

Note technique

.OPTIMISATION DU SYSTÈME DE DOPAGE « PIEUVRE » POUR LA GÉNÉRATION DE BENZÈNE DANS LA CADRE D'UNE COMPARAISON INTERLABORATOIRE

Stéphane VERLHAC, Laura CREVE (LCSQA/INERIS)

1. CONTEXTE

La réalisation de l'exercice de comparaison interlaboratoires prévu en 2015 pour les AASQA utilisatrices de préleveurs actifs de benzène a été reportée et soumise au programme 2016 en raison du faible nombre d'inscrits. Ce report a permis de travailler à l'optimisation du système de génération d'air ambiant dit « pieuvre » dopé en benzène. Ce système est utilisé lors des comparaisons moyens mobiles organisées par le LCSQA/INERIS¹ depuis plusieurs années et permet la génération d'une matrice réelle comportant des interférents potentiels tout en contrôlant les niveaux de concentrations du ou des polluants considérés. Ce système est constitué de 24 piquages permettant le prélèvement simultané de 24 participants et avait fait l'objet d'une première caractérisation en 2014².

¹ <http://www.lcsqa.org/rapport/2014/ineris/intercomparaison-moyens-mobiles-mesures-rochelle-2014>

² <http://www.lcsqa.org/rapport/2014/ineris/etude-faisabilite-systeme-dopage-pieuvre-generation-benzene-cadre-comparaison-in>

2. PRÉSENTATION DES ESSAIS

2.1 Modification apportée au système de dopage

Le système de dopage consiste en un ventilateur (de type VMC) et d'une boîte de distribution reliés par une gaine en pvc de diamètre 80mm. Pour 2015, contrairement aux essais réalisés en 2014, l'injection des polluants a été réalisée en amont du ventilateur et la longueur de gaine entre le ventilateur et la boîte de distribution a été portée de 3 à 7 mètres pour garantir un brassage d'air efficient et ainsi une bonne homogénéité du flux d'air dans la boîte de distribution.

Enfin, pour 2015, l'air ambiant a été dopé en benzène (B) mais également en toluène (T), éthylbenzène (E) et xylènes (X).

2.2 Evaluation du système de dopage « pieuvre »

Pour évaluer l'homogénéité du système de dopage, 16 prélèvements de tubes actifs CPX ont été réalisés simultanément au moyen d'un système de prélèvement validé en 2014 sur 16 des 24 piquages disponibles. Les piquages évalués sont présentés sur la Figure 1.

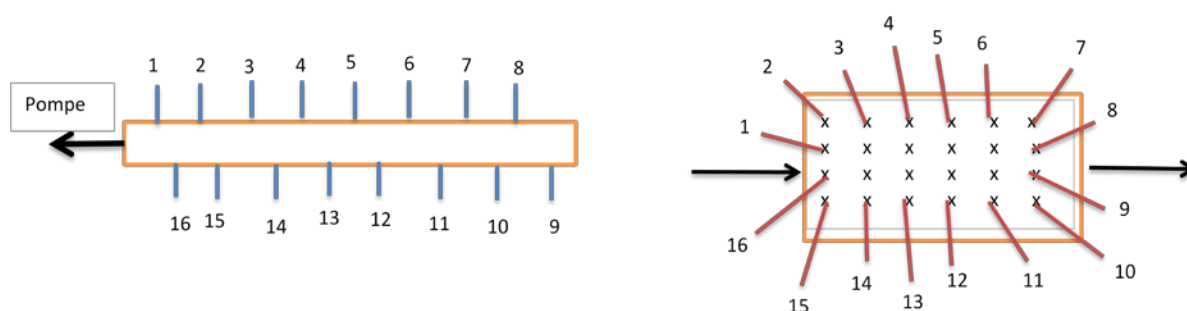


Figure 1: Correspondance entre les voies du système de prélèvement (à gauche) et les piquages du système de dopage (à droite)

Les 16 prélèvements ont été effectués durant 7 jours (du 20/11 au 27/11/2015) à un débit régulé de 10ml/min. Les débits ont été vérifiés avant et après prélèvement au moyen d'un débitmètre dit de référence raccordé au système international. Aucune dérive de débit n'a été constatée. Les tubes ont tous été analysés conformément aux prescriptions de la norme NF EN 14662-1, lors de la même séquence d'analyse, dans les laboratoires de l'INERIS.

3. CALCUL STATISTIQUE APPLIQUÉ POUR LES ÉVALUATIONS

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

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

Sx : écart-type de la moyenne

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

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

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

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

avec :

x_i = les valeurs de détermination,

X = moyenne des g x_i ,

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

4. RÉSULTATS DES ESSAIS D'ÉVALUATION

Le Tableau 1 présente les résultats obtenus en BTEX lors de l'évaluation du système de dopage en appliquant le calcul statistique détaillé au paragraphe 3. A noter qu'un problème analytique a occasionné l'absence de mesures sur les piquages 4, 5 et 15.

Tableau 1 : Résultats des essais d'évaluation

N° piquage	µg/m ³				
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m et P Xylènes	o-Xylènes
1	2,6	8,3	1,6	4,8	1,8
2	2,5	8,3	1,6	4,5	1,7
3	2,3	7,5	1,3	3,4	1,6
4					
5					
6	2,3	7,6	1,4	2,4	1,5
7	2,3	6,7	1,3	2,9	1,4
8	2,3	7,9	1,5	5,8	1,7
9	2,3	7,6	1,4	3,6	1,6
10	2,4	8,5	1,7	5,3	2,0
11	2,4	8,2	1,6	5,4	1,8
12	2,3	8,1	1,5	4,2	1,8
13	2,3	7,5	1,3	3,4	1,4
14	2,2	8,1	1,5	4,1	1,8
15					
16	2,4	8,1	1,5	4,5	1,8
x	2,4	7,9	1,5	4,2	1,7
Sx	0,1	0,5	0,1	1,0	0,2
σ =	0,7	2,4	0,4	1,3	0,5
Sx/σ =	0,16	0,21	0,30	0,79	0,33
dispersion	5%	6%	9%	24%	10%

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

Le système de dopage présente un ratio Sx/σ égale à 0,16 en benzène pour une valeur de 0,388 obtenu en 2014. Ce résultat confirme donc l'efficacité des modifications techniques apportées. De plus, le système de dopage présente également de bons ratios Sx/σ égaux à 0,21 et 0,30 respectivement pour le toluène et l'éthylbenzène. A contrario des ratios de 0,79 et 0,33 pour les m et p-xylènes et le o-xylène ne permettent de qualifier positivement le système de dopage au regard des exigences de la norme NF ISO 13528. Il ne paraît toutefois pas cohérent que seules deux molécules sur les 6 générées, pourtant de poids moléculaires et de conformations proches, ne soient pas réparties de manière homogène dans un même flux d'air. La forte dispersion constatée, particulièrement sur les m et p-xylènes peut s'expliquer par les difficultés analytiques rencontrées lors de l'intégration de ces deux pics sur les chromatogrammes. La dispersion des résultats sur les xylènes doit donc être corrélée à la méthode analytique et non pas au système de génération.

Le système de dopage « pieuvre » de l'air ambiant est donc approuvé dans la configuration présentée au paragraphe 2.1 pour la réalisation de prélèvements simultanés pour l'organisation de comparaison sur les BTEX.