





## PREAMBULE

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

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

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

## RESUME

Les Matériaux de Référence (MR) permettent d'assurer la traçabilité des mesures et de valider les méthodes analytiques. Or, actuellement, il n'existe pas de matériaux de référence, en France, disponibles pour la mesure du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes (BTEX) en air ambiant par prélèvement sur cartouches de Carbograph 4, Carbopack B et Carbograph X.

C'est pourquoi le LNE a proposé de développer une méthode de chargement de cartouches en BTEX à partir d'un matériau de référence gazeux en bouteille, afin de pouvoir disposer de cartouches de référence qui pourront être ensuite utilisées notamment pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements de BTEX sur cartouches.

L'objectif final est de disposer des tubes chargés suivants :

- Ü des échantillonneurs actifs de type Carbopack X chargés en BTEX,
- Ü des échantillonneurs passifs de type Radiello – Carbograph 4 chargés en BTEX,
- Ü des échantillonneurs passifs de type Perkin-Elmer – Carbopack B chargés en BTEX.

***L'étude menée en 2010 a porté dans un premier temps sur le développement de la méthode d'analyse des cartouches chargées en BTEX avec le nouveau chromatographe en phase gazeuse ATD 350 / Clarus 600 (Perkin-Elmer).*** Après mise en place et optimisation des paramètres et des conditions opératoires, les performances métrologiques de la méthode d'analyse des cartouches chargées en BTEX ont été déterminées sur ce nouvel appareil.

Les premiers essais de répétabilité et de linéarité ne conduisaient pas à des résultats satisfaisants.

Cependant, grâce aux modifications apportées au système de prélèvement et à la correction de la valeur de la longueur de la colonne paramétrée dans le Clarus 600, la répétabilité et la linéarité ont été significativement améliorées et correspondent à notre cahier des charges : la répétabilité est inférieure à 1% et le coefficient de linéarité ( $R^2$ ) est supérieur à 0,999.

***Dans un second temps, des essais ont été effectués pour déterminer la justesse de la méthode et pour pouvoir valider l'ensemble du processus (chargement et analyse).*** Ces essais ont consisté à analyser des cartouches chargées en BTEX par le NPL. Les essais réalisés montrent des écarts significatifs entre les masses de BTEX certifiées par le NPL et les masses analysées par le LNE (de l'ordre de 10%). Des essais complémentaires menés au LNE n'ont pas permis d'apporter des explications aux écarts observés entre le NPL et le LNE.

Pour poursuivre les investigations, le LNE s'est proposé d'impliquer deux autres laboratoires, à savoir le Laboratoire Interrégional de Chimie du réseau de surveillance de la qualité de l'air en Alsace (GIE-LIC) et l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Des tubes chargés par le LNE ont été analysés par le NPL, par l'INERIS et le GIE-LIC et des tubes chargés par le NPL ont été analysés par l'INERIS et le GIE-LIC.

Concernant les tubes chargés par le LNE, les résultats obtenus montrent des masses analysées par le NPL plus faibles que les masses chargées du LNE pour tous les composés avec des écarts relatifs allant de 3% pour le benzène à 10% pour les xylènes, ce qui confirment bien ceux obtenus précédemment. Par contre, les écarts obtenus entre les masses chargées du LNE et celles analysées par l'INERIS et le GIE-LIC sont faibles (globalement inférieurs à 5%) par rapport à ceux obtenus entre le LNE et le NPL (de l'ordre de 10%).

Concernant les tubes chargés par le NPL, il est constaté des écarts importants entre les masses chargées fournies par le NPL et celles analysées de l'INERIS et du GIE-LIC : ces écarts sont globalement de 10%, comme ceux constatés entre le LNE et le NPL.

Ces essais tendaient donc à montrer que le problème se situait au niveau du NPL.

Les différents résultats ont été rapidement communiqués au NPL qui a effectué lui-même un certain nombre de vérifications.

A la suite des recherches menées, il s'est avéré qu'ils appliquaient une double correction de la température sur le débit du mélange gazeux passant à travers les cartouches lors du chargement. Le NPL a déterminé que l'application de cette double correction induisait un écart de 8 à 11% sur les masses chargées.

A la suite de ces investigations, dans le cas des tubes chargés par le NPL, les écarts relatifs ont été recalculés entre les masses chargées corrigées du NPL et les masses analysées de l'INERIS et du GIE-LIC : ces calculs conduisent à des valeurs globalement inférieures à 5 %.

Les différents essais réalisés ont donc conduit à identifier la cause du problème au niveau du NPL. La correction de ce problème a permis d'obtenir des résultats cohérents entre le NPL, le LNE, l'INERIS et le GIE-LIC au vu des incertitudes : il est à noter que le NPL donne une incertitude de 5 % sur ses masses chargées de BTEX sur cartouches.

Suite aux explications fournies par le NPL, il est prévu pour début 2011 de réaliser de nouveaux chargements de cartouches au LNE et de les faire analyser par le NPL ; de même, le NPL propose de remplacer les tubes que nous avons achetés par de nouveaux tubes chargés en BTEX que le LNE analysera et comparera à des tubes chargés du LNE. L'objectif de ces essais est de finaliser la validation de l'ensemble du processus de mesure comprenant le chargement et l'analyse de cartouches de BTEX développé par le LNE en 2010 dans le cas des 3 adsorbants (Carbopack X, Carbograph B et Carbograph 4).

Les AASQA effectuent régulièrement des prélèvements de BTEX dans l'air ambiant sur des échantillonneurs actifs ou passifs qui sont ensuite analysés par des laboratoires d'analyse.

En 2011, le LNE propose d'organiser un exercice d'intercomparaison qui consistera à faire analyser par ces laboratoires, des tubes de Carbopack X, de Carbograph 4 et de Carbograph B chargés en BTEX.

Deux séries de tubes devront être analysées par les laboratoires.

Le LNE réalisera le chargement de cartouches par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE en mettant en œuvre la méthode développée au cours de l'année 2010.

Afin de mimer au mieux un prélèvement passif et de fournir aux laboratoires des matériaux d'essais aussi proches que possible de tubes prélevés par diffusion, des tubes seront exposés dans la chambre d'exposition de l'INERIS à une concentration constante, maîtrisée et contrôlée (par analyseur en continu) de BTEX.

## SOMMAIRE

<b>1. CONTEXTE</b> .....	<b>1</b>
<b>2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS</b> .....	<b>1</b>
<b>3. OBJECTIF DE L'ETUDE</b> .....	<b>2</b>
<b>4. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ADSORBANTS</b> .....	<b>2</b>
<b>5. DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT DES CARTOUCHES</b> .....	<b>3</b>
5.1 PRINCIPE.....	3
5.2 METHODE DE CONDITIONNEMENT DES CARTOUCHES AVANT ET APRES LEUR CHARGEMENT .....	3
5.3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT .....	4
5.4 CALCUL DE LA MASSE DE CHAQUE COMPOSE DEPOSE .....	5
5.5 INCERTITUDE SUR LA MASSE DE COMPOSE DEPOSE.....	5
<b>6. DESCRIPTION ET OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES DU SYSTEME ANALYTIQUE UTILISE POUR L'ANALYSE DES BTEX</b> .....	<b>6</b>
6.1 PRINCIPE.....	6
6.2 DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT .....	7
6.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES DE LA METHODE POUR L'ANALYSE DES COV (BTEX) AVEC LE NOUVEL ATD /GC-FID.....	9
<b>7. OPTIMISATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES BTEX AVEC LE NOUVEL ATD/GC-FID ET COMPARAISON AVEC L'ANCIEN SYSTEME D'ANALYSE</b> .....	<b>10</b>
7.1 OBJECTIF .....	10
7.2 MODE OPERATOIRE « ON LINE » .....	10
7.3 CONDITIONS OPERATOIRES DES ESSAIS SUR LE GC CLARUS 600 ET LE GC AUTOSYSTEM XL.....	11
7.4 RESULTATS DES ESSAIS DE REPETABILITE EN MODE « ON LINE » SUR LE GC CLARUS 600 ET COMPARAISON AVEC LE GC AUTOSYSTEM XL .....	14
7.5 RESULTATS DES ESSAIS DE LINEARITE EN MODE « ON LINE » SUR LE GC CLARUS 600 ET COMPARAISON AVEC LE GC AUTOSYSTEM XL .....	17
<b>8. EVALUATION DE LA JUSTESSE DE LA METHODE ET VALIDATION DU PROCESSUS DE MESURE (CHARGEMENT ET ANALYSE)</b> .....	<b>20</b>
8.1 OBJECTIF .....	20
8.2 ANALYSE PAR LE LNE DE TUBES CHARGES PAR LE NPL.....	20
8.3 ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR LE NPL ET PAR LE LNE PAR D'AUTRES LABORATOIRES .....	23
8.4 CONCLUSION .....	26
<b>9. CONCLUSION GENERALE</b> .....	<b>26</b>
<b>10. PERSPECTIVES POUR 2011</b> .....	<b>28</b>

<b>11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>28</b>
<b>12. ANNEXES .....</b>	<b>28</b>
<b>12.1 ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL LCSQA POUR 2010 .....</b>	<b>29</b>
<b>12.2 ANNEXE 2 : RESULTATS DU NPL POUR LES DIFFERENTS TUBES CHARGES PAR LE LNE .....</b>	<b>33</b>
<b>12.3 ANNEXE 3 : RESULTATS DE L'INERIS POUR LES DIFFERENTS TUBES CHARGES PAR LE LNE ET PAR LE NPL .....</b>	<b>36</b>
<b>12.4 ANNEXE 4 : RESULTATS DU GIE-LIC POUR LES DIFFERENTS TUBES CHARGES PAR LE LNE ET PAR LE NPL .....</b>	<b>38</b>

## 1. CONTEXTE

En France, la surveillance des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) en air ambiant est réalisée par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), par prélèvement d'air ambiant sur cartouches de charbon actif.

Cette méthode est constituée de deux parties :

- ü Le prélèvement d'air sur des échantillonneurs par les AASQA,
- ü L'analyse de ces prélèvements par des laboratoires d'analyse pouvant être les AASQA elle-mêmes.

Afin d'assurer la traçabilité de leurs résultats d'analyse et de valider leurs protocoles analytiques, les laboratoires d'analyse doivent pouvoir disposer d'outils fiables tels que les Matériaux de Référence (MR).

Or, actuellement, il n'existe pas, en France, de matériaux de référence disponibles pour la mesure des BTEX en air ambiant par prélèvement passif ou actif sur cartouche.

C'est pourquoi le LNE a proposé de développer une méthode de chargement de cartouches en BTEX à partir d'un matériau de référence gazeux, afin de pouvoir disposer de cartouches de référence qui pourront être ensuite utilisées notamment pour l'étalonnage des systèmes analytiques et pour l'évaluation des performances des laboratoires à l'analyse des prélèvements de BTEX sur cartouches.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2010 est fourni en annexe 1.

## 2. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

En 2008, l'INERIS et le LNE ont organisé un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à analyser des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X (500 mg).

Ces essais inter-laboratoires permettent de s'assurer de la fiabilité et de la justesse des résultats fournis par les laboratoires d'analyse aux AASQA.

Cette campagne s'est déroulée en trois étapes.

Lors de la première étape, le LNE a chargé des tubes en benzène (500 ng) par voie gazeuse à partir de matériaux de référence gazeux de benzène (préparés par gravimétrie par le LNE) et les a fait analyser par le LCSQA afin de vérifier la faisabilité de l'exercice.

Cette première étape s'étant bien déroulée, la seconde étape a consisté à faire analyser des tubes chargés en benzène (500 ng) par le LNE par les laboratoires réalisant les analyses pour les AASQA.

Lors de la troisième étape, l'INERIS a effectué des prélèvements en air ambiant sur site avec des cartouches de Carbopack X qui ont été ensuite analysées par ces mêmes laboratoires.

C'est dans la continuité de ces travaux que le LNE a proposé d'organiser en 2009, une campagne d'intercomparaison sur l'analyse du benzène et du toluène piégés sur des cartouches de type échantillonneurs passifs contenant 350 mg de Carbograph 4 (Radiello – Code 145).

Ces cartouches de référence ont été chargées par le LNE à partir de matériaux de référence gazeux de BTEX afin d'obtenir des masses de benzène comprises entre 450 et 550 ng (soit une concentration de  $5 \mu/m^3$ ).

Conformément à la convention LCSQA de 2009, seuls les résultats obtenus pour le benzène et le toluène ont été exploités.

Les cartouches avaient également été chargées en éthylbenzène et en xylènes pour disposer de premiers résultats sur le chargement des cartouches en BTEX et pouvoir orienter les essais futurs.

Comme en 2008, le LNE a fait analyser des cartouches de référence par le LCSQA afin de vérifier la faisabilité de l'exercice.

Cette première étape s'étant bien déroulée, la seconde étape a consisté à faire analyser des tubes chargés en toluène et en benzène (500 ng) par le LNE par les laboratoires réalisant les analyses pour les AASQA.

### **3. OBJECTIF DE L'ETUDE**

L'étude menée en 2010 avait pour objectif de finaliser les procédures de chargement des tubes pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) et pour l'ensemble des échantillonneurs recommandés par le LCSQA afin de pouvoir organiser dès 2011 une campagne d'intercomparaison conforme au guide de recommandation sur la mesure du benzène dans l'air ambiant.

Ces procédures comprennent une partie de chargement des tubes avec un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE et une partie analytique en chromatographie en phase gazeuse avec FID qui permet de valider le chargement des tubes. L'ensemble de la méthode devra être validée par comparaison avec des tubes chargés par un autre laboratoire national de métrologie.

L'objectif final est de disposer des tubes chargés suivants :

- Ü des échantillonneurs actifs de type Carbo-pack X chargés en BTEX,
- Ü des échantillonneurs passifs de type Radiello – Carbograph 4 chargés en BTEX,
- Ü des échantillonneurs passifs de type Perkin-Elmer – Carbo-pack B chargés en BTEX.

### **4. CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS ADSORBANTS**

Les trois adsorbants Carbo-pack X, Carbo-pack B et Carbograph 4 (250 ou 500 mg) utilisés sont composés de noir de carbone graphité.

Les principales propriétés du noir de carbone graphité sont : une inactivité chimique, une bonne résistance thermique et mécanique, une hydrophobicité et une surface spécifique importante. La capacité de ce matériau à retenir l'eau (hydrophobicité) est faible, ce qui permet de prélever des volumes d'air importants, même en présence de fortes humidités relatives, sans piéger de quantités notables d'eau.

Les caractéristiques de ces adsorbants sont résumées dans le tableau ci-après.



Adsorbant	Composition	Force	Gamme Volatilité	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Température max (°C)	Exemples de composés pouvant être analysés
Carbopack B	Noir de carbone graphité	Intermédiaire/ faible	n-C <sub>5/6</sub> à n-C <sub>14</sub>	environ 100	> 400	Large gamme de COV incluant cétones, alcools, aldéhydes
Carbopack X	Noir de carbone graphité	Intermédiaire	n-C <sub>5/6</sub> à n-C <sub>8</sub>	environ 240	> 400	Hydrocarbures, BTEX
Carbograph 4	Noir de carbone graphité	-	n-C <sub>5/6</sub> à n-C <sub>14</sub>	Environ 130	400	COV et BTEX

**Tableau 1 :** Caractéristiques du Carbopack X, Carbopack B et Carbograph 4

## 5. DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT DES CARTOUCHES

### 5.1 PRINCIPE

Le chargement des cartouches est réalisé en faisant circuler au travers des cartouches préalablement conditionnées, un matériau de référence gazeux de BTEX (mélange gazeux préparé par gravimétrie) dont le débit est contrôlé et mesuré au moyen d'un débitmètre de précision « Molbloc ».

Ce chargement se fait par comptage du nombre de moles traversant le débitmètre « Molbloc » en un temps donné.

La mesure, exprimée en mg d'azote, s'affranchit de la pression et de la température.

Chaque cartouche est chargée immédiatement après un cycle de nettoyage afin d'éviter toute pollution par le milieu ambiant. Le débit de prélèvement est fixé à 40 ml/min, débit optimisé dans les études précédentes.

Les cartouches adsorbantes sont chargées afin d'obtenir des masses de BTEX de 500 ng (soit une concentration de 5 µg/m<sup>3</sup>, valeur cible de la directive [1]).

### 5.2 METHODE DE CONDITIONNEMENT DES CARTOUCHES AVANT ET APRES LEUR CHARGEMENT

Il est nécessaire de disposer de matériau parfaitement « propre » pour le chargement, car il faut :

- ü Pouvoir contrôler précisément la quantité de composés déposés sur la cartouche ;
- ü Obtenir des masses de benzène inférieures à 2 ng dans l'échantillon de blanc.

Cette phase de conditionnement des tubes est faite sur le GC Clarus 600 en mode « 2stagedesorb » comme pour une analyse de tube chargé.

Les tubes sont désorbés 20 min à 400°C pour le conditionnement quel que soit l'adsorbant et analysés (deux analyses ou plus si nécessaires sont faites sur chaque tube).

Ces essais permettent de conditionner les tubes et de contrôler le niveau de benzène sur les chromatogrammes : pour que le blanc soit acceptable, il faut une quantité de benzène inférieure à 2 ng.

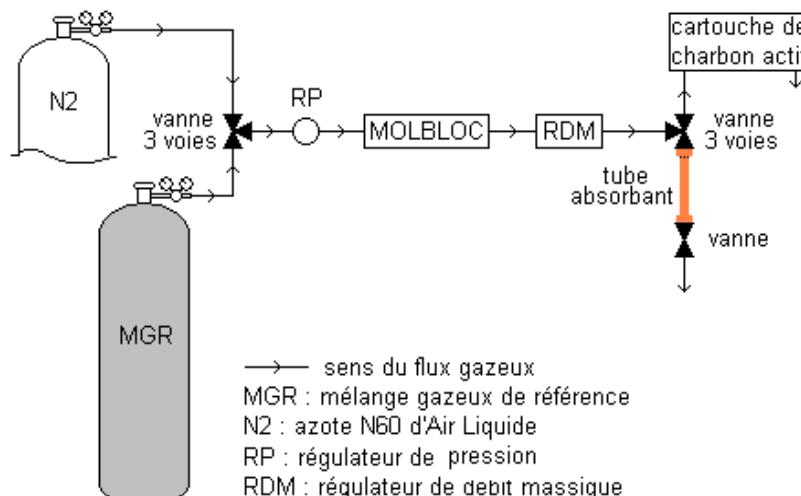
Après chargement, la cartouche est déconnectée du système puis fermée à l'aide de bouchons en laiton et conservée à 4°C (cf. Figure 1).



**Figure 1 :** Photo d'un type de cartouche

### 5.3 DESCRIPTION DE LA METHODE DE CHARGEMENT

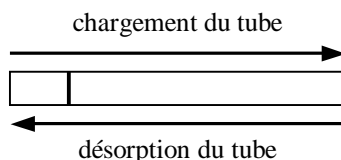
Le montage utilisé lors du chargement est schématisé sur la Figure 2.



**Figure 2 :** Méthode de chargement

Avant de charger les cartouches, la ligne de prélèvement est balayée en azote à un débit de 40 ml/min pendant au moins 1 heure et par le mélange gazeux de référence utilisé ensuite pour le chargement des cartouches également pendant au moins 1 heure : le mélange gazeux de référence est fabriqué par gravimétrie au LNE.

Lors du chargement, la cartouche est positionnée de façon à ce que l'entrée du mélange gazeux de référence se fasse par l'extrémité de la cartouche portant l'encoche. En effet, la thermo-désorption (une des étapes de l'analyse des tubes chargés par chromatographie en phase gazeuse) de la cartouche doit être réalisée dans le sens inverse de celui du chargement, afin de faciliter la désorption des composés (cf. Figure 3).



**Figure 3 :** Sens de chargement et de désorption des cartouches

#### 5.4 CALCUL DE LA MASSE DE CHAQUE COMPOSE DEPOSE

Quel que soit le composé, les masses déposées sur les cartouches de référence de Carbograph 4, Carbopack X et Carbopack B se calculent de la façon suivante :

$$T = \frac{C \times M \times (x + dx - E_{air} - E_{mb})}{M_{N_2}} \quad (1)$$

Avec :

- T la teneur en composé dans la cartouche de référence (ng),
- C la concentration en composé du matériau de référence gazeux (nmol/mol),
- M la masse molaire du composé (g/mol),
- x la masse du matériau de référence gazeux mesurée par le débitmètre « Molbloc » (mg),
- dx l'effet opérateur ; correction de 0 mg associée à une incertitude correspondant à 0,75 s, valeur arbitraire (mg du matériau de référence gazeux),
- E<sub>air</sub> l'erreur liée à la présence d'air dans le raccord d'entrée (mg du matériau de référence gazeux) : ce raccord est assimilé à un cylindre de diamètre 0,6 cm et de longueur 1,524 cm,
- E<sub>mb</sub> l'erreur de lecture du débitmètre « Molbloc » de 0,1 % (mg de matériau de référence gazeux),
- M<sub>N<sub>2</sub></sub> la masse molaire de l'azote (g/mol).

#### 5.5 INCERTITUDE SUR LA MASSE DE COMPOSE DEPOSE

L'incertitude associée au chargement des cartouches de référence est calculée en utilisant la loi de propagation des incertitudes décrite dans la norme NF ENV 13005 [2] et s'écrit de la façon suivante :

$$u_T^2 = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial T}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j) \quad (2)$$

Avec :

- u<sub>T</sub> l'incertitude-type associée à la teneur en composé sur la cartouche de référence,
- x<sub>i</sub> les différentes variables,
- u(x<sub>i</sub>) l'incertitude-type associée aux différentes variables,
- u(x<sub>i</sub>,x<sub>j</sub>) la covariance entre les différentes variables.

L'incertitude associée au chargement tient compte de l'ensemble des sources d'incertitude intervenant dans le chargement de la cartouche de référence. Les différentes variables étant indépendantes les unes des autres, il n'existe pas de covariance entre les facteurs. L'erreur de lecture du débitmètre « Molbloc » utilisé ( $E_{mb}$ ) est directement intégrée dans le calcul de la masse de composé déposé sur la cartouche de référence et ne possède pas d'incertitude associée.

Après application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation (1), l'incertitude sur la masse de chaque composé déposé sur la cartouche de référence s'écrit :

$$\begin{aligned}
 u_T^2 = & \left( \frac{M \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(C) + \left( \frac{C \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(M) \\
 & + \left( \frac{C \times M \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(x) + \left( \frac{C \times M \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(dx) + \left( \frac{C \times M \times 0,001}{M_{N_2}} \right)^2 \times u^2(E_{air}) \\
 & + \left( - \frac{C \times M \times (x + dx - E_{air} - E_{mb}) \times 0,001}{M_{N_2}^2} \right)^2 \times u^2(M_{N_2})
 \end{aligned} \quad (3)$$

## 6. DESCRIPTION ET OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES DU SYSTEME ANALYTIQUE UTILISE POUR L'ANALYSE DES BTEX

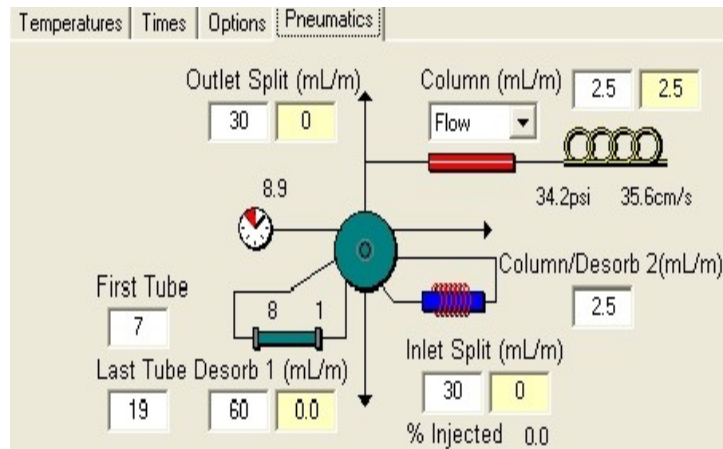
### 6.1 PRINCIPE

L'analyse des tubes chargés en BTEX a été réalisée à l'aide d'un nouveau thermodésorbteur TurboMatrix ATD 350 (cf. Figure 4) couplé à un chromatographe en phase gazeuse CLARUS 600 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) installé par le fabricant Perkin-Elmer en octobre 2009.



**Figure 4 :** Photo de l'ATD 350 / Clarus 600

La spécificité de ce thermodésorbteur (ATD 350) est que, contrairement à la version précédente (ATD 50), les débits ne sont plus contrôlés en pression, mais directement en débit au moyen d'un PPC (Programmable Pneumatic Control) (cf. Figure 5).



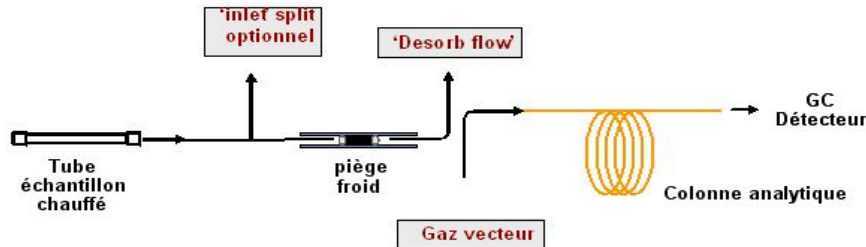
**Figure 5 :** Programmable Pneumatic Control (PPC)

## 6.2 DESCRIPTION DU FONCTIONNEMENT

### 6.2.1 Désorption thermique

La désorption des tubes échantillons (cartouches adsorbantes) est réalisée dans l'ATD en deux étapes.

Dans un premier temps, le tube subit une désorption primaire (cf. Figure 6) pendant laquelle un flux de gaz vecteur inerte, l'hélium, est utilisé pour désorber les COV adsorbés sur le tube échantillon chauffé et les transférer vers un piège froid (Trap).



**Figure 6 :** Désorption primaire

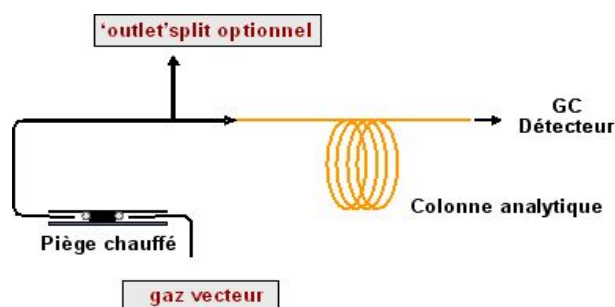
Le piège froid refocalise les COV sur une faible épaisseur. En plus de la pression de gaz vecteur, il faut appliquer un débit de désorption (Desorb Flow) et optionnellement une division de débit à l'entrée (Inlet Split) du piège.

Pour la désorption primaire, le flux qui passe à travers le tube est la somme du débit à l'entrée (Inlet Split) et du débit de désorption (Desorb flow).

Le pourcentage de composés qui passent dans la trap froide est donné par la formule suivante :

$$\frac{\text{Flux de désorption (desorb flow)}}{\text{Flux qui passe à travers le tube}} * 100 = \frac{\text{Flux de désorption (desorb flow)}}{\text{Inlet + Flux de désorption (desorb flow)}} * 100 \quad (4)$$

Le piège froid subit ensuite une désorption secondaire (cf. Figure 7) durant laquelle le gaz vecteur balaie le piège dans le sens inverse de celui du chargement. Le piège est chauffé très rapidement afin de transférer les COV vers la colonne chromatographique.



**Figure 7 :** Désorption secondaire

L'ajout d'un outlet split (division de débit à la sortie du piège) augmente le débit au travers du piège augmentant ainsi l'efficacité du processus de désorption.

Pour la désorption secondaire, le flux qui passe à travers la trap chaude est la somme du débit de la colonne et du débit à la sortie du piège (Outlet).

Le pourcentage de composés qui passent dans la colonne est donné par la formule suivante:

$$\frac{\text{Flux de colonne} * 100}{\text{Flux qui passe dans la trap chaude}} = \frac{\text{Flux de colonne} * 100}{\text{Flux de colonne} + \text{Outlet}} \quad (5)$$

En combinant les équations (4) et (5), on obtient l'équation suivante :

$$\frac{\text{Flux de colonne} * 100}{\text{Flux qui passe dans la trap chaude}} = \frac{\text{Flux de colonne} * 100}{\text{Flux de colonne} + \text{Outlet}} \quad (6)$$

## 6.2.2 Séparation chromatographique

Les composés désorbés des cartouches sont envoyés, via une ligne de transfert, en tête de la colonne chromatographique du GC dans laquelle ils sont séparés en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne.

## 6.2.3 Détection

La détection est réalisée par ionisation de flamme (FID) ; les composés séparés dans la colonne chromatographique sont entraînés par le gaz vecteur à travers la flamme, qui décompose les molécules organiques et produit des ions. Ceux-ci sont récupérés sur une électrode polarisée et produisent ainsi un signal électrique.

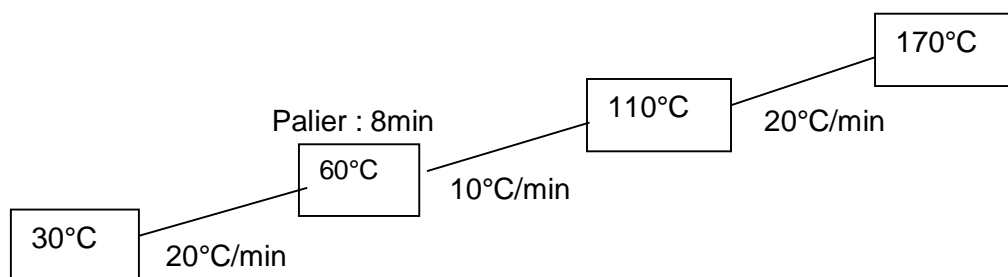
**Suite du rapport page suivante**

### 6.3 OPTIMISATION DES CONDITIONS OPERATOIRES DE LA METHODE POUR L'ANALYSE DES COV (BTEX) AVEC LE NOUVEL ATD /GC-FID

Des essais sont réalisés afin d'optimiser la méthode d'analyse des COV (BTEX). Le protocole analytique est mis au point en se basant sur celui utilisé pour notre premier équipement (ATD 50/GC Autosystem XL) en modifiant le programme de température du four chromatographique de sorte à avoir une séparation optimale des pics (utilisation du même logiciel totalchrom). La colonne et le piège installés sur le nouveau CG (Clarus 600) sont les mêmes que ceux sur l'Autosystem XL c'est à dire une colonne Valcobond VB-5 ((5% phenyl)Methylpolysiloxane) (60m\*0.25mm\*0.25µm) et un « Air Monitoring Trap ».

La méthode utilisée est la méthode « 2009 02 09 COV » et les paramètres du GC sont les suivants :

- ü Programmation en température du four retenue pour l'analyse des COV et BTEX : température initiale 30°C (rampe 20°C/min), 60°C pendant 8 min (rampe 10°C/min), 110°C (rampe 20°C/min), 170°C.



- ü Température du détecteur FID : 250°C
- ü Débit H<sub>2</sub> : 45 ml/min
- ü Débit d'Air : 450 ml/min
- ü Temps d'analyse (Run time) :17,50 min

Les paramètres de l'ATD 350 sont sensiblement les mêmes que sur l'ancien appareil (ATD 50) à la différence près que la vanne d'injection doit toujours être chauffée à une température de 215°C au lieu de 200°C sur l'Autosystem XL.

Le mode « 2stagesorb » est utilisé pour l'analyse des COV (ici les BTEX) provenant de tubes chargés (chargement liquide ou gazeux) et le mode « online » pour l'analyse de COV (BTEX) provenant de mélanges gazeux en bouteille.

#### 6.3.1 Réglage des paramètres en mode « 2stagesorb » sur l'ATD 350 du Clarus 600

Les tubes contenant du Carbo-pack X, du Carbo-pack B et du Carbograph 4 sont tous désorbés à 400°C pour la phase de conditionnement (nettoyage des tubes avant leur chargement).

Pour l'analyse des tubes chargés, les tubes de Carbo-pack B et de Carbograph 4 sont désorbés à 350°C et ceux de Carbo-pack X à 370°C.

Les débits de split (inlet split et outlet split) sont fixés à 30 ml/min et le débit de désorption (desorb flow) à 60 ml/min (mêmes valeurs que celles des paramètres sur l'autosystem XL).

Les paramètres sont résumés dans le tableau ci-après.

Température (°C)		Durée (min)		Options		Pneumatics (ml/min)	
Tube	350 à 370	Tube desorb (desorb 1)	20	Inlet Split	YES	Inlet Split	30
Transfert Line	220	Trap hold	17.5	Outlet Split	YES	Outlet Split	30
Valve	215	Cycle	2	injection	2	Desorb 1	60
Trap Low	-30	Desorb 2	1			Column	2,5
Trap High	325	Purge	1			Desorb 2 / Column	2,5
Trap Rate	40						

**Tableau 2 :** Paramètres en mode « 2stagdesorb » sur l'ATD 350 du Clarus 600

### 6.3.2 Réglage des paramètres en mode « on line » sur l'ATD 350 du Clarus 600

Contrairement au mode « 2stagdesorb », il n'y a pas de désorption du tube. Le débit d'échantillonnage est de 20 ml/min pour l'analyse des BTEX et de 40 ml/min pour le chargement de tubes par l'ATD.

Les paramètres sont résumés dans le tableau ci-après.

Température (°C)		Durée (min)		Options		Pneumatics (ml/min)	
Tube	Le tube n'est pas chauffé mais on peut laisser à 350-400°C	Tube desorb (desorb 1)	1	Inlet Split	NO	Inlet Split	0
Transfert Line	220	Trap hold	17.5	Outlet Split	YES	Outlet Split	30
Valve	215	Cycle	2	injection	2	Sample (pompe)	40 ou 20
Trap Low	-30	Desorb 2	1			Column	2,5
Trap High	325	Purge	1			Desorb 2 / Column	2,5
Trap Rate	40	Sampling	À fixer				

**Tableau 3 :** Paramètres en mode « on line » sur l'ATD 350 du Clarus 600

## 7. OPTIMISATION DE LA METHODE D'ANALYSE DES BTEX AVEC LE NOUVEL ATD/GC-FID ET COMPARAISON AVEC L'ANCIEN SYSTEME D'ANALYSE

### 7.1 OBJECTIF

Des essais de répétabilité et de linéarité sont effectués pour déterminer les performances métrologiques de la méthode en mode « on line » et en mode « 2stagdesorb ».

### 7.2 MODE OPERATOIRE « ON LINE »

Les essais sont réalisés avec un mélange gazeux de référence fabriqué par gravimétrie par le LNE.



Les essais de répétabilité consistent à analyser 10 fois un même niveau de concentration, à savoir 500 ng de benzène (valeur cible du benzène en air ambiant : 5 µg/m<sup>3</sup>).

La linéarité est effectuée 3 fois à 3 ou 4 niveaux de concentrations (400 ng, 500 ng, 600 ng et 900 ng en benzène).

Compte tenu des différents débits de split utilisés en mode « 2stagesdesorb » ou en mode « on line », et si l'on part sur une valeur cible de 500 ng piégée sur un tube, il faut appliquer les rapports de débits de split suivants pour que la quantité de composé atteignant le détecteur soit identique dans les 2 modes.

**Calcul de la masse échantillonnée en mode "on line" :**

$$\text{Masse on line} = \frac{\text{Masse tube} * \text{Desorb flow}}{(\text{Desorb flow} * \text{Débit inlet})}$$

La masse tube est en ng.

Tous les essais sont réalisés avec un débit de désorption (Desorb flow) de 60 ml/min et un débit d'inlet fixé à 30 ml/min.

Par conséquent, pour une masse de 500 ng de composé piégé sur un tube, cela correspond à une quantité échantillonnée par voie "on line" de 333 ng (en benzène).

Ce qui conduit pour l'ensemble des niveaux de concentration à :

Masse désorbée d'un tube	400 ng	500 ng	600 ng	900 ng
Masse échantillonnée en "on line"	267 ng	333 ng	400 ng	600 ng

**Calcul de la durée d'échantillonnage pour le mode "on line" :**

$$t = \frac{\text{Masse on line} * V_m}{(C * M * d)}$$

Avec :

t	la durée d'échantillonnage en mode "on line" (min)
Masse on line	la masse échantillonnée en mode "on line" (ng)
V <sub>m</sub>	le volume molaire (22414 ml/mol dans les conditions normales standard)
C	la concentration en benzène ou des autres composés indiquée sur le mélange gazeux de référence gravimétrique du LNE
M	la masse molaire du composé
D	le débit d'échantillonnage

**7.3 CONDITIONS OPERATOIRES DES ESSAIS SUR LE GC CLARUS 600 ET LE GC AUTOSYSTEM XL**

**7.3.1 Composition du mélange gazeux de référence gravimétrique (COV 0044)**

Le mélange gazeux de référence (COV 0044) fabriqué par gravimétrie au LNE contient du benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène à des concentrations de :

Ü C <sub>benzène</sub> :	375,6 ± 2,1 nmol/mol
Ü C <sub>toluène</sub> :	377,4 ± 2,1 nmol/mol
Ü C <sub>éthylbenzène</sub> :	323,2 ± 1,8 nmol/mol
Ü C <sub>m-xylène</sub> :	368,6 ± 2,0 nmol/mol
Ü C <sub>o-xylène</sub> :	367,6 ± 2,0 nmol/mol

La durée d'échantillonnage est calculée en fonction de la masse échantillonnée en mode "on line" avec un débit de 20 ml/min et en utilisant le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044.

Masse désorbée d'un tube	400 ng	500 ng	600 ng	900 ng
Masse échantillonnée en mode "on line"	267 ng	333 ng	400 ng	600 ng
Durée d'échantillonnage en mode "on line" pour un débit de 20 ml/min	10,20 min	12,72 min	15,28 min	22,92 min

**Tableau 4 :** Calcul des durées d'échantillonnage pour le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044

### 7.3.2 Composition du mélange gazeux de référence gravimétrique (COV 0045)

Le mélange gazeux de référence (COV 0045) fabriqué par gravimétrie au LNE contient du benzène, toluène, éthylbenzène, m-xylène et o-xylène à des concentrations de :

Ü C <sub>benzène</sub> :	368,9 ± 1,7 nmol/mol
Ü C <sub>toluène</sub> :	370,6 ± 1,7 nmol/mol
Ü C <sub>éthylbenzène</sub> :	317,4 ± 1,5 nmol/mol
Ü C <sub>m-xylène</sub> :	362,0 ± 1,7 nmol/mol
Ü C <sub>o-xylène</sub> :	361,0 ± 1,6 nmol/mol

La durée d'échantillonnage est calculée en fonction de la masse échantillonnée en mode "on line" avec un débit de 20 ml/min et en utilisant le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045.

Masse désorbée d'un tube	400 ng	500 ng	600 ng	900 ng
Masse échantillonnée en mode "on line"	267 ng	333 ng	400 ng	600 ng
Durée d'échantillonnage en mode "on line" pour un débit de 20 ml/min	10,38 min	12,95 min	15,56 min	23,34 min

**Tableau 5 :** Calcul des durées d'échantillonnage pour le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045

### 7.3.3 Paramètres de l'ATD 350 / Clarus 600

Les paramètres de l'ATD 350 / Clarus 600 sont résumés dans le tableau ci-après.

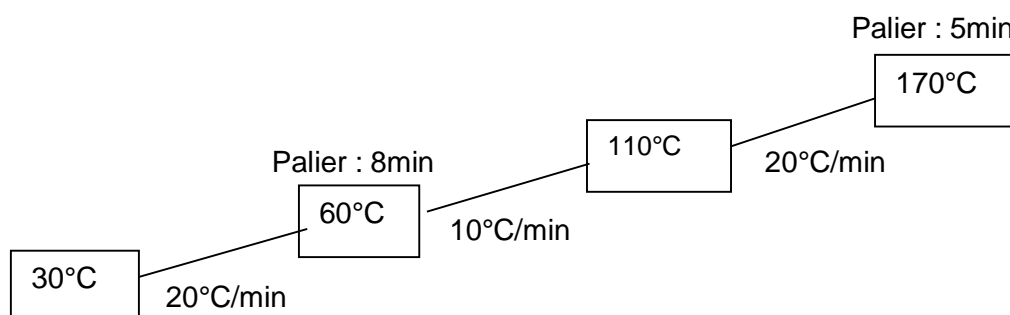
Température (°C)		Durée (min)		Options		Pneumatics (ml/min)	
Tube	Le tube n'est pas chauffé mais on peut laisser à 350-400°C	Tube desorb (desorb 1)	1	Inlet Split	NO	Inlet Split	0
Transfert Line	220	Trap hold	22.5	Outlet Split	YES	Outlet Split	30 ou 20
Valve	215	Cycle	2	injection	10	Sample (pompe)	20
Trap Low	-30	Desorb 2	1			Column	2,5
Trap Hight	325	Purge	1			Desorb 2 / Column	2,5
Trap Rate	40	Sampling	Selon la masse échantillonnée				

**Tableau 6 :** Paramètres de l'ATD 350 / Clarus 600

**Remarque :** les tubes ne sont pas chauffés dans le mode « on line » donc la température peut être laissée entre 350-400 °C.

Ces essais sont réalisés avec la programmation de température du four ci-après.

**Run Time: 17,5 min**



**Remarque :** dans les premiers essais, le temps d'analyse avait été fixé à 22,5 min au lieu des 17,5 min ; un palier de 5 min a été ajouté, car tous les composés ne sortaient pas sur le chromatogramme.

Suite du rapport page suivante

### 7.3.4 Paramètres de l'ATD 50/Autosystem XL

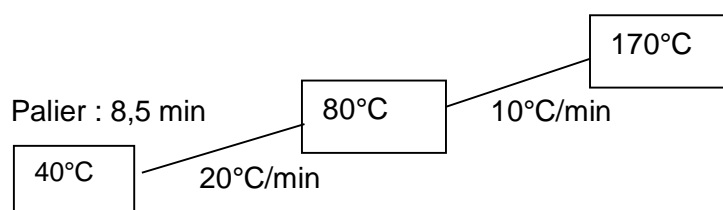
Les paramètres de l'ATD 50 / Autosystem XL sont résumés dans le tableau ci-après.

Température (°C)		Durée (min)		Options		Pneumatics (ml/min)	
Tube	Le tube n'est pas chauffé mais on peut laisser à 350-400°C	Tube desorb (desorb 1)	1	Inlet Split	NO	Inlet Split	0
Transfert Line	220	Trap hold	20	Outlet Split	YES	Outlet Split	30
Valve	200	Cycle	2	injection	10	Sample (pompe)	20
Trap Low	-30	Desorb 2	1			Column	2,5
Trap High	325	Purge	1			Desorb 2 / Column	2,5
Trap Rate	40	Sampling	Selon la masse échantillonnée				

**Tableau 7 :** Paramètres de l'ATD 50 / Autosystem XL

Ces essais sont réalisés avec la programmation de température du four ci-après.

**Run time : 19,5 min**



## 7.4 RESULTATS DES ESSAIS DE REPETABILITE EN MODE « ON LINE » SUR LE GC CLARUS 600 ET COMPARAISON AVEC LE GC AUTOSYSTEM XL

### 7.4.1 Résultats des premiers essais de répétabilité

- **ATD 350 / Clarus 600 :**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044 est utilisé pour les essais effectués sur le Clarus 600 ; le débit de l'outlet split est fixé à 30 ml/min et la durée d'échantillonnage à 13,89 min, ce qui correspond à une masse échantillonnée en benzène de 363,6 ng et un temps d'analyse de 22,5 min.

	Aire en Benzène
Masse moyenne	558306,32
Ecart-type	5129,68
Ecart-type relatif (%)	<b>0,92</b>

**Tableau 8 :** Résultats des premiers essais de répétabilité pour l'ATD 350 / Clarus 600

• **ATD 50 / Autosystem XL :**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045 est utilisé pour les essais effectués sur l'Autosystem XL ; la durée d'échantillonnage est fixée à 14,14 min, ce qui correspond à une masse échantillonnée en benzène de 363,6 ng.

	Aire en Benzène
Masse moyenne	1146477,80
Ecart-type	11859,64
Ecart-type relatif (%)	1,03

**Tableau 9 :** Résultats des premiers essais de répétabilité pour l'ATD 50 / Autosystem XL

Les répétabilités sont comparables sur le benzène pour les deux appareils, mais les valeurs des aires obtenues avec l'Autosystem XL sont moins importantes que celles obtenues avec le Clarus 600.

**7.4.2 Résultats des essais de répétabilité en modifiant le débit de l'outlet split**

D'autres essais de répétabilité sont réalisés en échantillonnant la même masse de benzène (363,6 ng), mais en modifiant le débit de l'outlet split à 20 ml/min sur l'ATD 350 du Clarus 600.

Le débit de l'outlet split est diminué afin d'avoir des aires plus importantes et comparables à celles obtenues avec l'Autosystem XL / ATD 50.

• **ATD 350 / Clarus 600 :**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044 est utilisé pour les essais effectués sur le Clarus 600 ; le débit de l'outlet split est fixé à 20 ml/min et la durée d'échantillonnage à 13,89 min.

	Aire en benzène	Aire en toluène	Aire en éthylbenzène	Aire en m-xylène	Aire en o-xylène
Masse moyenne	987521,65	1163102,83	1131020,77	1297382,94	1315017,39
Ecart-type	11324,18389	18807,06059	22934,26308	31809,48178	22704,53499
Ecart-type relatif (%)	1,15	1,62	2,03	2,45	1,73

**Tableau 10 :** Résultats des essais de répétabilité pour l'ATD 350 / Clarus 600 avec un débit de l'outlet split de 20 ml/min

• **ATD 50 / Autosystem XL :**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045 est utilisé pour les essais effectués sur l'Autosystem XL ; la durée d'échantillonnage est fixée à 14,14 min.

	Aire en benzène	Aire en toluène	Aire en éthylbenzène	Aire en m-xylène	Aire en o-xylène
Masse moyenne	1146477,80	1325782,27	1281543,91	1449448,19	1468216,59
Ecart-type	11859,63855	19226,81654	22893,87704	27283,00417	30140,75133
Ecart-type relatif (%)	1,03	1,45	1,79	1,88	2,05

**Tableau 11 :** Résultats des essais de répétabilité pour l'ATD 50 / Autosystem XL avec un débit de l'outlet split de 20 ml/min

Les résultats sont dans l'ensemble un peu plus répétables avec l'Autosystem XL qu'avec le nouveau chromatographe gazeux.

### 7.4.3 Résultats des essais de répétabilité en modifiant le prélèvement et en refixant le débit de l'outlet split à 30 ml/min

Pour améliorer la répétabilité, des modifications sont apportées au niveau du prélèvement sur les deux chromatographes : le manomètre est supprimé, des tuyaux 1/16<sup>e</sup> avec un restricteur (réduit la pression) sont utilisés et une fuite est ajoutée pour contrôler le débit de fuite.

Sur le GC Clarus 600, il s'avère que la longueur de la colonne paramétrée dans l'ATD 350 n'était pas correcte, ce qui entraînait une mauvaise régulation du débit (débit mesuré de 1 ml/min malgré une indication de 2,5 ml/min sur l'écran de l'ATD). Grâce à cette correction, le temps d'analyse est passé de 22,5 à 17,5 min et le débit de l'outlet split est refixé à 30 ml/min.

- **ATD 350 / Clarus 600 :**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045 est utilisé pour les essais effectués sur le Clarus 600 ; le débit de l'outlet split est fixé à 30 ml/min et la durée d'échantillonnage à 14,14 min.

	Aire en benzène	Aire en toluène	Aire en éthylbenzène	Aire en m-xylène	Aire en o-xylène
<b>Masse moyenne</b>	1013333,91	1178206,87	1144418,26	1296698,53	1310628,83
<b>Ecart-type</b>	4272,48276	6589,853865	6689,260302	7613,349907	7958,702701
<b>Ecart-type relatif (%)</b>	<b>0,42</b>	<b>0,56</b>	<b>0,58</b>	<b>0,59</b>	<b>0,61</b>

**Tableau 12 :** Résultats des essais de répétabilité pour l'ATD 350 / Clarus 600 avec un débit de l'outlet split de 30 ml/min et en ayant modifié le système de prélèvement

- **ATD 50 / Autosystem XL :**

Le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044 est utilisé pour les essais effectués sur l'Autosystem XL ; le débit de l'outlet split est fixé à 20 ml/min et la durée d'échantillonnage à 13,89 min.

	Aire en benzène	Aire en toluène	Aire en éthylbenzène	Aire en m-xylène	Aire en o-xylène
<b>Masse moyenne</b>	1065604,15	1233534,30	1191722,22	1341472,42	1356283,96
<b>Ecart-type</b>	5916,841245	4610,879059	4953,978901	9604,101237	11685,3983
<b>Ecart-type relatif (%)</b>	<b>0,56</b>	<b>0,37</b>	<b>0,42</b>	<b>0,72</b>	<b>0,86</b>

**Tableau 13 :** Résultats des essais de répétabilité pour l'Autosystem XL en ayant modifié le système de prélèvement

### 7.4.4 Conclusion

Les modifications apportées au niveau du prélèvement et la correction de la valeur de la longueur de la colonne paramétrée dans le Clarus 600 ont permis d'améliorer la répétabilité sur les deux chromatographes.

**Remarque :** En mode « on line » pour tous les essais de répétabilité et de linéarité effectués, on a remarqué un écart important entre le premier run et les autres runs d'échantillonnage ; c'est pourquoi pour chaque essai, le premier run d'analyse ne sera pas pris en compte.

## 7.5 RESULTATS DES ESSAIS DE LINEARITE EN MODE « ON LINE » SUR LE GC CLARUS 600 ET COMPARAISON AVEC LE GC AUTOSYSTEM XL

### 7.5.1 Résultats des premiers essais de linéarité

- **ATD 350 /GC Clarus 600 :**

Ces essais sont réalisés avec un débit de l'outlet split de 20 ml/min, le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044 et un temps d'analyse de 22,5 min.

Benzène (R <sup>2</sup> =0,996)				
Masse échantillonnée (ng)	291,6	363,6	436,7	655
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	2,57	1,85	1,79	1,54

Toluène (R <sup>2</sup> =0,9962)				
Masse échantillonnée (ng)	345,7	431	517,6	776,3
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	1,37	2,12	1,81	1,95

Ethylbenzène (R <sup>2</sup> =0,9969)				
Masse échantillonnée (ng)	341,2	425,4	510,9	766,3
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	2,57	1,85	1,79	1,54

m-xylène (R <sup>2</sup> =0,9972)				
Masse échantillonnée (ng)	389	485	582,4	873,7
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	1,67	2,50	2,32	5,94

o-xylène (R <sup>2</sup> =0,9969)				
Masse échantillonnée (ng)	387,9	483,7	580,9	871,3
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	1,68	2,47	2,41	1,42

**Tableau 14 :** Résultats des premiers essais de linéarité pour l'ATD 350 / Clarus 600

- **ATD 50 /GC Autosystem XL :**

Ces essais sont réalisés avec le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045 et un temps d'analyse de 19,5 min.

Benzène (R <sup>2</sup> =0,9989)				
Masse échantillonnée (ng)	291,3	363,6	436,6	654,9
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,05	0,65	2,17	0,37

Toluène (R <sup>2</sup> =0,9994)				
Masse échantillonnée (ng)	345,2	430,8	517,4	776
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,55	0,16	1,54	0,16

Ethylbenzène (R <sup>2</sup> =0,9971)				
Masse échantillonnée (ng)	340,7	425,2	510,5	765,8
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,71	0,81	0,95	0,53

m-xylène (R <sup>2</sup> =0,9873)				
Masse échantillonnée (ng)	388,5	484,9	582,3	873,4
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,88	0,96	0,85	0,15

o-xylène (R <sup>2</sup> =0,9824)				
Masse échantillonnée (ng)	387,5	483,6	580,7	871
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,73	1,24	0,85	0,49

**Tableau 15** : Résultats des premiers essais de linéarité pour l'Autosystem XL

Les résultats des premiers essais de linéarité montrent une meilleure répétabilité mais une moins bonne linéarité sur l'Autosystem XL que sur le Clarus 600. Des essais sont refaits après la modification au niveau du prélèvement.

### 7.5.2 Résultats des essais de linéarité en modifiant le prélèvement et en fixant le débit de l'outlet split à 30 ml/min

- **ATD 350 /GC Clarus 600 :**

Ces essais sont effectués après modification du système de prélèvement, avec le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0045, un débit de l'outlet split de 30 ml/min et un temps d'analyse de 17,5 min.

Benzène (R <sup>2</sup> =0,9997)				
Masse échantillonnée (ng)	291,3	363,6	436,6	654,9
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,45	0,19	0,46	0,18

Toluène (R <sup>2</sup> =0,9999)				
Masse échantillonnée (ng)	345,2	430,8	517,4	776
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,31	0,42	0,40	0,33

Ethylbenzène (R <sup>2</sup> =0,9999)				
Masse échantillonnée (ng)	340,7	425,2	510,5	765,8
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,38	0,25	0,35	0,26



m-xylène (R <sup>2</sup> =0,9999)				
Masse échantillonnée (ng)	388,5	484,9	582,3	873,4
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,50	0,28	0,31	0,25

o-xylène (R <sup>2</sup> =0,9998)				
Masse échantillonnée (ng)	387,5	483,6	580,7	871
Durée d'échantillonnage (min)	11,33	14,14	16,98	25,47
Ecart-type relatif (%)	0,47	0,19	0,40	0,27

**Tableau 16 :** Résultats des essais de linéarité pour l'ATD 350 / Clarus 600 avec un débit de l'outlet split de 30 ml/min et en ayant modifié le système de prélèvement

- **ATD 50 /GC Autosystem XL :**

Ces essais ont été réalisés avec le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0044 et un temps d'analyse de 20 min.

Benzène (R <sup>2</sup> =0,9999)				
Masse échantillonnée (ng)	291,6	363,6	436,7	655
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	0,24	0,46	0,09	0,22

Toluène (R <sup>2</sup> =0,9999)				
Masse échantillonnée (ng)	345,7	431	517,6	776,3
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	0,13	0,38	0,12	0,35

Ethylbenzène (R <sup>2</sup> =0,9985)				
Masse échantillonnée (ng)	341,2	425,4	510,9	766,3
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	0,31	0,41	0,02	0,28

m-xylène (R <sup>2</sup> =0,9923)				
Masse échantillonnée (ng)	389	485	582,4	873,7
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	0,28	0,45	0,08	0,51

o-xylène (R <sup>2</sup> =0,9909)				
Masse échantillonnée (ng)	387,9	483,7	580,9	871,3
Durée d'échantillonnage (min)	11,14	13,89	16,68	25,02
Ecart-type relatif (%)	0,37	0,36	0,10	1,00

**Tableau 17 :** Résultats des essais de linéarité pour l'Autosystem XL en ayant modifié le système de prélèvement

### 7.5.3 Conclusion

Grâce aux modifications apportées au système de prélèvement et à la correction de la valeur de la longueur de la colonne paramétrée dans le Clarus 600, la linéarité a été significativement améliorée.

Cependant, la linéarité reste meilleure sur le Clarus 600 que sur l'Autosystem XL.

## 8. EVALUATION DE LA JUSTESSE DE LA METHODE ET VALIDATION DU PROCESSUS DE MESURE (CHARGEMENT ET ANALYSE)

### 8.1 OBJECTIF

L'objectif de ces essais est de déterminer la justesse de la méthode et de valider l'ensemble du processus de mesure (chargement et analyse) en se comparant à un autre laboratoire national de métrologie.

### 8.2 ANALYSE PAR LE LNE DE TUBES CHARGES PAR LE NPL

Les essais ont consisté à analyser des cartouches chargées par le laboratoire national de métrologie anglais (NPL) par rapport à des cartouches chargées par le LNE, puis à comparer les résultats obtenus.

#### 8.2.1 Conditions opératoires

Le LNE a envoyé une série de 66 tubes vierges au NPL soit :

- Ü 20 tubes de chaque adsorbant à charger en BTEX par le NPL ;
- Ü 2 tubes pour faire les blancs pour chaque adsorbant.

Le NPL a chargé les tubes du LNE à une valeur cible en benzène de 390 ng et à des masses proches de 500 ng pour les autres composés. Le chargement a été réalisé en gaz avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 250 nmol/mol environ, pour tous les composés et à un débit de 50 ml/min.

De son côté, le LNE a également chargé une série de 20 tubes de chaque adsorbant en BTEX (absence de p-xylène dans nos mélanges gazeux de référence gravimétriques) à une valeur cible de 500 ng en benzène en utilisant le mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0047.

Les concentrations du mélange gazeux de référence gravimétrique COV 0047 utilisé pour les chargements sont les suivantes :

- Ü C<sub>benzène</sub> : 375 nmol/mol
- Ü C<sub>toluène</sub> : 376,7 nmol/mol
- Ü C<sub>éthylbenzène</sub> : 322,7 nmol/mol
- Ü C<sub>m-xylène</sub> : 366,9 nmol/mol
- Ü C<sub>o-xylène</sub> : 360,8 nmol/mol

Les 20 tubes des 3 adsorbants chargés par le LNE ainsi que 10 tubes des 3 adsorbants chargés par le NPL ont été analysés sur le Clarus 600 avec la méthode de désorption des tubes à 370 °C pour le Carboxpack X et 350°C pour les Carboxpack B et Carbograph 4.

Pour ces essais de comparaison, l'inlet a été supprimé afin de voir si les écarts-types étaient plus faibles (des essais préalables ont permis de vérifier, qu'en supprimant l'inlet, les pics ne saturaient pas).

Lors des analyses, on a commencé par alterner les tubes du NPL et ceux du LNE et on a terminé par les tubes du LNE restants.

### 8.2.2 Résultats de la comparaison LNE/NPL pour le Carbopack X (CX)

CX LNE Aire/Masse Benzène	CX NPL Aire/Masse Benzène	Ecart relatif	CX LNE Aire/Masse Toluène	CX NPL Aire/Masse Toluène	Ecart relatif
2463,90	2652,66	7%	2396,52	2592,85	7,6%
27,74	26,76		24,84	24,43	
1,13	1,01		1,04	0,94	

CX LNE Aire/Masse Éthylbenzène	CX NPL Aire/Masse Éthylbenzène	Ecart relatif	CX LNE Aire/Masse m-xylène	CX NPL Aire/Masse m-xylène	Ecart relatif
2332,57	2557,42	8,8%	2320,51	2455,32	5,5%
24,08	23,29		21,54	18,23	
1,03	0,91		0,93	0,74	

CX LNE Aire/Masse o-xylène	CX NPL Aire/Masse o-xylène	Ecart relatif
2355,14	2551,13	5,5%
24,92	20,07	
1,06	0,79	

**Tableau 18** : Résultats obtenus pour la comparaison LNE/NPL pour les tubes de Carbopack X

Il est observé un écart de 6 à 9 % suivant les composés entre les tubes de Carbopack X chargés par le LNE et les tubes de Carbopack X chargés par le NPL. La dispersion sur les tubes du NPL surtout sur les xylènes est plus faible que celle obtenue sur les tubes du LNE.

### 8.2.3 Résultats de la comparaison LNE/NPL pour le Carbopack B (CB) et Carbograph 4 (C4) et comparaison avec les Carbopack X du NPL

Les essais pour le Carbopack B et Carbograph 4 sont réalisés dans les mêmes conditions que précédemment à une température de désorption de 350 °C.

Carbopack B chargés par le LNE				
CB LNE Aire/Masse benzène	CB LNE Aire/Masse toluène	CB LNE Aire/Masse éthylbenzène	CB LNE Aire/Masse m-xylène	CB LNE Aire/Masse o-xylène
2457,15	2385,05	2317,81	2304,83	2333,87
15,91	20,62	30,91	31,75	37,39
0,65	0,86	1,33	1,38	1,60

Carbograph 4 chargés par le LNE				
C4 LNE Aire/Masse benzène	C4 LNE Aire/Masse toluène	C4 LNE Aire/Masse éthylbenzène	C4 LNE Aire/Masse m-xylène	C4 LNE Aire/Masse o-xylène
2481,54	2412,83	2343,91	2330,16	2362,73
12,37	12,67	21,02	21,00	22,71
<b>0,50</b>	<b>0,52</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,96</b>

**Tableau 19 :** Résultats obtenus pour la comparaison LNE/NPL pour les tubes de Carbopack B et de Carbograph 4

Les rapports Aire/Masse calculés pour les tubes de Carbopack B et Carbograph 4 sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour le Carbopack X : on retrouve donc les mêmes écarts que ceux observés pour le Carbopack X.

Les écarts constatés ne proviennent donc pas de l'adsorbant considéré.

Une deuxième série de 20 tubes de Carbopack X chargés par le LNE a été analysée dans les mêmes conditions (inlet supprimé lors de l'analyse) pour déterminer si les écarts provenaient d'un problème de chargement lors de la première série (Carbopack B, Carbograph 4 et Carbopack X). Les analyses conduisent à des rapports Aire/Masse identiques.

#### 8.2.4 Résultats d'essais de chargement à une valeur cible de 390 ng en benzène

Il est décidé de refaire des essais en chargeant des tubes de Carbopack X à une valeur cible de 390 ng en benzène comme le NPL au lieu de 500 ng pour déterminer si le rapport Aire/Masse dépendait éventuellement de la valeur de la masse.

	Aire/Masse Benzène	Aire/Masse Toluène	Aire/Masse Ethylbenzène	Aire/Masse m-xylène	Aire/Masse o-xylène
<b>Moyenne</b>	2458,57	2376,34	2304,28	2303,02	2344,05
<b>Ecart-type</b>	26,75	28,25	41,28	21,99	18,30
<b>Ecart-type relatif (%)</b>	<b>1,09</b>	<b>1,19</b>	<b>1,79</b>	<b>0,95</b>	<b>0,78</b>

**Tableau 20 :** Résultats d'essais de chargement à une valeur cible de 390 ng en benzène

On retrouve le même rapport Aire/Masse en chargeant à 390 ng ou à 500 ng : ces essais montrent donc qu'il n'y a pas de problème au niveau de la méthode de chargement.

#### 8.2.5 Résultats d'essais de chargement à un débit de 20 ml/min et à 40 ml/min avec 2 tubes en série

Pour essayer de trouver une explication aux écarts obtenus entre le NPL et le LNE, il a été décidé de :

- Ü Diminuer le débit de chargement de 40 ml/min à 20 ml/min pour déterminer s'il y avait plus de composés adsorbés à 20 ml/min ;
- Ü Mettre deux tubes en série pour être sûr qu'aucun composé ne passe dans le deuxième tube et que tous les composés sont bien adsorbés sur le 1<sup>er</sup> tube.

	Aire/Masse benzène Débit 20 ml/min	Aire/Masse toluène Débit 20 ml/min	Aire/Masse éthylbenzène Débit 20 ml/min	Aire/Masse m-xylène Débit 20 ml/min	Aire/Masse o-xylène Débit 20 ml/min
<b>Moyenne</b>	2469,81	2388,66	2319,32	2300,21	2331,09
<b>Ecart-type</b>	18,06	19,07	21,84	24,66	32,32
<b>Ecart-type relatif (%)</b>	<b>0,73</b>	<b>0,80</b>	<b>0,94</b>	<b>1,07</b>	<b>1,39</b>

**Tableau 21 :** Résultats d'essais de chargement à des débits de 20 ml/min et de 40 ml/min avec 2 tubes en série

Les résultats des essais effectués avec les deux tubes mis en série montrent que l'on ne retrouve pas de BTEX sur le second tube (deuxième tube identique à un blanc) : tous les BTEX sont donc piégés sur le 1<sup>er</sup> tube.

Pour les essais à 20 ml/min, on obtient les mêmes rapports Aire/Masse que ceux calculés dans les essais précédents : la modification de la valeur du débit d'échantillonnage n'a donc pas d'influence sur les rapports Aire/Masse.

### 8.2.6 Conclusion

Les essais réalisés montrent des écarts significatifs entre les masses de BTEX certifiées par le NPL et les masses analysées par le LNE dans le cas des tubes chargés par le NPL.

Des essais complémentaires menés au LNE n'ont pas permis d'apporter des explications à ces écarts observés entre le NPL et le LNE, mais montrent que les résultats du LNE sont cohérents, car tous les essais effectués conduisent à des rapports Aire/Masse du même ordre de grandeur pour chacun des composés analysés.

Il est à noter que les concentrations en BTEX du mélange gazeux de référence ont également été vérifiées par rapport à un mélange gazeux de référence du NPL et que les concentrations analysées ne sont pas significativement différentes des concentrations gravimétriques.

Enfin, la vérification de l'ensemble du système de chargement a permis de vérifier qu'il n'y avait pas de fuites.

### 8.3 ANALYSE DE TUBES CHARGES PAR LE NPL ET PAR LE LNE PAR D'AUTRES LABORATOIRES

Après avoir vérifié que les écarts entre le NPL et le LNE ne pouvaient provenir ni d'une évolution dans le temps des concentrations de notre mélange gazeux de référence gravimétrique, ni de fuites au niveau du débitmètre "Molbloc", des tuyaux du montage et des connexions, ni d'un problème de débit d'échantillonnage ou de masse chargée (le rapport aire/masse est resté constant pour une masse chargée de 390 ng et de 500 ng), il a été décidé de charger plusieurs séries de cartouches de Carpack X avec différents mélanges gazeux et de les envoyer pour analyse à différents laboratoires dont le NPL. De plus, des tubes chargés par le NPL ont également été envoyés à ces laboratoires pour analyse.

Le but de ces essais était de vérifier s'il existait aussi un écart avec des mélanges gazeux constitués d'un seul COV (benzène ou o-xylène) avec le NPL et si on retrouvait ces écarts avec d'autres laboratoires (INERIS et laboratoire interrégional de chimie (GIE-LIC) en Alsace).

### 8.3.1 Mode opératoire

Différents chargements sur des cartouches de Carbopack X (250 mg) de marque TERA ont été effectués en mettant en œuvre la méthode de chargement avec pour valeur cible 500 ng de chaque composé.

Ces tubes chargés par le LNE ont été analysés par le NPL, l'INERIS et le GIE-LIC. Des tubes chargés par le NPL ont également été analysés par ces 2 laboratoires.

Les différents tubes analysés par les laboratoires sont donnés dans le tableau ci-après.

	NPL	INERIS	GIE-LIC
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de benzène (Ben/N2 0027) à 370 nmol/mol fabriqué par le LNE et un débitmètre "Molbloc"	X	X	
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence d'o-xylène (Oxyl/N2 0027) à 2 µmol/mol fabriqué par le LNE et un débitmètre "Molbloc"	X		
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX (sans p-xylène, COV 0047) à 370 nmol/mol fabriqué par le LNE et un débitmètre "Molbloc"	X	X	X
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX (COV D419217) à 2 µmol/mol fabriqué par le NPL et un débitmètre "Molbloc"	X	X	
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX (sans p-xylène, COV 0047) à 370 nmol/mol fabriqué par le LNE et l'ATD 350 du Clarus 600	X	X	
Tubes chargés par le NPL avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 250 nmol/mol fabriqué par le NPL		X	X

**Tableau 22 :** Différents types de tubes analysés par le NPL, l'INERIS et le GIE-LIC

Les écarts relatifs ont été ensuite calculés entre les masses chargées par le LNE et/ou par le NPL et les masses analysées par chacun des 3 laboratoires (NPL, INERIS, GIE-LIC).

### 8.3.2 Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont donnés en annexes 2, 3 et 4.

### **8.3.3 Exploitation des résultats obtenus**

Les résultats obtenus lors de la nouvelle série d'essais NPL/LNE montrent des masses analysées par le NPL plus faibles que les masses chargées du LNE pour tous les composés et l'ensemble des cartouches, avec des écarts relatifs allant de 3% pour le benzène à 10% pour les xylènes.

Ils confirment bien ceux obtenus précédemment et prouvent que le problème n'est dû ni au mélange gazeux de référence gravimétrique du LNE (COV 0047), ni à un problème de chargement, car on trouve également un écart important avec la méthode de chargement par l'ATD.

Les écarts obtenus entre les masses chargées du LNE et celles analysées par l'INERIS et le GIE-LIC sont faibles (globalement inférieurs à 5%) par rapport à ceux obtenus entre le LNE et le NPL (de l'ordre de 10 %).

De plus, pour les tubes chargés par le NPL, il est également constaté des écarts importants entre les masses chargées par le NPL d'une part et les masses analysées de l'INERIS et du GIE-LIC d'autre part : ces écarts sont du même ordre de grandeur que ceux constatés entre le LNE et le NPL (10 %).

Ces résultats obtenus lors des investigations menées avec l'INERIS et le LIC-ASPA tendent donc à montrer que le problème serait à rechercher au niveau du NPL.

### **8.3.4 Correction des écarts relatifs obtenus pour l'INERIS et le GIE-LIC dans le cas des tubes chargés par le NPL**

Ces différents résultats ont été rapidement communiqués au NPL qui a effectué lui-même un certain nombre de vérifications.

A la suite des recherches menées, il s'est avéré que le NPL appliquait une double correction de la température sur le débit gazeux : en effet, le débitmètre BIOS utilisé par le NPL pour mesurer le débit du mélange gazeux passant à travers les cartouches lors du chargement réalisait automatiquement la correction de température sur le débit, alors que le NPL effectuait de nouveau cette correction dans ses calculs pensant qu'elle n'était pas réalisée par le débitmètre BIOS.

Le NPL a déterminé que l'application de cette double correction induisait un écart de 8 à 11% sur les masses chargées.

A la suite de ces investigations, le NPL nous a renvoyé les valeurs corrigées des masses chargées sur leurs tubes, ce qui nous a permis de recalculer les écarts relatifs entre les masses chargées corrigées du NPL et celles analysées par l'INERIS et le GIE-LIC pour les tubes chargés par le NPL.

Ces écarts relatifs sont reportés dans le tableau ci-après.

**Suite du rapport page suivante**

Labo.	Type de tube	Tube ID	Ecart relatif									
			Benzène		Toluène		Ethylbenzène		m-xylène		o-xylène	
			Avant correct.	Après correct.	Avant correct.	Après correct.	Avant correct.	Après correct.	Avant correct.	Après correct.	Avant correct.	Après correct.
INERIS	Tubes chargés par le NPL	5682	11,3%	2,8%	7,7%	-0,5%	8,7%	0,4%	1,9%	-5,8%	11,1%	2,7%
		5697	10,2%	2,0%	8,2%	0,1%	9,0%	0,9%	3,4%	-4,4%	11,3%	3,1%
		5692	11,9%	3,3%	9,4%	1,0%	9,1%	0,8%	3,1%	-4,8%	11,5%	3,0%
GIE-LIC	Tubes chargés par le NPL	5689	9,4%	1,1%	8,7%	0,5%	11,2%	2,8%	10,8%	2,5%	10,7%	2,3%
		5684	8,4%	0,3%	8,8%	0,6%	12,6%	4,1%	11,1%	2,8%	12,9%	4,5%
		5696	8,6%	0,4%	10,6%	2,2%	13,0%	4,4%	10,6%	2,2%	13,0%	4,5%

**Tableau 23** : Ecart relatif obtenu entre les masses chargées corrigées du NPL et les masses analysées par le GIE-LIC et l'INERIS pour les tubes chargés par le NPL

Les écarts relatifs recalculés entre les masses chargées corrigées du NPL et les masses analysées de l'INERIS et du GIE-LIC sont globalement inférieurs à 5 %. Ces écarts relatifs sont à présent du même ordre de grandeur que ceux entre les masses chargées du LNE et celles analysées de l'INERIS et du GIE-LIC.

#### 8.4 CONCLUSION

Les différents essais réalisés ont donc permis d'identifier un dysfonctionnement au NPL.

La correction de ce dysfonctionnement a permis d'obtenir des résultats cohérents entre le NPL, le LNE, l'INERIS et le GIE-LIC au vu des incertitudes : il est à noter que le NPL donne une incertitude de 5% sur les masses chargées.

### 9. CONCLUSION GENERALE

L'étude menée en 2010 a porté dans un premier temps sur le développement de la méthode d'analyse des cartouches chargées en BTEX avec le nouveau chromatographe en phase gazeuse ATD 350 / Clarus 600 (Perkin-Elmer). Après mise en place et optimisation des paramètres et des conditions opératoires, les performances métrologiques de la méthode d'analyse des cartouches chargées en BTEX ont été déterminées sur ce nouvel appareil.

Les premiers essais de répétabilité et de linéarité ne conduisaient pas à des résultats satisfaisants.

Cependant, grâce aux modifications apportées au système de prélèvement et à la correction de la valeur de la longueur de la colonne paramétrée dans le Clarus 600, la répétabilité et la linéarité ont été significativement améliorées et correspondent à notre cahier des charges : la répétabilité est inférieure à 1% et le coefficient de linéarité ( $R^2$ ) est supérieur à 0,999.

Dans un second temps, des essais ont été effectués pour déterminer la justesse de la méthode et pour pouvoir valider l'ensemble du processus (chargement et analyse). Ces essais ont consisté à analyser des cartouches chargées en BTEX par le NPL. Les essais réalisés montrent des écarts significatifs entre les masses de BTEX certifiées par le NPL et les masses analysées par le LNE (de l'ordre de 10%).



Des essais complémentaires menés au LNE conduisent à des résultats cohérents entre eux, ce qui n'a pas permis d'apporter des explications aux écarts observés entre le NPL et le LNE.

En effet, les rapports Aire/Masse sont du même ordre de grandeur pour chacun des composés analysés pour l'ensemble des essais.

De plus, la vérification des concentrations en BTEX du mélange gazeux de référence gravimétrique utilisé pour réaliser les chargements par rapport à un mélange gazeux de référence du NPL montrent que les concentrations analysées ne sont pas significativement différentes des concentrations gravimétriques : les concentrations en BTEX du mélange gazeux de référence gravimétrique n'ont donc pas dérivé dans le temps.

Enfin, la vérification de l'ensemble du système de chargement a permis de mettre en évidence qu'il n'y avait pas de fuites.

Pour poursuivre les investigations, le LNE s'est proposé de :

- Ü Charger des tubes et de les faire analyser par le NPL, mais également par d'autres laboratoires comme l'INERIS et le GIE-LIC ;
- Ü Faire analyser des tubes chargés par le NPL par l'INERIS et le GIE-LIC.

Concernant les tubes chargés par le LNE, les résultats obtenus montrent des masses analysées par le NPL plus faibles que les masses chargées du LNE pour tous les composés avec des écarts relatifs allant de 3% pour le benzène à 10% pour les xylènes, ce qui confirment bien ceux obtenus précédemment. Par contre, les écarts obtenus entre les masses chargées du LNE et celles analysées par l'INERIS et le GIE-LIC sont faibles (globalement inférieurs à 5 %) par rapport à ceux obtenus entre le LNE et le NPL (de l'ordre de 10 %).

Concernant les tubes chargés par le NPL, il est constaté des écarts importants entre les masses chargées fournies par le NPL et celles analysées de l'INERIS et du GIE-LIC : ces écarts sont globalement de 10 %, comme ceux constatés entre le LNE et le NPL.

Ces résultats obtenus lors des investigations menées avec l'INERIS et le GIE-LIC tendaient donc à montrer que le problème se situait au niveau du NPL.

Ces différents résultats ont été rapidement communiqués au NPL qui a effectué lui-même un certain nombre de vérifications.

A la suite des recherches menées, il s'est avéré qu'ils appliquaient une double correction de la température sur le débit du mélange gazeux passant à travers les cartouches lors du chargement. Le NPL a déterminé que l'application de cette double correction induisait un écart de 8 à 11% sur les masses chargées.

A la suite de ces investigations, dans le cas des tubes chargés par le NPL, les écarts relatifs ont été recalculés entre les masses chargées corrigées du NPL et les masses analysées de l'INERIS et du GIE-LIC : ces calculs conduisent à des valeurs globalement inférieures à 5 %.

Ces écarts relatifs sont à présent du même ordre de grandeur que ceux entre les masses chargées du LNE et celles analysées de l'INERIS et du GIE-LIC.

Les différents essais réalisés ont donc conduit à identifier la cause du problème au niveau du NPL. La correction de ce problème a permis d'obtenir des résultats cohérents entre le NPL, le LNE, l'INERIS et le GIE-LIC au vu des incertitudes : il est à noter que le NPL donne une incertitude de 5 % sur ses masses chargées de BTEX sur cartouches.

## **10. PERSPECTIVES POUR 2011**

Suite aux explications fournies par le NPL, il est prévu pour début 2011 de réaliser de nouveaux chargements de cartouches au LNE et de les faire analyser par le NPL ; de même, le NPL propose de remplacer les tubes que nous avons achetés par de nouveaux tubes chargés en BTEX que le LNE analysera et comparera à des tubes chargés du LNE. L'objectif de ces essais est de finaliser la validation de l'ensemble du processus de mesure comprenant le chargement et l'analyse de cartouches de BTEX développé par le LNE en 2010 dans le cas des 3 adsorbants (Carbopack X, Carbograph B et Carbograph 4).

Les AASQA effectuent régulièrement des prélèvements de BTEX dans l'air ambiant sur des échantillonneurs actifs ou passifs qui sont ensuite analysés par des laboratoires d'analyse.

En 2011, le LNE propose d'organiser un exercice d'intercomparaison qui consistera à faire analyser par ces laboratoires, des tubes de Carbopack X, de Carbograph 4 et de Carbograph B chargés en BTEX.

Deux séries de tubes devront être analysées par les laboratoires.

Le LNE réalisera le chargement de cartouches par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE en mettant en œuvre la méthode développée au cours de l'année 2010.

Afin de mimer au mieux un prélèvement passif et de fournir aux laboratoires des matériaux d'essais aussi proches que possible de tubes prélevés par diffusion, des tubes seront exposés dans la chambre d'exposition de l'INERIS à une concentration constante, maîtrisée et contrôlée (par analyseur en continu) de BTEX.

## **11. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

[1] Directive 2008/50/CE du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe

[2] NF ENV 13005 (Août 1999) - Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure

## **12. ANNEXES**

## 12.1 ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL LCSQA POUR 2010

### **Etude n° 4/1 : SURVEILLANCE DU BENZENE**

**Responsable de l'étude : EMD**

*en collaboration avec : INERIS et LNE*

#### **Objectif**

L'objectif de ces travaux est de poursuivre les actions initiées il y a quelques années et destinées à améliorer et à vérifier la qualité des techniques de mesure du benzène existantes, à les adapter aux besoins des AASQA, et à examiner leur conformité aux exigences de la directive.

#### **Contexte et travaux antérieurs**

Depuis 2006, des travaux ont porté sur la mise au point et l'évaluation des performances de la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbopack X, en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. Ces travaux ont permis de développer une méthode permettant l'échantillonnage actif du benzène sur des durées de l'ordre de 7 jours (établissement du volume de claquage, développement d'une méthode d'analyse et évaluation des incertitudes liées à cette méthode, tests sur le terrain de différents dispositifs d'échantillonnage actifs....).

Des travaux ont également été menés depuis plusieurs années sur l'utilisation de l'échantillonnage passif pour la mesure du benzène dans l'air ambiant et en particulier un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) et du tube axial Perkin Elmer pour la mesure des BTEX a été réalisé.

Un premier exercice d'intercomparaison a été organisé en 2008 pour tester la capacité des laboratoires à analyser des prélèvements actifs réalisés sur des échantillonneurs de Carbopack X : ceci a été réalisé en leur faisant analyser des tubes de Carbopack X chargés en benzène par voie gazeuse à partir d'un mélange gazeux de référence gravimétrique du LNE.

En 2009, le même type d'exercice d'intercomparaison a été organisé pour les prélèvements passifs effectués sur des échantillonneurs de Carbograph 4 (Radiello) : les laboratoires ont analysé des tubes de Carbograph 4 chargés en benzène et en toluène par voie gazeuse comme précédemment.

#### **Travaux proposés pour 2010**

##### ***Assurance qualité (LNE)***

Les AASQA effectuent régulièrement des prélèvements de benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air ambiant sur des échantillonneurs actifs ou passifs qui sont ensuite analysés par des laboratoires d'analyse.

Pour tester les capacités d'analyse de ces laboratoires, les AASQA ont souhaité que des exercices d'intercomparaison soient organisés régulièrement pour la mesure des BTEX avec les échantillonneurs passifs et actifs. Dès 2008, de premiers exercices d'intercomparaison ont été réalisés en faisant analyser par les laboratoires, des tubes chargés en benzène et toluène par voie gazeuse à partir de mélanges gazeux de référence gravimétriques du LNE. Les autres composés organiques volatils couramment analysés comme l'éthylbenzène et les xylènes n'ont pas été pris en compte.

De plus, ces premiers exercices ont conduit à tester les tubes de Carbopack X et de Carbograph 4. Cependant, pour être conforme au guide de recommandation sur la mesure du benzène dans l'air ambiant, les tubes de Carbopack B doivent également être testés.

Pour pérenniser ces exercices d'intercomparaison, il est proposé de les organiser tous les 2 ans à l'image de ce qui est actuellement effectué dans le cas des métaux, des HAP, des polluants classiques (NO, O<sub>3</sub>...).

Pour pouvoir organiser dès 2011 une campagne d'intercomparaison conforme au guide de recommandation sur la mesure du benzène dans l'air ambiant, le LNE propose de finaliser en 2010, les procédures de dopage des tubes pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX) et pour l'ensemble des échantillonneurs recommandés par le LCSQA.

Ces procédures comprennent une partie de chargement des tubes avec un mélange gazeux de référence gravimétrique préparé par le LNE et une partie analytique en chromatographie en phase gazeuse avec FID qui permet de valider le chargement des tubes. L'ensemble de la méthode sera validée par comparaison avec des tubes chargés par un autre laboratoire national de métrologie (par exemple, VSL).

Ceci permettra de disposer des tubes chargés suivants :

- des échantillonneurs actifs de type Carbopack X chargés en BTEX,
- des échantillonneurs passifs de type Radiello – Carbograph 4 chargés en BTEX,
- des échantillonneurs passifs de type Perkin-Elmer – Carbopack B chargés en BTEX.

Lors de la future campagne 2011, ces tubes seront envoyés aux différents laboratoires afin de tester leur capacité à analyser différents types d'échantillonneurs susceptibles d'être utilisés par les AASQA pour effectuer leurs prélèvements.

Cette campagne sera ensuite organisée tous les 2 ans comme ce qui est déjà effectué pour les polluants classiques, les HAP, les métaux...

### ***Méthode de référence (échantillonnage actif) (EMD et INERIS)***

- Au cours de l'année 2009, une campagne de terrain de mesure du benzène en partenariat avec le réseau MADININAIR a été organisée avec deux préleveurs différents : l'un équipé d'une membrane Nafion et l'autre sans membrane Nafion afin d'évaluer l'utilité de la mise en place d'une membrane sur les préleveurs fonctionnant sur des sites comparables en termes de conditions environnementales. Suite aux premiers résultats obtenus lors de cette campagne, il apparaît intéressant de poursuivre la mesure en parallèle pendant une durée de l'ordre de 6 mois de manière à consolider les résultats obtenus sur une période où des conditions météorologiques différentes devraient être observées (action EMD).

- Etant donné les écarts observés lors des tests de conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X menés en 2008 entre des durées de stockage de 30 et de 90 jours, en 2010, des tests de conservation seront menés dans les mêmes conditions de stockage mais pendant une durée de stockage de 60 jours (action EMD).
- Les AASQA sont inscrites depuis 2008, conformément aux exigences de la directive européenne intégrée, dans un processus visant à s'équiper en préleveurs actifs pour la mesure du benzène. L'INERIS se propose d'accompagner les AASQA lors de l'équipement et la mise en œuvre de préleveurs actifs en les conseillant pour l'application du guide de recommandations : procédure de mesure de débit, d'installation des tubes de prélèvement, précautions analytiques.... Cette action sera complétée par un bilan sur l'existant en fin d'année dans les AASQA (action INERIS).
- Un travail de veille sur les appareils de prélèvement actif existant sur le marché est également proposé. Un préleveur séquentiel commercialisé par Ecomesure sera dans ce cadre testé sur la chambre d'exposition de l'INERIS, dans les conditions standards ( $5 \mu\text{g.m}^{-3}$  de benzène, 50 % d'humidité et 20 °C) (action INERIS).

### ***Méthode indicative (échantillonnage passif) (EMD)***

En 2008, une campagne d'intercomparaison, réalisée à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord et impliquant les trois techniques de mesure du benzène (prélèvement actif sur tube de Carbopack X, échantillonneurs passifs Perkin Elmer et Radiello et analyseurs automatiques BTEX Chromatotec/FID) a montré des résultats contrastés pour le tube Radiello avec des mesures estivales en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (Incertitude élargie de 30 % à  $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ ) et à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation. L'origine de cette sous-estimation a été identifiée comme étant des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif liés à des conditions météorologiques particulières (faibles températures < 10°C combinées à des humidités élevées > 80%). L'EMD propose en 2010 de réaliser une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition. On recherchera des conditions analytiques (splits) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons exposés.

### ***Guide de surveillance du benzène***

Finalisation de la rédaction d'un document "guide de surveillance" portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène (en lien avec le GT stratégie et le zonage) mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène selon les objectifs de surveillance.

### ***Mesure des COV précurseurs de l'ozone (EMD)***

Préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer des AASQA avec une périodicité d'environ 6 mois.

**Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude	Surveillance du benzène
Personne responsable de l'étude	Nadine Locoge (EMD), Laura Chiappini (INERIS) et Marie-Caroline Schbath (LNE)
Travaux	pérennes
Durée des travaux pluriannuels	-
Collaboration AASQA	-
Heures d'ingénieur	LNE : 200      INERIS : 250      EMD : 500
Heures de technicien	LNE : 600      INERIS : 200      EMD : 600
Document de sortie attendu	Rapports d'étude + guide de recommandations finalisé pour la mesure du benzène
Lien avec le tableau de suivi CPT	Demande AASQA 2008
Lien avec un groupe de travail LCSQA	CS HAP/Métaux/Benzène
Matériel acquis pour l'étude	LNE : Bouteilles de gaz vides, tubes VSL, tubes vides, Molbloc + Molbox EMD : désorbeur thermique couplé avec GC

12.2 ANNEXE 2 : RESULTATS DU NPL POUR LES DIFFERENTS TUBES CHARGES PAR LE LNE

Type de tube	Tube ID	Benzène			Toluène		
		Masse LNE (ng)	Analyse NPL (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse NPL (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de benzène à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	4294	499,55	483,95	-3,1%	-	-	-
	4298	499,76	482,52	-3,4%	-	-	-
	5698	499,58	480,53	-3,8%	-	-	-
	5774	500,24	488,81	-2,3%	-	-	-
	5546	499,54	499,04	-0,1%	-	-	-
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence d'o-xylène à 2 µmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5770	-	-	-	-	-	-
	4290	-	-	-	-	-	-
	4296	-	-	-	-	-	-
	5694	-	-	-	-	-	-
	5708	-	-	-	-	-	-
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX (sans p-xylène) à 370 nmol/mol (LNE) et un débitmètre Molbloc	4297	500,23	488,26	-2,4%	592,74	566,12	-4,5%
	5700	500,67	474,74	-5,2%	593,26	552,42	-6,9%
	4295	500,1	483,35	-3,3%	592,58	561,02	-5,3%
	4293	500,31	476,61	-4,7%	592,82	551,7	-6,9%
	5687	500,49	478,58	-4,4%	593,03	555,4	-6,3%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 2 µmol/mol du NPL et un débitmètre Molbloc	5773	502,86	480,42	-4,5%	593,15	553,1	-6,8%
	5547	502,84	488,52	-2,8%	593,13	567,97	-4,2%
	4291	509,89	492,42	-3,4%	601,45	572,84	-4,8%
	5701	502,15	487,05	-3,0%	592,32	566,21	-4,4%
	5772	501,68	491,25	-2,1%	591,77	571,24	-3,5%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 370 nmol/mol et l'ATD 350 du Clarus 600	5685	500	532,85	6,6%	592,5	613,18	3,5%
	5686	500	528,46	5,7%	592,5	608,54	2,7%
	5548	500	529,19	5,8%	592,5	589,21	-0,6%
	5681	500	529,34	5,9%	592,5	609,44	2,9%
	5712	500	524,62	4,9%	592,5	602,71	1,7%

Type de tube	Tube ID	Ethylbenzène			m-xylène		
		Masse LNE (ng)	Analyse NPL (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse NPL (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de benzène à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	4294	-	-	-	-	-	-
	4298	-	-	-	-	-	-
	5698	-	-	-	-	-	-
	5774	-	-	-	-	-	-
	5546	-	-	-	-	-	-
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence d'o-xylène à 2 µmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5770	-	-	-	-	-	-
	4290	-	-	-	-	-	-
	4296	-	-	-	-	-	-
	5694	-	-	-	-	-	-
	5708	-	-	-	-	-	-
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX (sans p-xylène) à 370 nmol/mol (LNE) et un débitmètre Molbloc	4297	585,07	544,41	-6,9%	667,2	624,99	-6,3%
	5700	585,58	531,42	-9,2%	667,78	610,68	-8,6%
	4295	584,91	539	-7,8%	667,02	618,51	-7,3%
	4293	585,15	528,03	-9,8%	667,3	606,86	-9,1%
	5687	585,36	534,72	-8,7%	667,53	614,17	-8,0%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 2 µmol/mol du NPL et un débitmètre Molbloc	5773	676,62	616,77	-8,8%	680,03	613,45	-9,8%
	5547	676,59	645,23	-4,6%	680,01	649,15	-4,5%
	4291	686,08	650,8	-5,1%	689,54	652,44	-5,4%
	5701	675,67	645,54	-4,5%	679,08	649,45	-4,4%
	5772	675,03	651,57	-3,5%	678,44	654,7	-3,5%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 370 nmol/mol et l'ATD 350 du Clarus 600	5685	584,8	554,37	-5,2%	666,9	623,55	-6,5%
	5686	584,8	561,57	-4,0%	666,9	638,3	-4,3%
	5548	584,8	497,76	-14,9%	666,9	573,1	-14,1%
	5681	584,8	548,42	-6,2%	666,9	619,86	-7,1%
	5712	584,8	549,45	-6,0%	666,9	632,74	-5,1%



Type de tube	Tube ID	o-xylène		
		Masse LNE (ng)	Analyse NPL (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de benzène à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	4294	-	-	-
	4298	-	-	-
	5698	-	-	-
	5774	-	-	-
	5546	-	-	-
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence d'o-xylène à 2 µmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5770	665,23	594,4	-10,6%
	4290	664,49	597,97	-10,0%
	4296	663,58	612,57	-7,7%
	5694	663,08	618,52	-6,7%
	5708	664,82	618,05	-7,0%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX (sans p-xylène) à 370 nmol/mol (LNE) et un débitmètre Molbloc	4297	665,2	624,18	-6,2%
	5700	665,79	609,16	-8,5%
	4295	665,02	617,38	-7,2%
	4293	665,3	605,15	-9,0%
	5687	665,54	613,17	-7,9%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 2 µmol/mol du NPL et un débitmètre Molbloc	5773	680,03	603,33	-11,3%
	5547	680,01	637,23	-6,3%
	4291	689,54	640,57	-7,1%
	5701	679,08	637,75	-6,1%
	5772	678,44	643,62	-5,1%
Tubes chargés avec un mélange gazeux de référence de BTEX à 370 nmol/mol et l'ATD 350 du Clarus 600	5685	664,9	619,96	-6,8%
	5686	664,9	636,59	-4,3%
	5548	664,9	565,77	-14,9%
	5681	664,9	615,71	-7,4%
	5712	664,9	640,83	-3,6%

12.3 ANNEXE 3 : RESULTATS DE L'INERIS POUR LES DIFFERENTS TUBES CHARGES PAR LE LNE ET PAR LE NPL

Type de tube	Tube ID	Benzène			Toluène		
		Masse LNE (ng)	Analyse INERIS (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse INERIS (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange de benzène à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5545	499,5	513,5	2,8%	-	-	-
	5718	499,6	501,3	0,3%	-	-	-
	5544	500,2	514,8	2,9%	-	-	-
Tubes chargés par le NPL	5682	391,9	436,1	11,3%	467,2	503,2	7,7%
	5697	392,5	432,7	10,2%	467,9	506,3	8,2%
	5692	392,1	438,6	11,9%	467,4	511,4	9,4%
Tubes chargés avec un mélange de BTEX (pas de p-xylène) à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5713	500,4	506,1	1,1%	593,0	578	-2,5%
	5769	501,6	510,9	1,9%	594,3	581,5	-2,2%
	5709	500,5	508,1	1,5%	593,0	576	-2,9%
Tubes chargés avec un mélange de BTEX à 2 µmol/mol du NPL et un débitmètre Molbloc	5680	501,5	521,2	3,9%	591,5	594	0,4%
	5693	502,4	514,2	2,4%	592,6	587,6	-0,8%
	4292	502,1	515	2,6%	592,3	589,8	-0,4%
Tubes chargés avec un mélange de BTEX à 370 nmol/mol du LNE et l'ATD 350	5768	500,0	552,5	10,5%	592,5	625,4	5,6%
	5714	500,0	550,3	10,1%	592,5	621,4	4,9%
	5710	500,0	554,7	10,9%	592,5	627,4	5,9%

Type de tube	Tube ID	Ethylbenzène			m-xylène			o-xylène		
		Masse LNE (ng)	Analyse INERIS (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse INERIS (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse INERIS (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange de benzène à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc		-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5545	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5718	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	5544	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tubes chargés par le NPL	5682	543,2	590,4	8,7%	543,2	553,45	1,9%	540,4	600,6	11,1%
	5697	544	593,2	9,0%	544	562,25	3,4%	541,2	602,6	11,3%
	5692	543,4	593,1	9,1%	543,4	560,15	3,1%	540,6	602,7	11,5%
Tubes chargés avec un mélange de BTEX (pas de p-xylène) à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc										
	5713	585,3	565,9	-3,3%	669,0	627,8	-6,2%	665,5	662,2	-0,5%
	5769	586,6	569,8	-2,9%	667,4	631	-5,5%	667,0	670,7	0,6%
5709	585,4	570,3	-2,6%	667,5	631	-5,5%	665,6	665,5	0,0%	
Tubes chargés avec un mélange de BTEX à 2 µmol/mol du NPL et un débitmètre Molbloc										
	5680	674,7	689,8	2,2%	678,1	656,15	-3,2%	678,1	700,7	3,3%
	5693	676,0	681,4	0,8%	679,4	646,55	-4,8%	679,4	693,3	2,0%
4292	675,6	683,2	1,1%	679,1	650,9	-4,1%	679,1	696,3	2,5%	
Tubes chargés avec un mélange de BTEX à 370 nmol/mol du LNE et l'ATD 350										
	5768	584,8	590,4	1,0%	666,9	638,7	-4,2%	664,9	637,2	-4,2%
	5714	584,8	583,13	-0,3%	666,9	635,4	-4,7%	664,9	630,1	-5,2%
5710	584,8	595,5	1,8%	666,9	650,2	-2,5%	664,9	652,3	-1,9%	

12.4 ANNEXE 4 : RESULTATS DU GIE-LIC POUR LES DIFFERENTS TUBES CHARGES PAR LE LNE ET PAR LE NPL

Type de tube	Tube ID	Benzène			Toluène		
		Masse LNE (ng)	Analyse GIE-LIC (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse GIE-LIC (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange gazeux de BTEX (pas de p-xylène) à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5541	500,6	509	1,7%	593,1	604	1,8%
	5549	500,4	499	0,3%	592,9	593	0,0%
	5683	500,7	503	0,5%	593,3	599	1,0%
	5707	500,3	500	0,1%	592,9	594	0,2%
	5775	500,9	505	0,8%	593,5	596	0,4%
Tubes chargés par le NPL	5689	391,2	428	9,4%	466,4	507	8,7%
	5684	394,9	428	8,4%	470,7	512	8,8%
	5696	391,4	425	8,6%	466,7	516	10,6%

Type de tube	Tube ID	Ethylbenzène			m-xylène		
		Masse LNE (ng)	Analyse GIE-LIC (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse GIE-LIC (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange gazeux de BTEX (pas de p-xylène) à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5541	585,5	607	3,7%	667,7	681	2,0%
	5549	585,3	588	0,5%	667,4	662	-0,8%
	5683	585,6	591	0,9%	667,9	669	0,2%
	5707	585,2	595	1,7%	667,4	672	0,7%
	5775	585,8	595	1,6%	668,1	673	0,7%
Tubes chargés par le NPL	5689	542,2	603	11,2%	542,2	601	10,8%
	5684	547,3	616	12,6%	547,3	608	11,1%
	5696	542,3	613	13,0%	542,6	600	10,6%

Type de tube	Tube ID	p-xylène			o-xylène		
		Masse LNE (ng)	Analyse GIE-LIC (ng)	Ecart	Masse LNE (ng)	Analyse GIE-LIC (ng)	Ecart
Tubes chargés avec un mélange gazeux de BTEX (pas de p-xylène) à 370 nmol/mol du LNE et un débitmètre Molbloc	5541	-	-	-	665,7	699	5,0%
	5549	-	-	-	665,4	676	1,6%
	5683	-	-	-	665,9	683	2,6%
	5707	-	-	-	665,4	684	2,8%
	5775	-	-	-	666,1	686	3,0%
Tubes chargés par le NPL	5689	538,8	601	11,5%	539,4	597	10,7%
	5684	543,8	608	11,8%	544,5	615	12,9%
	5696	539,1	600	11,3%	539,8	610	13,0%

