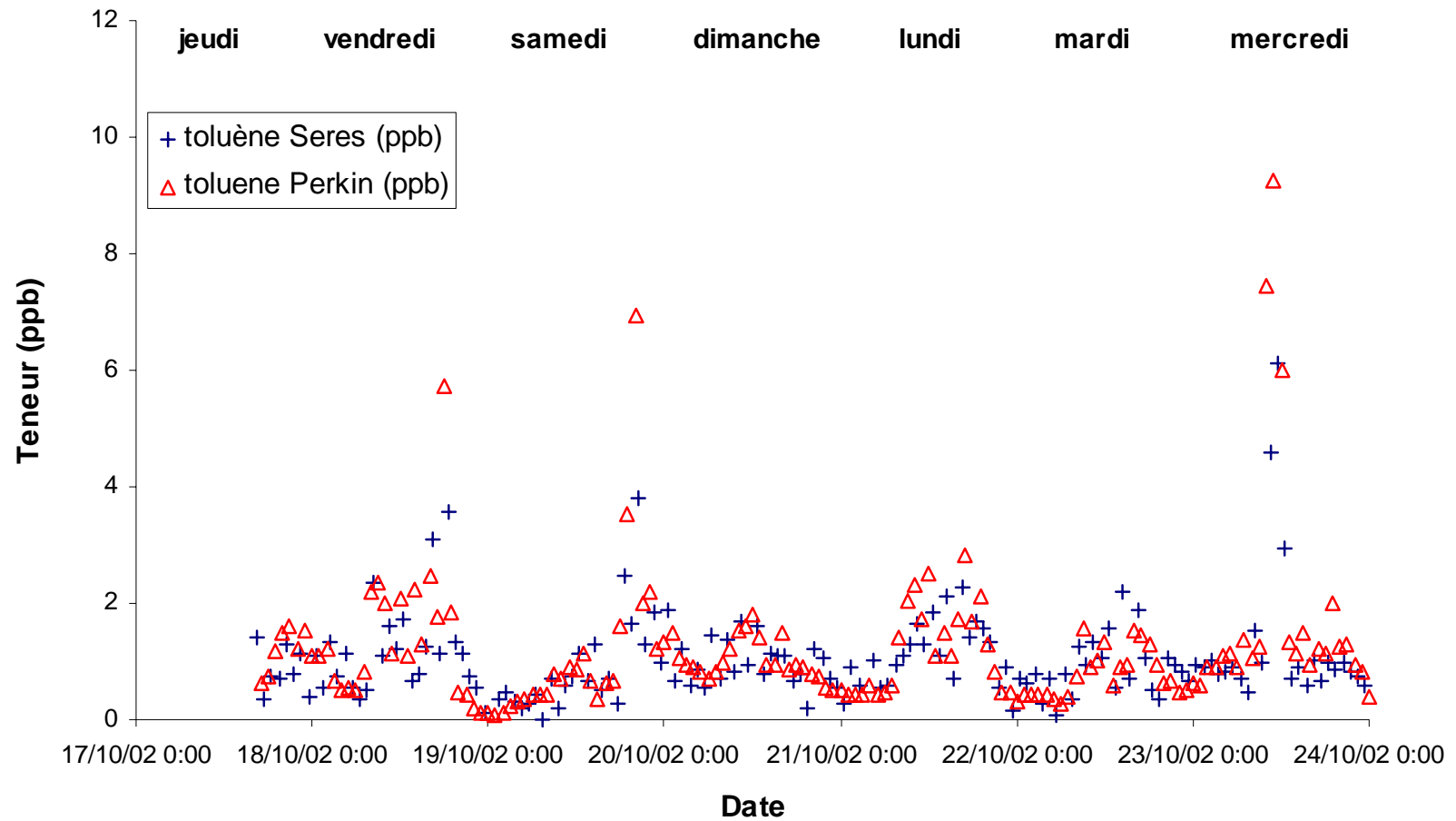
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 25/09 au 01/10/02 (cycles 30 min)



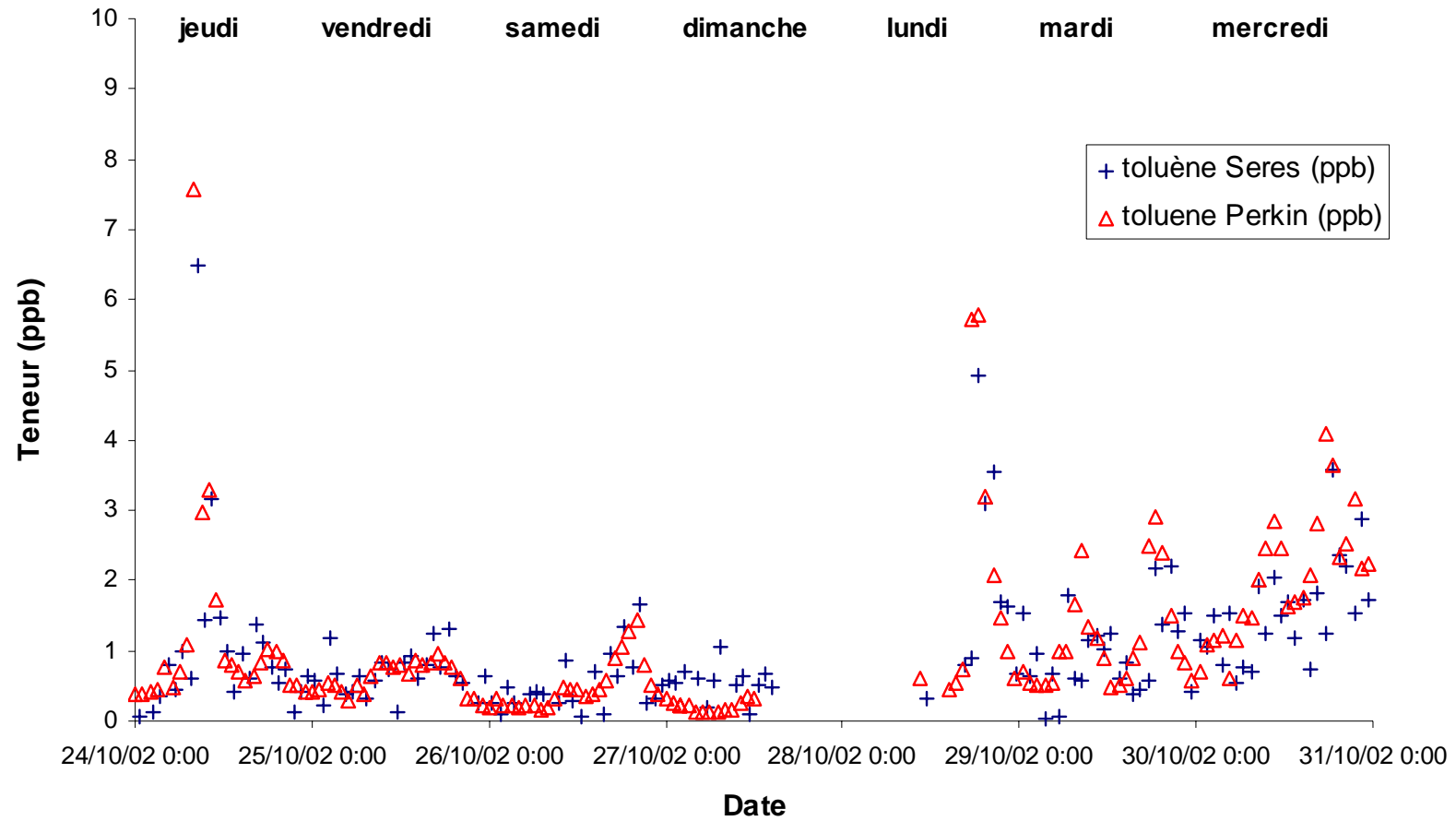
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 02 au 08/10/02 (cycles 30 min)



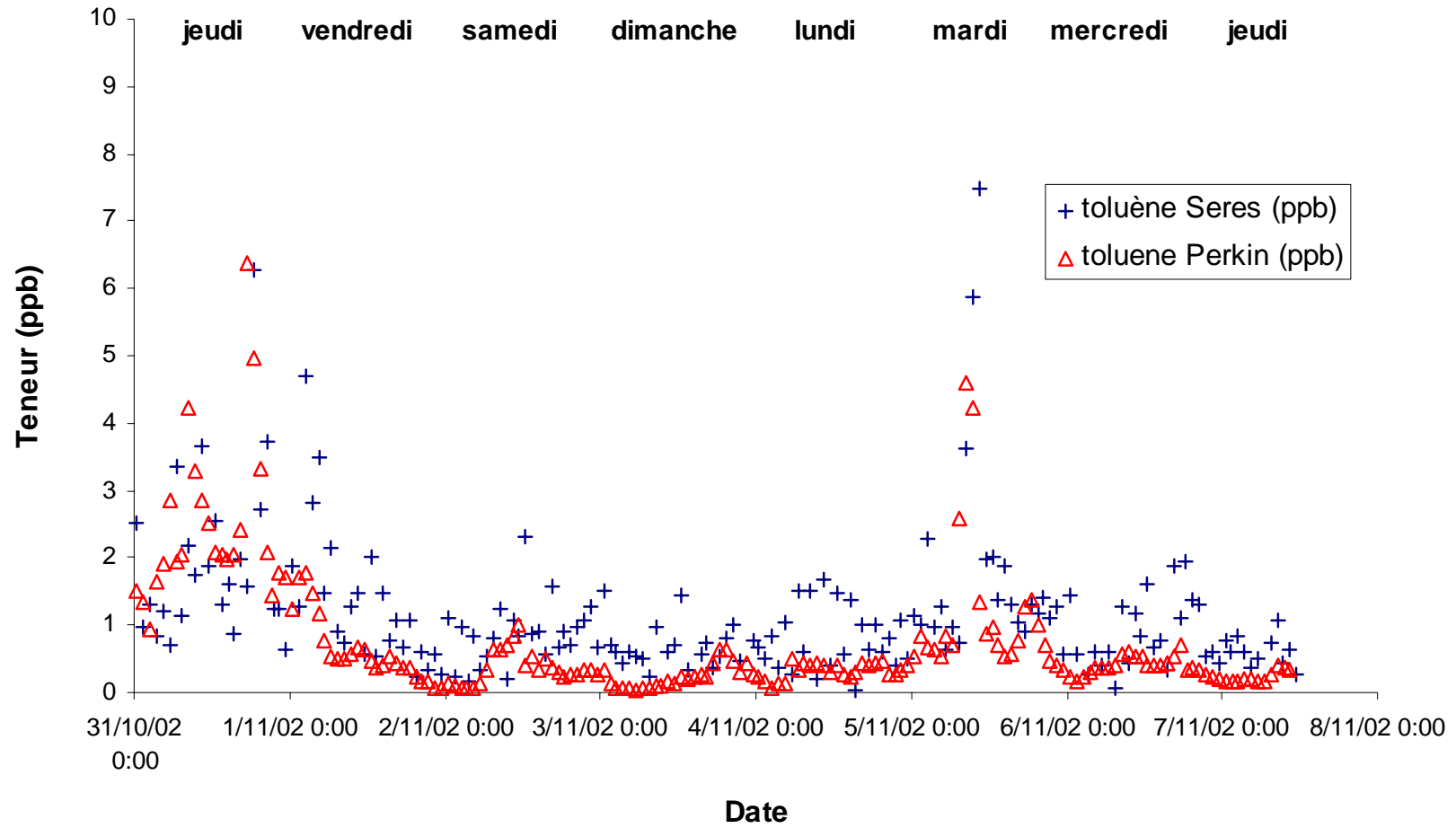
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 09 au 16/10/02 (cycles 30 min)



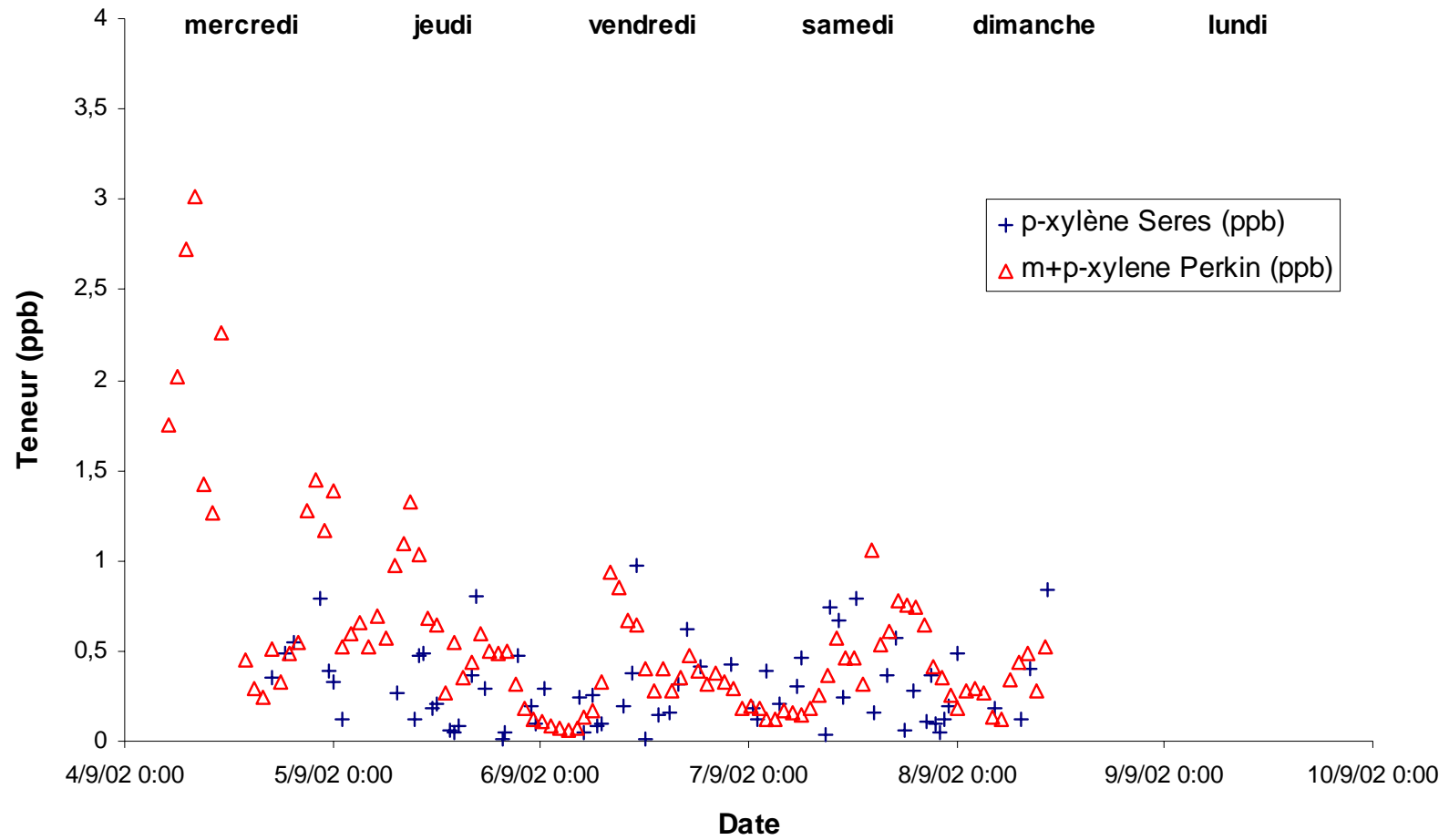
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 17 au 23/10/02 (cycles 1h)



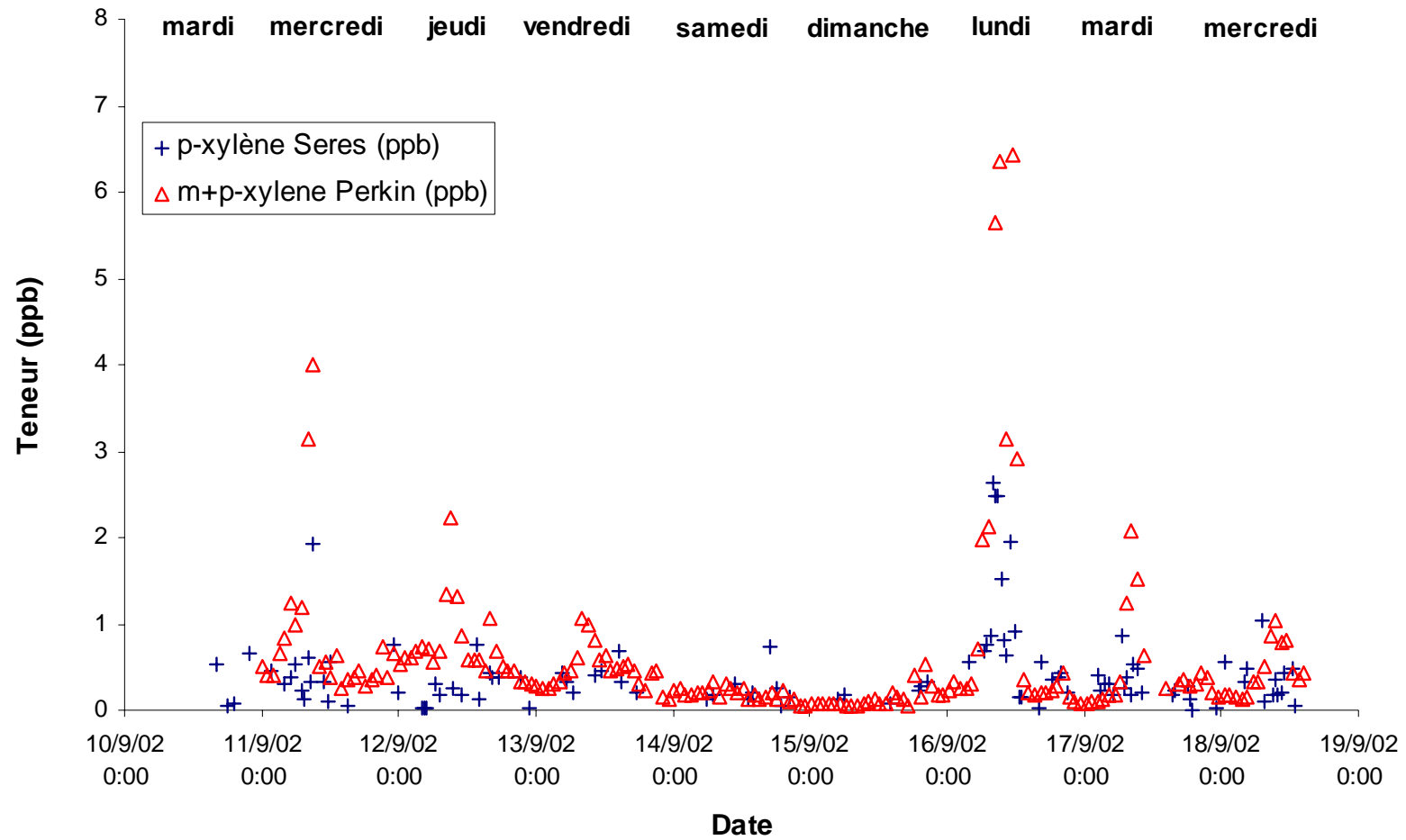
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 24 au 30/10/02 (cycles 1h)



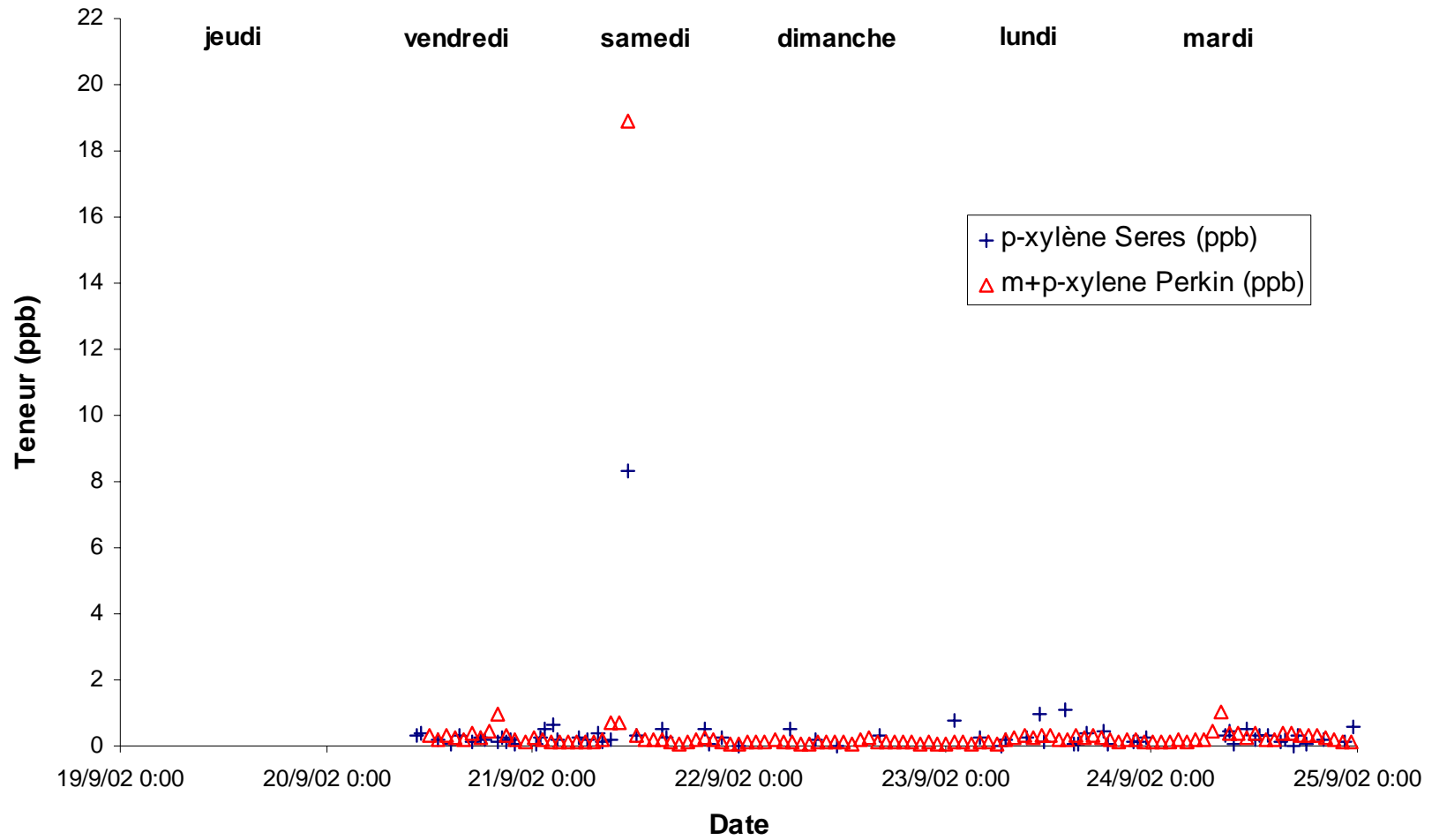
Mesure de la teneur en toluène de l'air ambiant du 31/10 au 07/11/02 (cycles 1h)



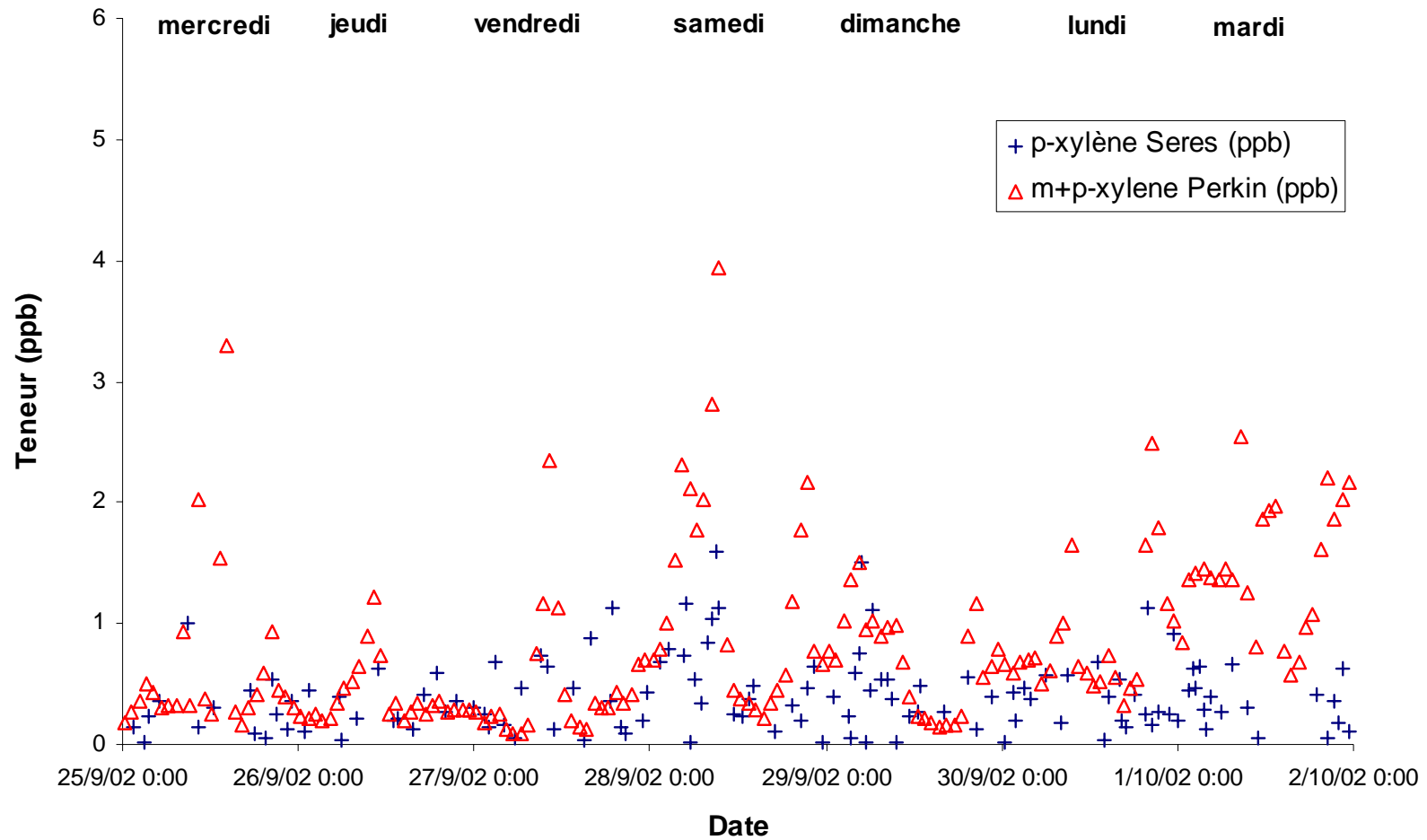
Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 04 au 09/09/02 (cycles 30 min)



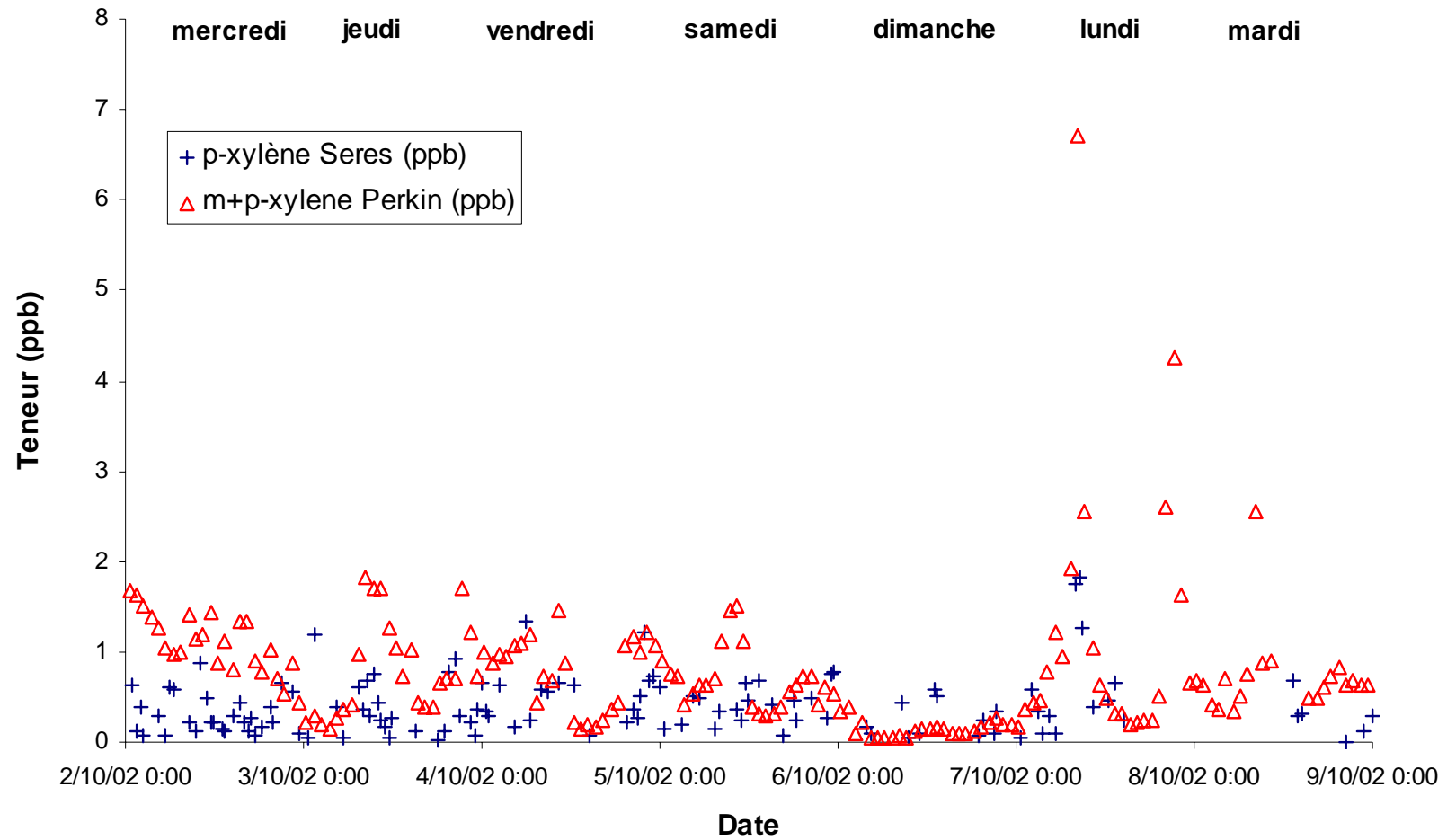
Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 10 au 18/09/02 (cycles 30 min)



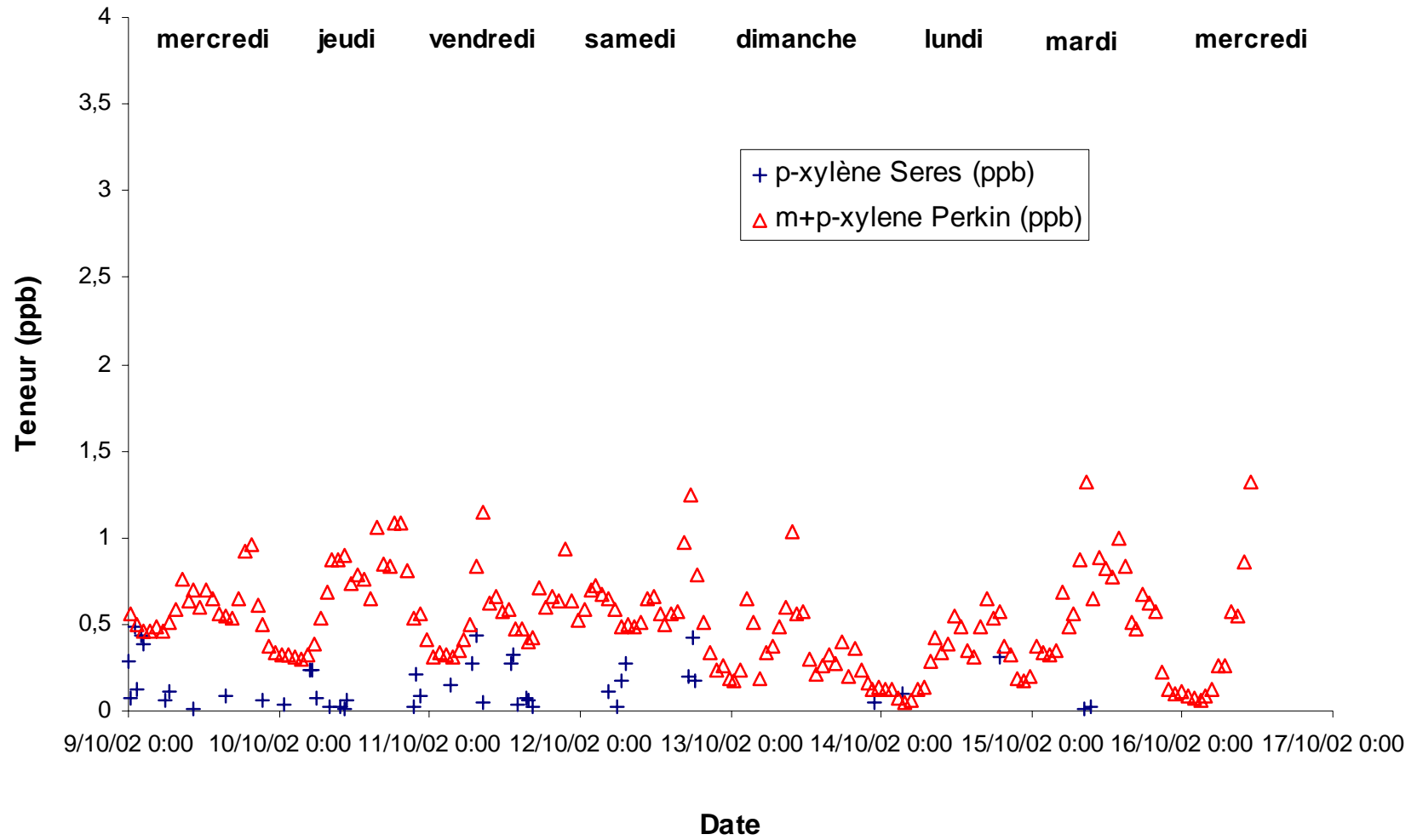
Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 19 au 24/09/02 (cycles 30 min)



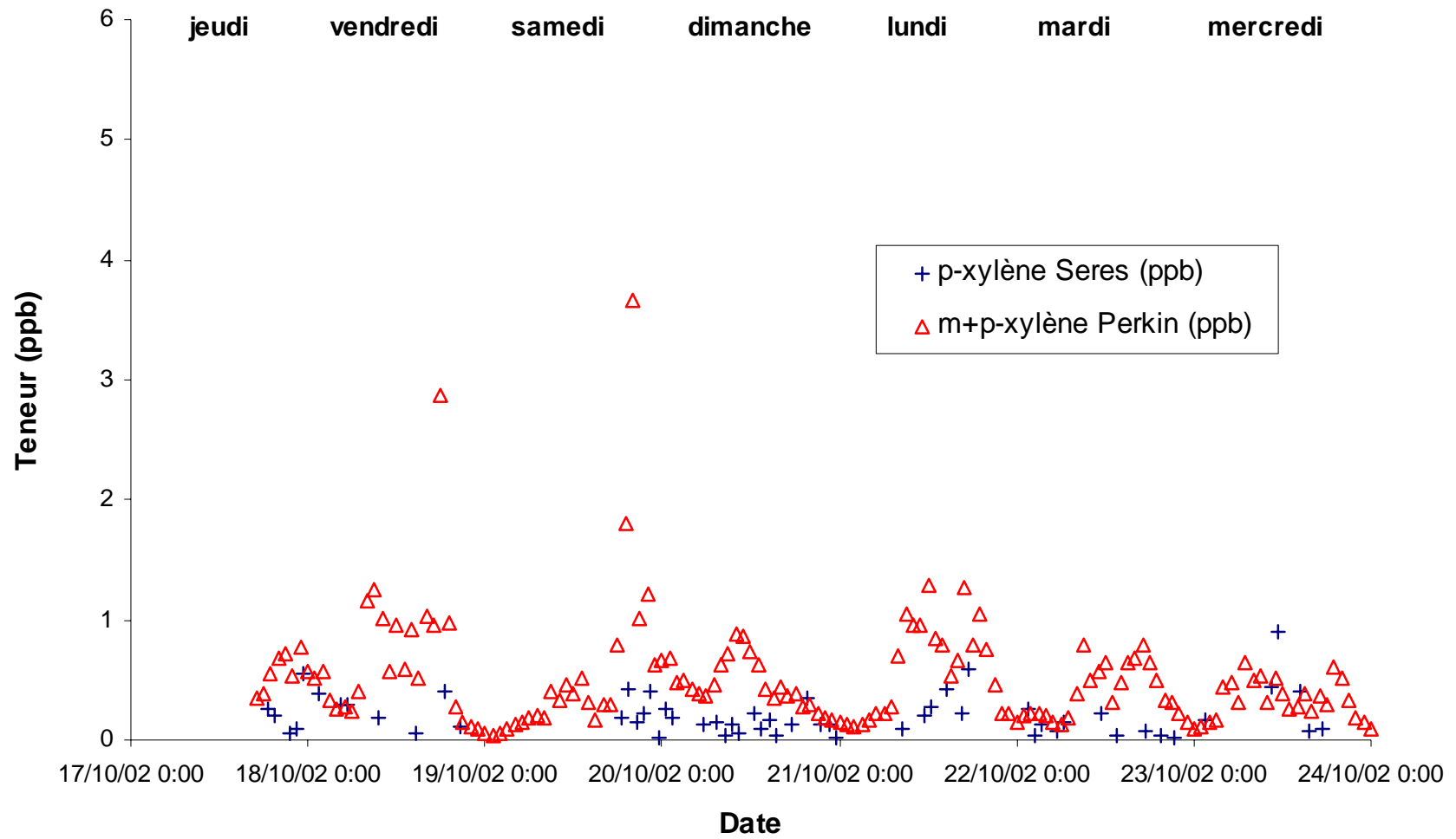
Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 25/09 au 01/10/02 (cycles 30 min)



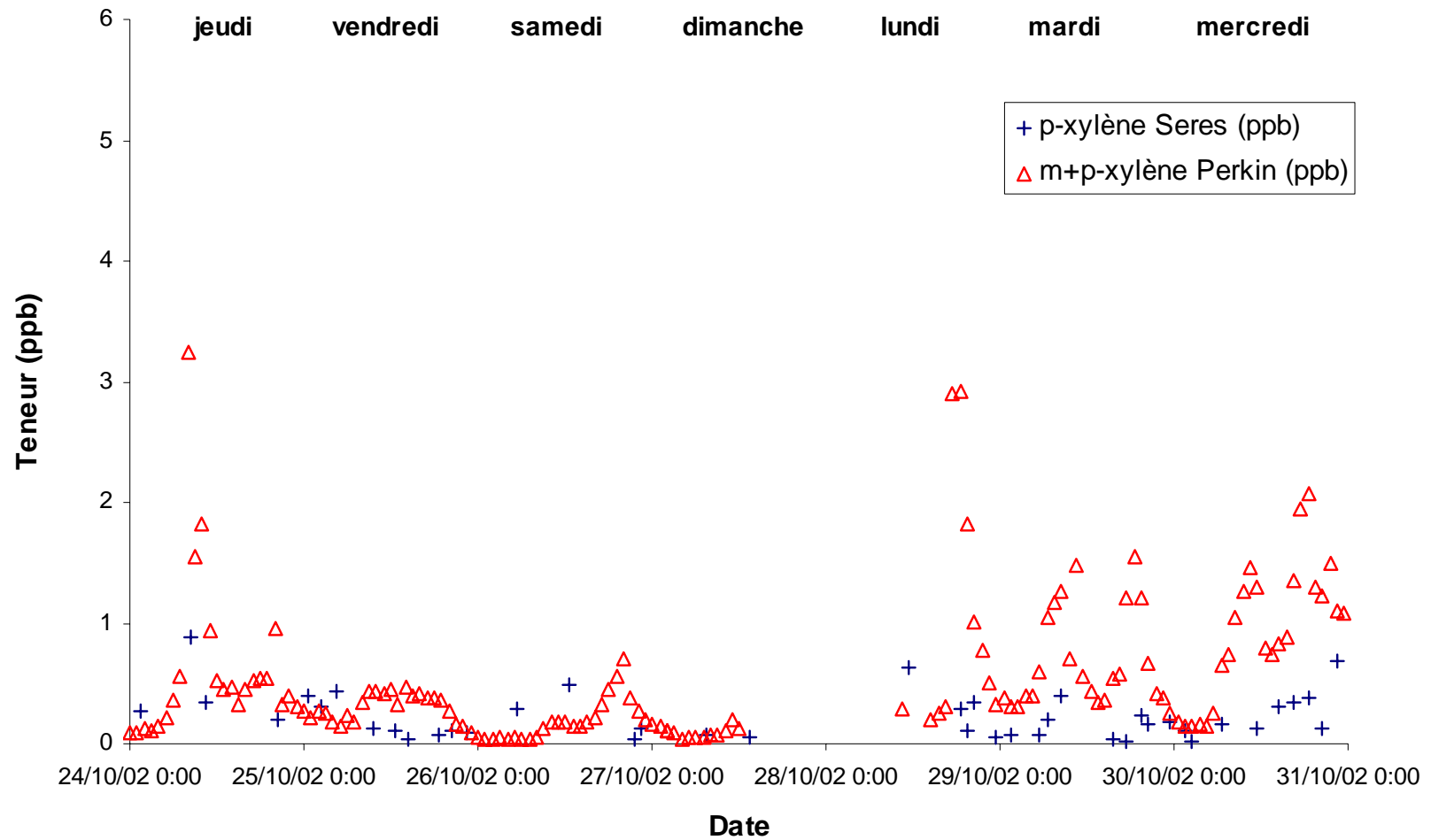
Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 02 au 08/10/02 (cycles 30 min)



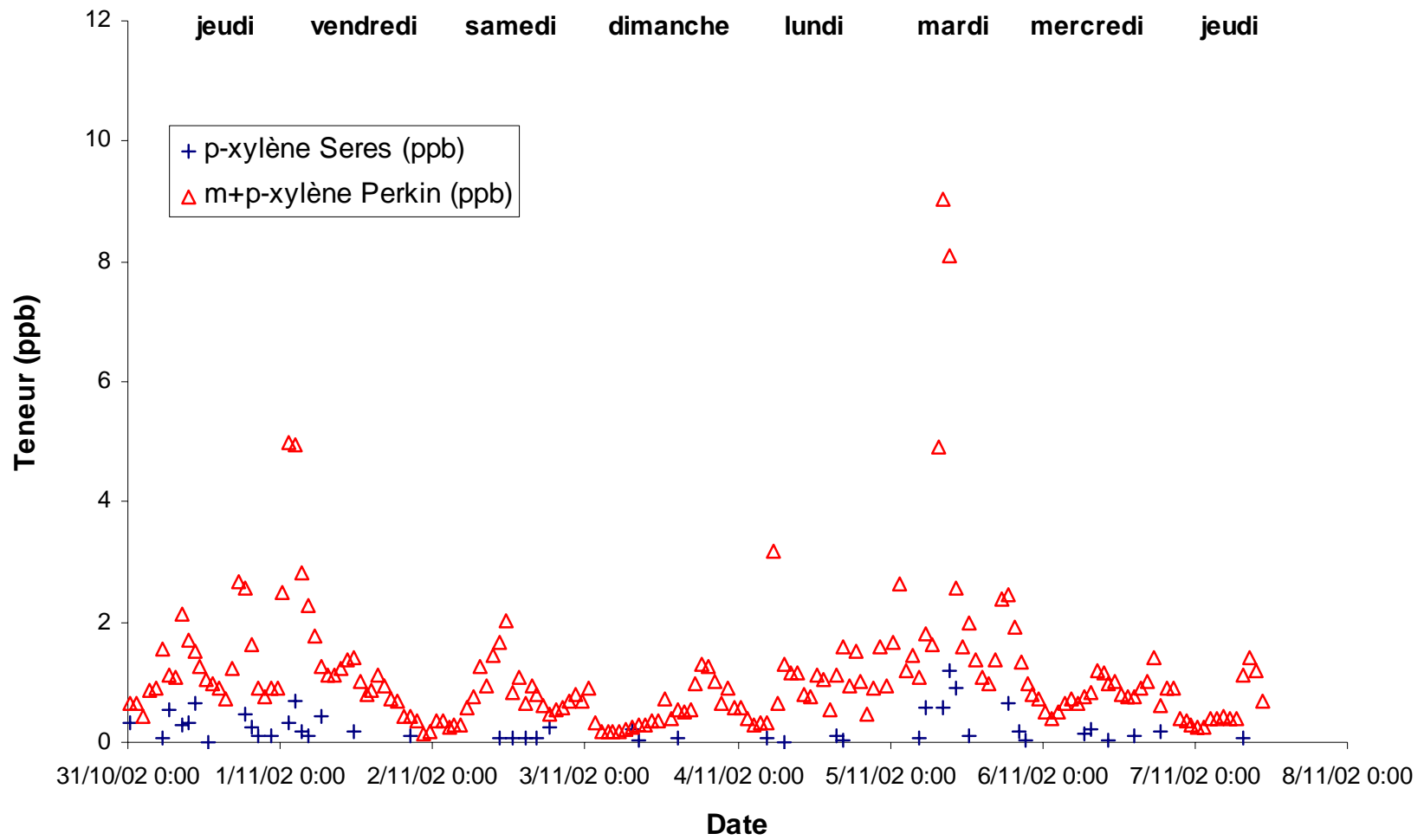
Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 09 au 16/10/02 (cycles 30 min)



Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 17 au 23/10/02 (cycles 1h)



Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 24 au 30/10/02 (cycles 1h)



Mesure de la teneur en p-xylène de l'air ambiant du 31/10 au 07/11/02 (cycles 1h)