



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Mesure du benzène 3/3 : Test d'évaluation des analyseurs automatiques de BTEX

Nadine LOCOGE,
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS



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 la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durables 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.

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

MESURE DU DU BENZENE

**3/3 : Evaluation des analyseurs
automatiques de BTEX**

Convention : 000653

**Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
Novembre 2007**

S O M M A I R E

RESUME	1
1 - INTRODUCTION.....	3
2 – PRESENTATION DES DIFFRENTS ANALYSEURS AUTOMATIQUES TESTES.....	3
2.1 – l’analyseur automatique de COV Perkin Elmer	3
2.2 – L’analyseur automatique BTEX Chromatotec/FID.....	4
2.3 – Les analyseurs automatiques BTEX VOC 71M Environnement SA (version FID et version PID)	5
2.4 – L’analyseur automatique BTEX GC 955 Synspech	5
3 – RECEPTION TECHNIQUE DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES EN LABORATOIRE	6
3.1 – Etude de la linéarité	6
3.1.1 – la norme 14 662-3 et le déroulement des essais.....	6
3.1.2 – Les résultats obtenus avec l’analyseur Perkin Elmer.....	7
3.1.3 – Les résultats obtenus avec l’analyseur Chromatotec.....	9
3.1.4 – Les résultats obtenus avec l’analyseur VOC71M/FID Environnement SA.....	11
3.1.5 – Les résultats obtenus avec l’analyseur VOC71M/PID Environnement SA.....	13
3.1.6 – Les résultats obtenus avec l’analyseur GC 955 Synspech/PID.....	15
3.2 – Etude de l’effet mémoire.....	18
3.2.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais.....	18
3.3 – Evaluation de la répétabilité.....	20
3.3.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais.....	20
3.3.2 – Répétabilité à la valeur limite	20
3.3.3 – Répétabilité à 0,5µg/m ³	21
3.4 – Etude de l’interférence de COV.....	21
3.4.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais.....	21
3.4.2 – Etude qualitative de l’interférence due aux composés organiques.....	22
3.4.2.1 – Les résultats obtenus avec l’analyseur Perkin Elmer.....	22
3.4.2.2 – Les résultats obtenus avec l’analyseur Chromatotec.....	23
3.4.2.3 – Les résultats obtenus avec l’analyseur VOC 71M/FID Environnement SA	23
3.4.2.4 – Les résultats obtenus avec l’analyseur VOC 71M/PID Environnement SA	24
3.4.2.5 – Les résultats obtenus avec l’analyseur GC 955 Synspech/PID.....	26
3.4.3 – Etude quantitative de l’interférence due aux composés organiques	27
3.5 – Limites de détection.....	28
3.5.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais.....	28

4 – MESURE EN PARALLELE DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES SUR SITE	29
4.1 – Dérive à long terme au point d'échelle.....	30
4.1.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais.....	30
4.1.2 – Dérive à long terme des analyseurs automatiques	31
4.2 – Evolution temporelle des concentrations	33
4.3 – Corrélations entre les analyseurs.....	34
4.4 – Analyses complémentaires	39
4.5 – Résultats concernant les autres composés	40
5 – CONCLUSION	45
ANNEXE 1 : Document de référence de l'étude.....	49
ANNEXE 2 : Commentaires de la Société NEREIDES/SYNSPECH concernant les tests d'évaluation menés par le LCSQA.....	52

RESUME

de l'Etude suivie par Nadine LOCOGE Tel : 03 27 71 26 19

Ce rapport présente l'évaluation des performances analytiques de quatre analyseurs automatiques de BTEX en place en 2007 dans les différentes AASQA (VOC 71M Environnement SA/FID, VOC 71M Environnement SA/PID, GC 955 Synspech/PID, Chromatotec/FID), auxquels a été ajouté un analyseur Perkin Elmer, plus lourd d'utilisation mais permettant la mesure d'une gamme plus large de COV (typiquement les 31 COV de la liste des précurseurs d'ozone spécifiés dans l'annexe VI de la directive 2003/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant).

Dans un premier temps, cette évaluation a porté sur un certain nombre de performances de ces analyseurs et l'examen des résultats obtenus pour évaluer la conformité par rapport aux exigences minimales de la norme 14 662-3. Les résultats obtenus ont mis en évidence des résultats sensiblement différents selon les analyseurs et les paramètres testés.

Pour ce qui est de la linéarité, trois des quatre analyseurs automatiques de BTEX testés (Chromatotec, VOC 71M Evt SA FID, VOC 71M Evt SA PID) satisfont globalement au critère de performance de la norme (résidu relatif de la fonction de régression linéaire devant être inférieur à 5% pour les points de concentration de 5, 15, 25, 35, 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou dépassent très légèrement ce critère (5,2% pour l'analyseur Chromatotec pour le point de concentration à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour l'analyseur GC 955 Synspech, il a été mis en évidence un écart à la linéarité sensible avec des résidus qui atteignent 10% pour le point de concentration à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cet écart à la linéarité permet d'expliquer, en ce qui concerne l'analyseur Synspech, résultats obtenus lors de la mise en parallèle des analyseurs sur site et met en évidence la nécessité soit de réaliser une auto-linéarisation de l'analyseur lors de son étalonnage sur site ou d'utiliser un mélange étalon possédant une concentration en benzène proche des teneurs mesurées sur site. Il apparaît néanmoins que la mesure des concentrations inférieures au point d'échelle seront sous-évaluées alors que les concentrations supérieures au point d'échelle seront surévaluées.

Pour ce qui est de l'effet mémoire, les analyseurs Chromatotec et Synspech mesurent, lors de la seconde analyse de l'air zéro qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène, des concentrations en benzène inférieures à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et satisfont donc aux exigences imposées par la norme. Par contre, pour les analyseurs VOC 71M Evt SA FID et PID, les teneurs mesurées en benzène lors de la seconde analyse de l'air zéro, qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène, sont respectivement de 1,02 et 0,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ne satisfont donc pas aux exigences imposées par la norme.

Pour ce qui est de la répétabilité, l'ensemble des analyseurs présentent une répétabilité à la valeur limitée inférieure à 5% et une répétabilité à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ inférieure à 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et satisfont aux exigences imposées par la norme.

Concernant la sensibilité des analyseurs à l'interférence des COV, l'analyseur Chromatotec n'est pas sensible aux COV testés en accord avec le fait qu'aucun COV ne présente de coélution avec le benzène. Pour l'analyseur Evt SA, la variation de la réponse est de l'ordre de 100% pour l'analyseur équipé d'un détecteur FID et reste limitée à environ 10% pour l'analyseur équipé d'un détecteur PID. Pour l'analyseur Synspech, la réponse est très nettement sous-évaluée lors de l'ajout du mélange des composés organiques interférents, sous-évaluation de l'ordre de 40%.

En termes de limite de détection, pour l'ensemble des analyseurs automatiques de BTEX testés, les limites de détection sont inférieures à 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans un second temps, l'ensemble des analyseurs ont été placés sur un même site d'étude avec pour objectif de comparer les comportements et résultats des analyseurs testés dans les conditions réelles d'utilisation d'une AASQA. Il est apparu judicieux que ce site d'étude soit un site sur lequel les teneurs en benzène sont supérieures au seuil supérieur d'évaluation c'est à dire un site sur lequel la méthode de surveillance du benzène qu'exige la directive est bien la méthode active. Le choix s'est donc porté sur un site de proximité trafic.

En termes dérive à long terme, pour l'ensemble des analyseurs équipés d'un détecteur FID, à savoir les analyseurs de BTEX Chromatotec et VOC 71M Evt SA/FID, il est possible de constater une réponse très stable de la réponse des analyseurs. A l'opposé, pour les deux analyseurs équipés de détecteurs PID, à savoir les analyseurs VOC 71M Evt SA/PID et GC 955 Synspech, une dérive à long terme sensible est observable sous la forme de la diminution des aires des pics enregistrées pour le mélange gazeux étalon. Cette dérive de la réponse du détecteur PID reste, tout au long de la période de suivi, inférieure au critère de performance de 10% pour l'analyseur VOC 71M Evt SA/PID ; elle est beaucoup plus variable selon la période choisie pour l'analyseur Synspech et peut parfois dépasser le critère de performance de 10%.

Pour ce qui est de l'évolution temporelle des concentrations, une dynamique temporelle homogène de l'ensemble des analyseurs est observable avec globalement deux pointes de concentrations quotidiennes correspondant aux deux périodes de pointe journalière de la circulation automobile avec cependant des différences très sensibles des niveaux de benzène mesurés.

Afin d'étudier les corrélations entre les différents analyseurs, en particulier pour le benzène, l'analyseur Perkin Elmer a été pris comme référence et les teneurs des autres analyseurs ont donc été tracées en fonction des teneurs mesurées par l'analyseur Perkin Elmer. Il est apparu que les corrélations sont relativement bonnes avec des coefficients variant 0,87 et 0,90. Cependant les pentes des courbes obtenues mettent en évidence :

- une bonne cohérence entre les teneurs en benzène mesurées par les analyseurs Perkin Elmer et Chromatotec
- la nette sous-évaluation des teneurs mesurées par l'analyseur Synspech pouvant s'expliquer par l'écart à la linéarité observé pour cet analyseur
- la très sensible surévaluation des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/FID Ent SA (un facteur supérieur à 2 est obtenu) pouvant s'expliquer par la sensibilité de l'analyseur à l'interférence des COV
- une surévaluation de l'ordre de 25% des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/PID Evt SA par rapport à l'analyseur Perkin Elmer.

Des analyses complémentaires ont permis d'expliquer l'origine de la surévaluation des teneurs en benzène mesurées avec l'analyseur VOC 71M/FID Evt SA (coélution du benzène avec le 3-éthylpentane et l'isooctane) et ont permis de mettre en évidence que le fait d'utiliser la procédure d' « auto-linéarisation » de l'analyseur Synspech permettait de constater une nette amélioration des résultats avec une pente de régression à 0,73 (à la place de 0,57 obtenue sans « auto-linéarisation ») mais il persiste une sous-évaluation des teneurs l'ordre de 25% si on considère l'analyseur Perkin Elmer comme référence.

Ce rapport a été communiqué à l'ensemble des constructeurs. La société Nereïdes/Synspech a formulé quelques remarques qui sont intégrées à ce rapport en annexe 2.

1 - INTRODUCTION

L'objectif global de cette étude est de poursuivre les différentes actions engagées concernant la mesure du benzène dans les AASQA en particulier afin de réaliser une mesure du benzène permettant de répondre aux exigences de la directive. Par conséquent, les principales actions pour 2007 sont les suivantes :

- Evaluer les performances de méthodes d'échantillonnages actif et passif (essais en chambre d'exposition et sur sites)
- Evaluer les performances de terrain des analyseurs automatiques selon la norme CEN 14 662-3
- Harmoniser les pratiques en matière de mesure du benzène en France.

Compte tenu de la diversité des actions menées pour mener à bien cette étude, il a été jugé préférable de scinder les rapports selon les thèmes abordés. Ce rapport est dédié au deuxième point de cette étude à savoir l'évaluation des performances des analyseurs automatiques de BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes).

Il s'agit donc d'évaluer les performances analytiques de quatre analyseurs automatiques de BTEX aujourd'hui en place dans les différentes AASQA (VOC 71M Environnement SA/FID, VOC 71M Environnement SA/PID, GC 955 Synspech/PID, Chromatotec/FID), auxquels a été ajouté un analyseur Perkin Elmer, plus lourd d'utilisation mais permettant la mesure d'une gamme plus larges de COV (typiquement les 31 COV de la liste des précurseurs d'ozone spécifiés dans l'annexe VI de la directive 2003/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant).

Cette évaluation s'est déroulée en deux étapes :

- dans un premier temps, évaluation d'un certain nombre de performances de ces analyseurs, examen des résultats obtenus pour évaluer la conformité par rapport aux exigences minimales de la norme 14 662-3 (linéarité, effet mémoire, répétabilité, dérive à court terme, dérive sur 7 et 14 jours...)
- dans un second temps, l'ensemble de ces analyseurs ont été placés sur un même site d'étude et il est apparu judicieux que ce site d'étude soit un site sur lequel les teneurs en benzène sont supérieures au seuil supérieur d'évaluation c'est à dire un site sur lequel la méthode de surveillance du benzène qu'exige la directive est bien la méthode active. Le choix s'est donc porté sur un site de proximité trafic.

2 – PRESENTATION DES DIFFRENTS ANALYSEURS AUTOMATIQUES TESTES

2.1 – l'analyseur automatique de COV Perkin Elmer

Il s'agit d'un analyseur automatique constitué de deux modules :

- Une unité de préconcentration/thermodésorption/injection qui permet le prélèvement automatique d'un volume d'air donné (600mL dans les essais qui ont été conduits), la préconcentration des COV sur un tube contenant un ou plusieurs adsorbants selon les COV visés (Carbopack B dans le cadre de cette étude), la thermodésorption à une température optimisée en fonction de la gamme des COV (300°C lors des essais) et l'injection dans un dispositif chromatographique indépendant.
- Une unité de séparation/détection qui permet la séparation des COV visés et qui peut être équipée de deux colonnes si une large gamme de COV sont quantifiés. Dans notre cas, une seule colonne était installée dans le chromatographe en phase gazeuse (colonne CP Sil 5 CB) reliée à un détecteur à ionisation de flamme.

L'échantillon d'air est aspiré à l'aide d'une pompe externe à l'analyseur à un débit constant de 20mL/min. Ce débit est régulé à l'aide d'un régulateur de débit massique. Le pas de mesure est horaire et la durée d'échantillonnage de l'air est de 30 minutes.

Les gaz nécessaires au fonctionnement de cet analyseur sont l'hélium (gaz vecteur pour assurer l'élution des COV dans la colonne chromatographique), l'hydrogène et l'air pour assurer la détection des composés.

Cet analyseur est associé à un PC qui permet d'une part la programmation des différents paramètres de fonctionnement de l'analyseur et d'autre part la récupération et l'archivage des résultats.

2.2 – L'analyseur automatique BTEX Chromatotec/FID

Il s'agit d'un analyseur automatique compact assurant la préconcentration, la thermodésorption et l'analyse des BTEX d'un échantillon d'air.

Il est constitué d'un piège rempli d'un adsorbant (Carbotrap) adapté à la mesure de BTEX qui assure la préconcentration des composés à température ambiante. Ce piège est ensuite chauffé à 380°C et les COV sont injectés directement dans la colonne chromatographique. Il s'agit d'une colonne apolaire de 30m et 0,28mm de diamètre qui assure l'élution de l'ensemble des composés en moins de 15 minutes.

L'échantillonnage de l'air à un débit d'environ 50mL/min est assuré par une pompe externe à l'analyseur et la régulation du débit est assurée par un orifice critique. Le pas de mesure est quart-horaire et la durée d'échantillonnage est de 12 minutes chaque quart d'heure.

Les gaz nécessaires au fonctionnement de cet analyseur sont l'hydrogène (gaz vecteur pour assurer l'élution des COV dans la colonne chromatographique et également d'alimentation du FID), l'air pour assurer l'alimentation du détecteur à ionisation de flamme.

Cet analyseur est associé à un PC qui permet d'une part la programmation des différents paramètres de fonctionnement de l'analyseur et d'autre part la récupération et l'archivage des résultats.

2.3 – Les analyseurs automatiques BTEX VOC 71M Environnement SA (version FID et version PID)

Il s'agit d'un analyseur automatique compact assurant la préconcentration, la thermodésorption et l'analyse des BTEX d'un échantillon d'air. Cet analyseur est disponible sous deux versions : une version équipée du détecteur à ionisation de flamme (FID) et une autre version équipée du détecteur à photoionisation (PID).

Il est constitué de deux pièges remplis d'un adsorbant adapté à la mesure de BTEX qui assure la préconcentration des composés à température ambiante. Ce piège est ensuite chauffé à 320°C, les composés sont thermodésorbés et transférés dans le piège de focalisation. Ce dernier est ensuite chauffé à 320°C de manière à permettre l'injection des BTEX dans la colonne chromatographique. La présence de deux pièges dans l'analyseur permet de placer un piège en échantillonnage pendant que l'autre est en étape de thermodésorption. Ainsi l'analyseur échantillonne en permanence l'air ambiant ce qui permet une couverture temporelle d'échantillonnage de 100%. La colonne chromatographique est une colonne EPA 624 de 10m et 0,32mm de diamètre (épaisseur de film de 1,4µm) qui assure l'élution de l'ensemble des composés en moins de 15 minutes.

L'échantillonnage de l'air à un débit de 70mL/min est assuré par une pompe externe à l'analyseur et la régulation du débit est assuré par un orifice critique. Le pas de mesure est quart-horaire et la durée d'échantillonnage est de 15 minutes chaque quart d'heure.

Les gaz nécessaires au fonctionnement de cet analyseur sont :

- Pour la version PID, l'azote en tant que gaz vecteur pour assurer l'élution des COV dans la colonne chromatographique et également d'alimentation complémentaire au niveau du détecteur PID
- Pour la version FID, l'air et l'hydrogène pour assurer l'alimentation du détecteur à ionisation de flamme. A noter que l'hydrogène joue également le rôle de gaz vecteur pour assurer l'élution des composés dans la colonne chromatographique

Cet analyseur est associé à un PC intégré qui assure uniquement la récupération et l'archivage des résultats.

2.4 – L'analyseur automatique BTEX GC 955 Synspech

Il s'agit d'un analyseur automatique compact assurant la préconcentration, la thermodésorption et l'analyse des BTEX d'un échantillon d'air équipé d'un détecteur à photoionisation (PID) pour l'ensemble des analyseurs actuellement en place en France.

Il est constitué d'un piège rempli d'un adsorbant adapté à la mesure de BTEX (Tenax) qui assure la préconcentration des composés à température ambiante. Ce piège est ensuite chauffé à 180°C, les BTEX sont injectés dans une précolonne (son rôle étant de retenir les composés les plus lourds, elle est ensuite rétrobalayée) puis dans la colonne analytique de type AT5. La colonne chromatographique est une colonne de 15m de longueur et 0,32mm de diamètre qui assure l'élution de l'ensemble des composés en moins de 15 minutes.

L'échantillonnage de l'air est assuré à l'aide d'une seringue d'échantillonnage calibrée qui permet le prélèvement de l'air par aspiration d'un volume fixe de gaz. Le volume de cette seringue étant faible (18,5mL), plusieurs aspirations (de manière générale 5) sont réalisées successivement ce qui permet d'atteindre un volume échantillonné de 92,5mL. Ce dispositif d'échantillonnage a pour conséquence une aspiration à un débit discontinu pendant une durée totale de l'ordre de 12 à 13 minutes. Le pas de mesure est quart-horaire.

Le gaz nécessaire au fonctionnement de cet analyseur est l'azote en tant que gaz vecteur pour assurer l'élution des COV dans la colonne chromatographique.

Cet analyseur est associé à un PC qui permet d'une part la programmation des différents paramètres de fonctionnement de l'analyseur et d'autre part la récupération et l'archivage des résultats.

3 – RECEPTION TECHNIQUE DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES EN LABORATOIRE

Les essais qui ont été menés en laboratoire sont destinés à déterminer les caractéristiques de performances présentées dans le tableau 2 de la norme 14 662-3 conformément (dans la mesure du réalisable compte tenu des installations disponibles à l'EMD) aux modes opératoires décrits dans le paragraphe 8.5 de la norme 14 662-3.

Ainsi les paramètres suivants ont été renseignés : écart de linéarité, dérive à court terme, répétabilité à deux niveaux de concentration, influence de l'interférence due à la somme des composés organiques interférents potentiels à la valeur du point d'échelle. Néanmoins compte tenu des infrastructures disponibles à l'Ecole des Mines de Douai, la totalité des essais décrits dans la norme 14 662-3 n'ont pas pu être réalisés en particulier l'influence due à l'humidité relative, l'influence de la température environnante à la valeur du point d'échelle, l'influence de la pression ambiante à la valeur du point d'échelle, l'influence de la tension à la valeur du point d'échelle,

3.1 – Etude de la linéarité

3.1.1 – la norme 14 662-3 et le déroulement des essais

La norme 14 662-3 spécifie qu'il s'agit de « *déterminer une fonction de régression linéaire à partir des réponses de l'analyseur et des niveaux de concentration appliqués correspondants. Le résidu à chaque niveau de concentration*

est égal à la différence entre la réponse moyenne mesurée, exprimée à titre de concentration, et la concentration indiquée par la fonction de régression linéaire. ».

La norme indique également : « la linéarité de l'analyseur doit être évaluée dans la plage comprise entre 0% et 90% de la limite maximale de l'étendue de mesure certifiée, en utilisant au moins six concentrations (incluant le point zéro). Les concentrations suivantes doivent être utilisées : 0 (inférieure à la limite de détection) ; $5\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10\%$; $15\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10\%$; $25\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10\%$; $35\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10\%$; $45\mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 10\%$. Evaluer la fonction d'étalonnage de l'analyseur à partir de l'essai de linéarité. Pour chaque concentration (concentration zéro incluse), au moins 6 mesurages indépendants doivent être effectués. Le premier mesurage de chaque niveau de concentration doit être exclu de l'analyse des données.

L'incertitude des rapports de dilution menant aux concentrations appliquées doit être inférieure à $\pm 1\%$.

Le calcul de la fonction de régression linéaire et des résidus doit être effectué conformément à l'annexe A.

Le plus grand résidu relatif de la fonction de régression linéaire doit satisfaire au critère de performance indiqué dans le tableau 2, à savoir $< 5\%$.

Si l'un ou plusieurs des résidus relatifs ne satisfait pas au critère ci-avant, alors l'essai de linéarité n'est pas concluant pour l'analyseur.

La plus grande valeur de $(d_r)_c$ est notée X_{fit} et doit être incluse dans le calcul de l'incertitude ».

Les tests ont été conduits à partir de deux mélanges gazeux différents : l'un à une concentration faible avec une valeur nominale en benzène de 5,298ppb et l'autre à une concentration forte avec une valeur nominale en benzène de 10 130ppb. Les dilutions (pour lesquelles il a été vérifié que les rapports de dilution ont une incertitude inférieure à 1%) ont permis de générer les 6 niveaux de concentrations spécifiés ci-dessus. A noter que lors de l'exercice d'intercomparaison qui a eu été organisé par ERLAP (European Reference Laboratory of Air Pollution) à Ispra du 10 au 14 octobre 2005, le test de linéarité avait été conduit du point zéro jusqu'à une concentration d'environ $30\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec 5 points de concentration en BTEX. Ce choix avait été fait compte tenu de l'étendue très importante de la gamme de linéarité spécifié dans la norme 14-662-1 et notamment de la teneur la plus haute : $45\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des analyseurs testés sont présentés ci-après.

3.1.2 – Les résultats obtenus avec l'analyseur Perkin Elmer

La figure 3.1 présente les résultats obtenus pour le benzène avec l'analyseur Perkin Elmer.

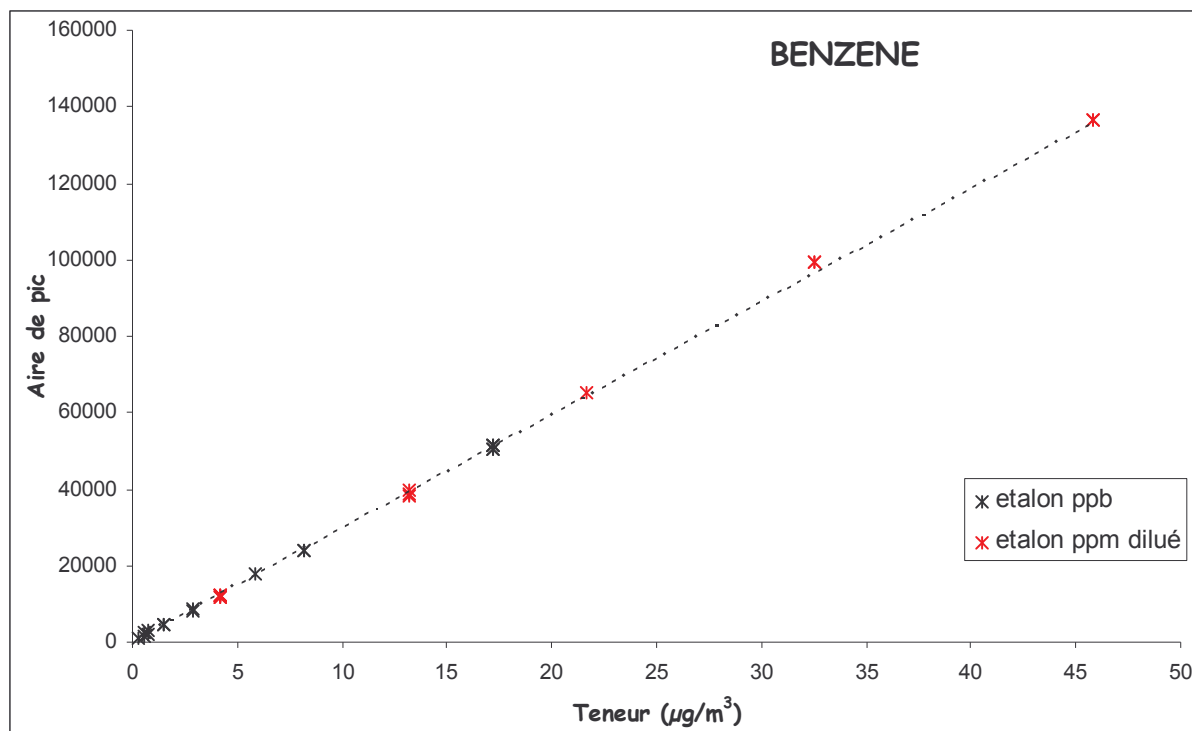


Figure 3.1 : réponse de l'analyseur Perkin Elmer en fonction de la teneur en benzène

L'exploitation des résultats, réalisée conformément à la norme 14 662-3, est présentée dans le tableau 3.1.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
45,86	45,61	0,54
32,52	33,16	2,0
21,63	21,73	0,46
13,21	12,96	1,9
5,82	5,98	2,7
1,52	1,63	7,6
0,52	0,73	41

Tableau 3.1: écarts de linéarité de l'analyseur Perkin Elmer en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3)

Il apparaît donc que pour les deux niveaux de concentrations les plus faibles testés, $1,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, les résidus relatifs de la fonction de régression linéaire sont respectivement de 7,6 et 41%. Ils sont donc supérieurs à 5% et ne satisfont pas au critère de performance de 5% exigé par la norme 14 662-3. Néanmoins, si on se réfère aux cinq niveaux de concentrations cités dans la norme

14 662-3, à savoir 45, 35, 25, 15 et $5\mu\text{g}/\text{m}^3$; pour ces cinq niveaux, les écarts de linéarité sont inférieurs au critère de 5% et par conséquent respectent le critère de performance minimal.

Compte tenu du fait que ces résultats ont été obtenus à partir de la mise en œuvre de deux mélanges gazeux différents, il a été jugé judicieux de conduire une seconde exploitation des résultats en ne conservant que les points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration. Les résultats obtenus en réexploitant les données en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration (concentration maximale = $17,22\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont présentés dans le tableau 3.2.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
17,22	17,23	0,05
8,22	8,13	1,0
5,82	5,96	2,4
2,86	2,75	3,7
1,52	1,54	1,5
0,79	0,79	1,1
0,52	0,62	20,0

Tableau 3.2: écarts de linéarité de l'analyseur Perkin Elmer en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3 en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basses concentration)

Il apparaît que le résidu relatif de la fonction de régression linéaire est supérieur à 5% uniquement pour le niveau de concentration le plus faible testé ($0,52\mu\text{g}/\text{m}^3$) et il atteint 20,0%. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que la norme demande que le calcul de la fonction de régression linéaire soit réalisé à partir d'une équation de la forme : $y = ax + b$ et par conséquent pour les points de concentrations les plus faibles, l'ordonnée à l'origine de cette équation peut prendre une grande importance et entraîner un résidu relatif par rapport à la fonction de régression linéaire relativement important.

3.1.3 – Les résultats obtenus avec l'analyseur Chromatotec

La figure 3.2 présente les résultats obtenus pour le benzène avec l'analyseur Chromatotec.

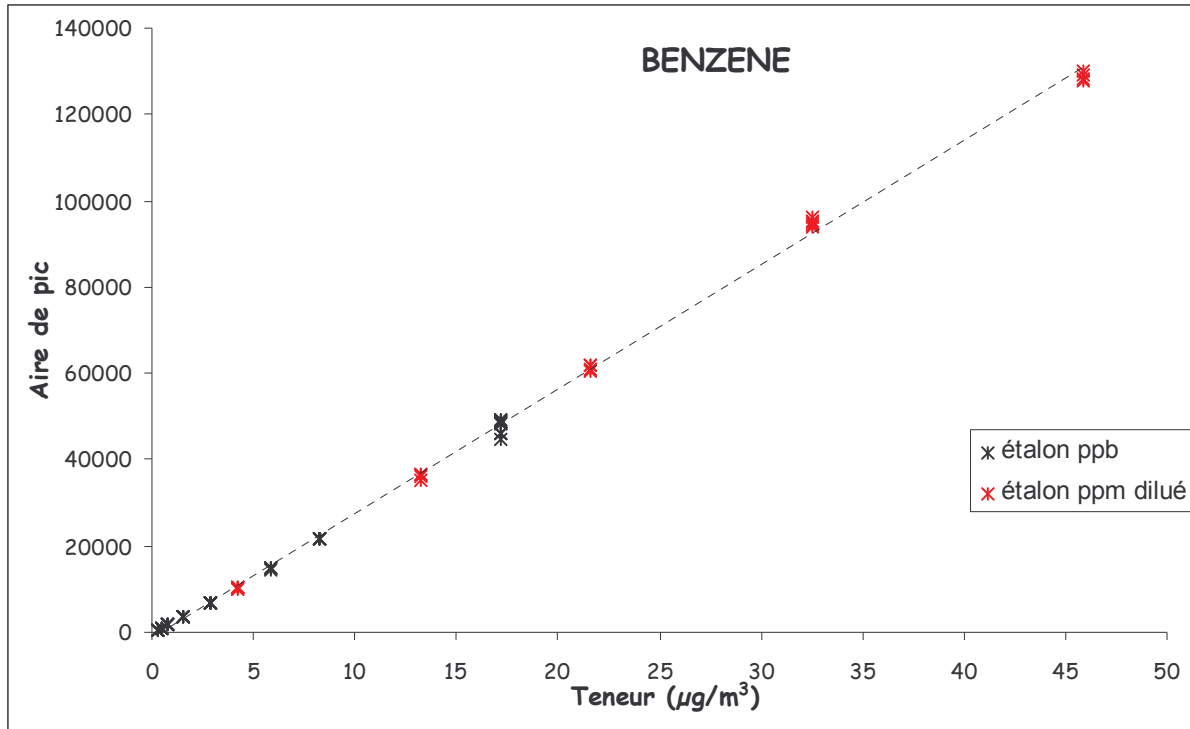


Figure 3.2 : réponse de l'analyseur Chromatotec en fonction de la teneur en benzène

L'exploitation des résultats, réalisée conformément à la norme 14 662-3, est présentée dans le tableau 3.3.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
45,86	45,31	1,2
32,52	33,50	3,0
21,63	21,77	0,67
13,21	12,95	2,0
5,82	5,52	5,2
1,52	1,60	5,8
0,52	0,69	33

Tableau 3.3 : écarts de linéarité de l'analyseur Chromatotec en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3)

Il apparaît donc que pour les trois niveaux de concentrations les plus faibles testés ($5,82\mu\text{g}/\text{m}^3$, $1,52\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,52\mu\text{g}/\text{m}^3$), les résidus relatifs de la fonction de régression linéaire sont respectivement de 5,2 ; 5,8 et 33%. Ils sont donc supérieurs à 5% et ne satisfont pas au critère de performance de 5% exigé par la norme 14 662-3. Néanmoins, si on se réfère aux cinq niveaux de concentrations cités dans la norme 14 662-3, à savoir 45, 35, 25, 15 et $5\mu\text{g}/\text{m}^3$; uniquement pour le niveau le

plus faible de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$, l'écart de linéarité reste très légèrement supérieur au critère d'exigence de 5%.

Comme précédemment, une seconde exploitation des résultats a été conduite en ne conservant que les points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration. Les résultats obtenus en réexploitant les données en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration (concentration maximale = $17,22\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont présentés dans le tableau 3.4.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
17,22	17,10	2,8%
8,22	8,01	2,5%
5,82	5,55	4,8%
2,86	2,71	5,3%
1,52	1,54	1,2%
0,79	0,87	10,3%
0,52	0,59	14,8%

Tableau 3.4: écarts de linéarité de l'analyseur Chromatotec en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3 en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basses concentration)

Il apparaît que le résidu relatif de la fonction de régression linéaire est supérieur à 5% pour trois points de concentration :

- $2,86\mu\text{g}/\text{m}^3$ où l'écart est très légèrement supérieur à 5% avec 5,4%
- les deux points de concentration les plus faibles à 0,79 et $0,52\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour lesquels les écarts sont respectivement de 10,3% et 14,8%.

Pour les deux niveaux les plus faibles, les résultats peuvent s'expliquer, comme précédemment, par le fait que la norme demande que le calcul de la fonction de régression linéaire soit réalisé à partir d'une équation de la forme : $y = ax + b$ et par conséquent pour les points de concentrations les plus faibles, l'ordonnée à l'origine de cette équation peut prendre une grande importance et entraîner un résidu relatif par rapport à la fonction de régression linéaire relativement important.

3.1.4 – Les résultats obtenus avec l'analyseur VOC71M/FID Environnement SA

La figure 3.3 présente les résultats obtenus pour le benzène avec l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA.

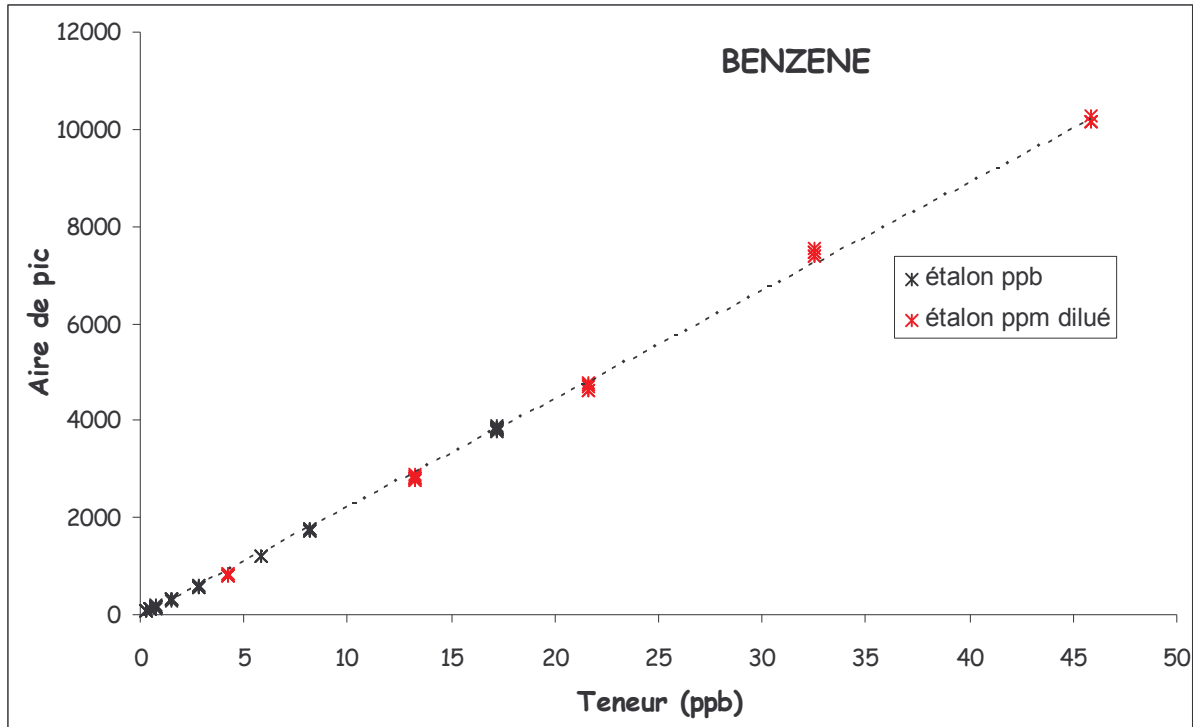


Figure 3.3 : réponse de l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA en fonction de la teneur en benzène

L'exploitation des résultats réalisée, conformément à la norme 14 662-3, est présentée dans le tableau 3.5.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
45,86	45,61	0,53
32,52	33,42	2,8
21,63	21,06	2,7
13,21	12,77	3,3
5,82	5,58	4,2
1,52	1,62	6,9
0,52	0,76	46,5

Tableau 3.5 : écarts de linéarité de l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3)

Il apparaît donc que pour les deux niveaux de concentrations les plus faibles testés, $1,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$, les résidus relatifs de la fonction de régression linéaire sont respectivement de 6,9 et 46,5%. Ils sont donc supérieurs à 5% et ne satisfont pas au critère de performance de 5% exigé par la norme 14 662-3. Néanmoins, si on se réfère aux cinq niveaux de concentrations cités dans la norme

14 662-3, à savoir 45, 35, 25, 15 et $5\mu\text{g}/\text{m}^3$; pour ces cinq niveaux, les écarts de linéarité sont inférieurs au critère de 5%.

Comme précédemment, une seconde exploitation des résultats a été conduite en ne conservant que les points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration. Les résultats obtenus en réexploitant les données en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basses concentrations (concentration maximale = $17,22\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont présentés dans le tableau 3.6.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
17,22	17,42	1,2
8,22	7,96	3,1
5,82	5,50	5,6
2,86	2,72	4,8
1,52	1,50	0,88
0,79	0,83	5,3
0,52	0,63	21,9

Tableau 3.6: écarts de linéarité de l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3 en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basses concentration)

Il apparaît que le résidu relatif de la fonction de régression linéaire est supérieur à 5% pour trois points de concentration :

- $5,82\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,79\mu\text{g}/\text{m}^3$ où l'écart est très légèrement supérieur à 5% avec respectivement 5,6% et 5,3%
- le point de concentration le plus faible à $0,52\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour lesquels l'écart est de 21,9%.

Comme précédemment, pour le niveau le plus faible, le résultat peut s'expliquer par le fait que la norme demande que le calcul de la fonction de régression linéaire soit réalisé à partir d'une équation de la forme : $y = ax + b$ et par conséquent pour les points de concentrations les plus faibles, l'ordonnée à l'origine de cette équation peut prendre une grande importance et entraîner un résidu relatif par rapport à la fonction de régression linéaire relativement important.

3.1.5 – Les résultats obtenus avec l'analyseur VOC71M/PID Environnement SA

La figure 3.4 présente les résultats obtenus pour le benzène avec l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA.

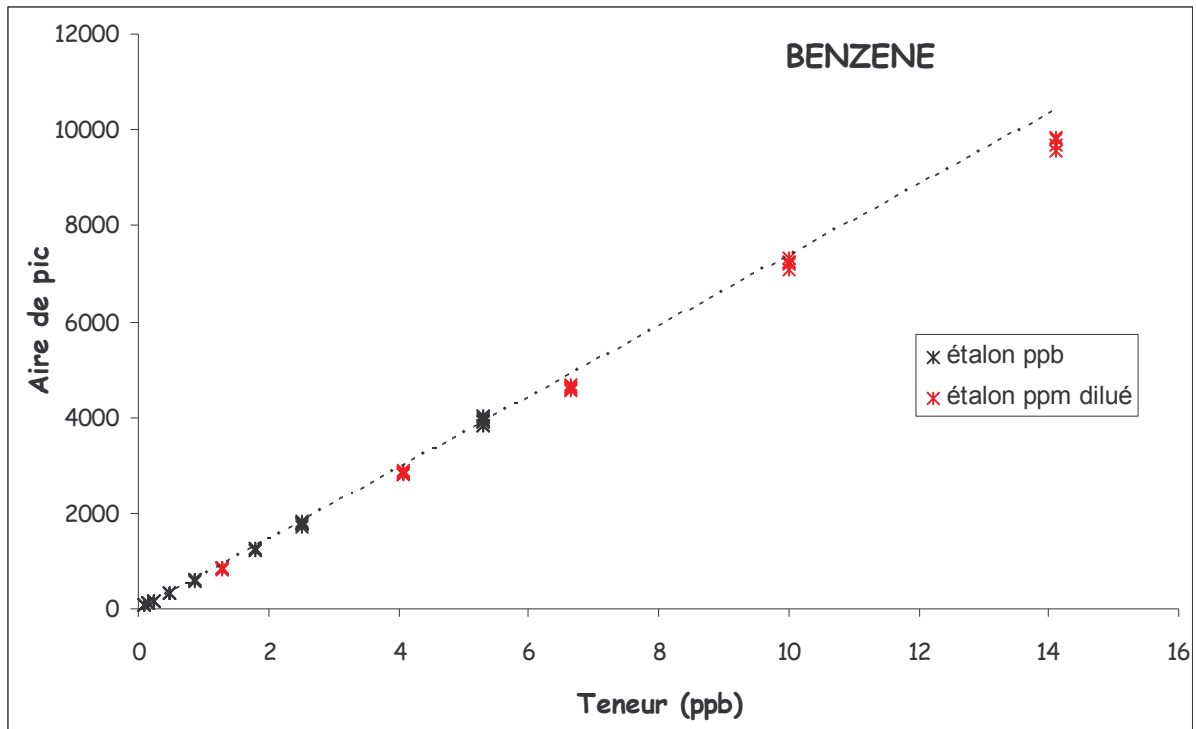


Figure 3.4 : réponse de l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA en fonction de la teneur en benzène

L'exploitation des résultats réalisée, conformément à la norme 14 662-3, est présentée dans le tableau 3.7.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
45,86	44,72	2,5
32,52	33,21	2,1
21,63	21,29	1,1
13,21	13,05	1,2
5,82	5,68	2,5
1,52	1,46	3,7
0,52	0,50	2,9

Tableau 3.7 : écarts de linéarité de l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3)

Il apparaît que pour tous les niveaux de concentrations testés, les résidus relatifs de la fonction de régression linéaire sont inférieurs à 5% et satisfont donc au critère de performance de 5% exigé par la norme 14 662-3.

Par souci d'homogénéité par rapport à ce qui a été fait pour les autres analyseurs, une seconde exploitation des résultats a été conduite en ne conservant que les points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration (concentration maximale = $17,22\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les résultats obtenus en réexploitant les données en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration (concentrations maximale = $17,22\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont présentés dans le tableau 3.8.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
17,22	17,08	0,78%
8,22	7,97	3,1%
5,82	5,57	4,4%
2,86	2,75	3,8%
1,52	1,54	1,5%
0,79	0,81	3,3%
0,52	0,62	20,9%

Tableau 3.8: écarts de linéarité de l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3 en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basses concentration)

Il apparaît que le résidu relatif de la fonction de régression linéaire est supérieur à 5% uniquement pour le point de concentration le plus faible (à $0,52\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour lequel l'écart atteint 20,9%. Comme précédemment, ce résultat peut s'expliquer par le fait que la norme demande que le calcul de la fonction de régression linéaire soit réalisé à partir d'une équation de la forme : $y = ax + b$ et par conséquent pour les points de concentration les plus faibles, l'ordonnée à l'origine de cette équation peut prendre une grande importance et entraîner un résidu relatif par rapport à la fonction de régression linéaire relativement important.

3.1.6 – Les résultats obtenus avec l'analyseur GC 955 Synspech/PID

La figure 3.5 présente les résultats obtenus pour le benzène avec l'analyseur GC 955 Synspech.

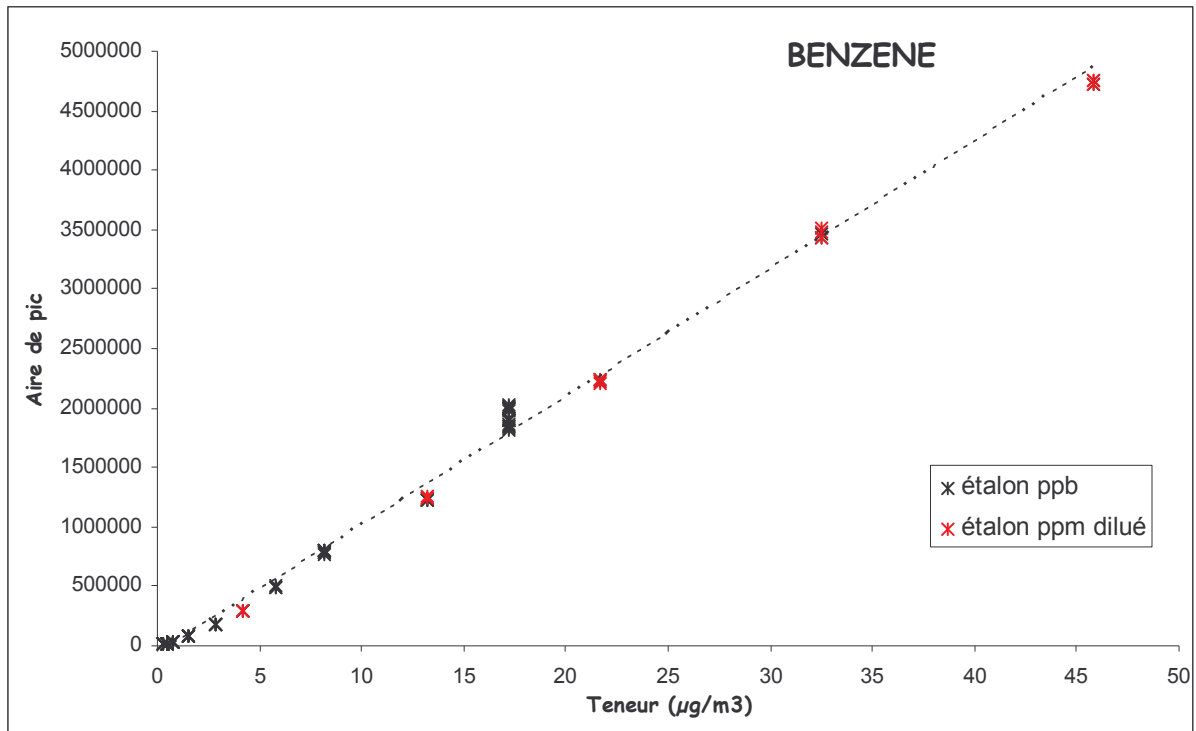


Figure 3.5 : réponse de l'analyseur GC 955 Synspech/PID en fonction de la teneur en benzène

L'exploitation des résultats réalisée, conformément à la norme 14 662-3, est présentée dans le tableau 3.9.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
45,86	44,52	2,9
32,52	32,74	0,69
21,63	21,21	1,9
13,21	12,07	8,7
5,82	5,21	10,5
1,52	1,31	13,0
0,52	0,78	51

Tableau 3.9 : écarts de linéarité de l'analyseur GC 955 Synspech en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3)

Il apparaît que pour 4 niveaux de concentrations sur les 7 niveaux testés, les résidus relatifs de la fonction de régression linéaire sont nettement supérieurs à 5% et ne satisfont donc pas au critère de performance de 5% exigé par la norme 14 662-3. Pour expliquer ce résultat, la figure 3.5bis présente un zoom de la réponse de cet analyseur en fonction des concentrations du benzène pour les faibles concentrations. Il y apparaît de manière nette un écart de réponse par rapport à la linéarité.

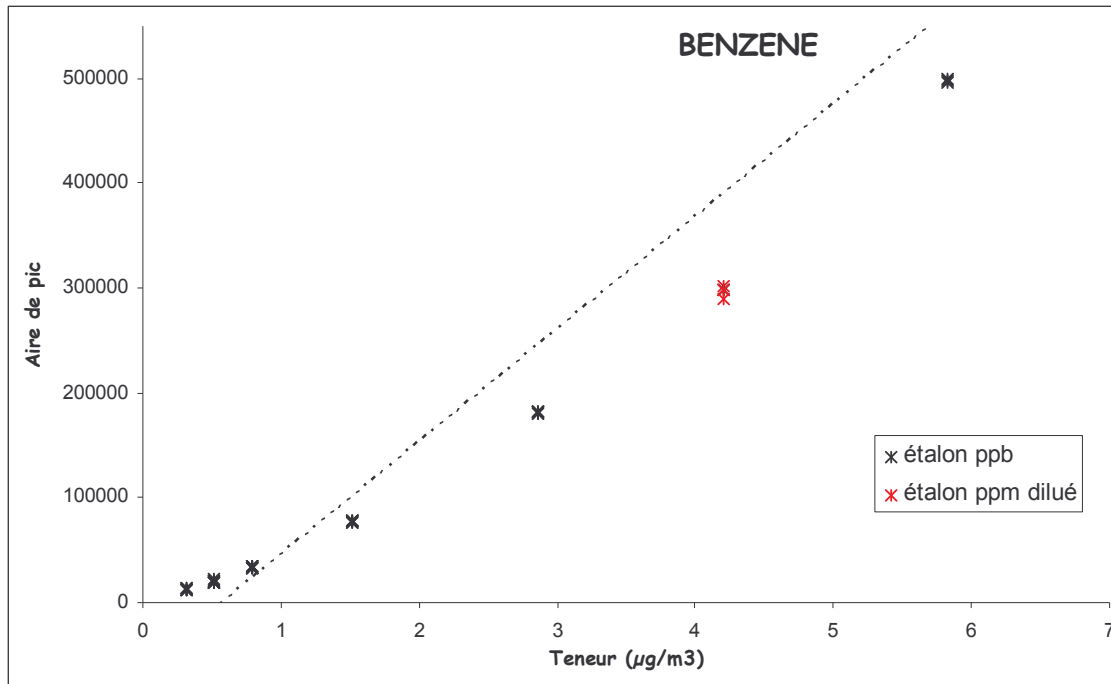


Figure 3.5bis : réponse de l'analyseur GC 955 Synspech en fonction de la teneur en benzène : ZOOM sur les faibles concentrations

Il est à noter que la droite présentée sur les figures 3.5 et 3.5bis correspond à la droite de régression tracée à partir de l'ensemble des points obtenus lors des essais conduits et tracée conformément à l'annexe A de la norme 14 662-3.

Comme précédemment, une seconde exploitation des résultats a été conduite en ne conservant que les points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration. Les résultats obtenus en réexploitant les données en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration (concentration maximale = $17,22\mu\text{g}/\text{m}^3$) sont présentés dans le tableau 3.10. La droite de régression tracée à partir de l'ensemble des points avec le mélange gazeux basse concentration est présentée sur la figure 3.6 et permet d'illustrer les écarts de linéarité obtenus.

Concentration générée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Concentration calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Ecart de linéarité (%)
17,22	17,38	0,96
8,22	7,57	7,8
5,82	5,03	13,58
2,86	2,29	19,9
1,52	1,38	8,4
0,79	1,01	28,6
0,52	0,89	73,0

Tableau 3.10: écarts de linéarité de l'analyseur GC 955 Synspech/PID en fonction de la teneur en benzène (selon annexe A de la norme 14 662-3 en se limitant aux points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration)

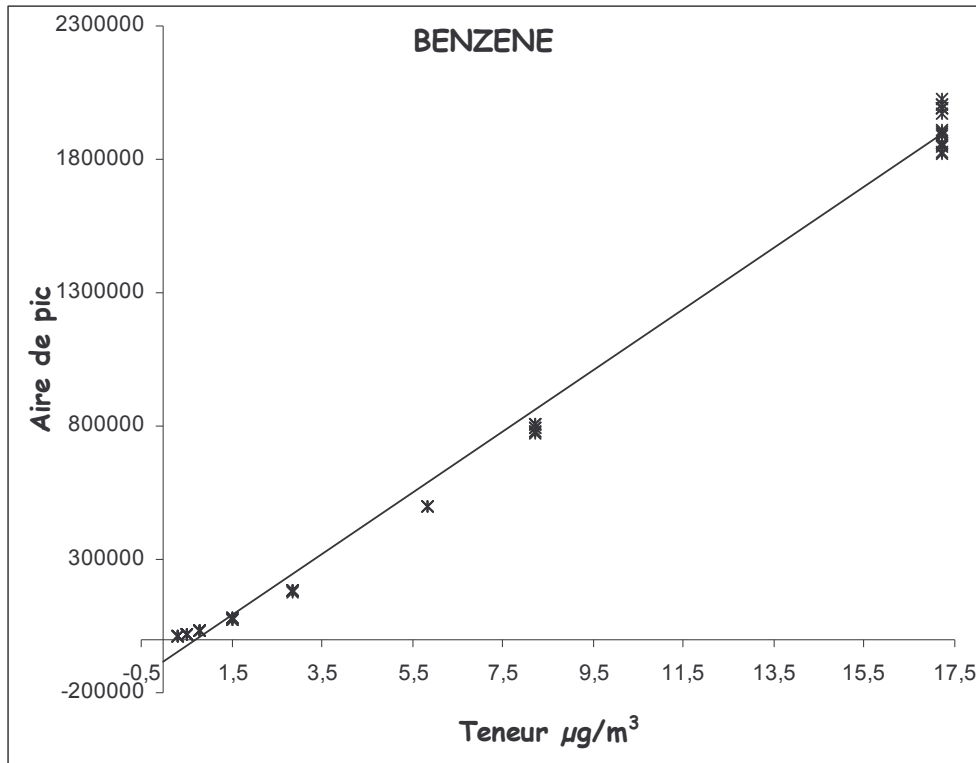


Figure 3.6 : réponse de l'analyseur GC 955 Synspech en fonction de la teneur en benzène en ne conservant que les points obtenus avec le mélange gazeux basse concentration

Il apparaît que le résidu relatif de la fonction de régression linéaire est supérieur à 5% pour la plupart des points de concentrations. La figure 3.6 permet d'illustrer et d'expliquer les résultats obtenus. Compte tenu de ces résultats transmis à la société Néréides (assurant en France la vente des analyseurs Synspech), il a été décidé de réaliser une « auto-linéarisation » de la réponse de l'analyseur au cours de la période de tests réalisés sur site. Cet essai est présenté dans le § 4.4 ainsi que les résultats obtenus.

3.2 – Etude de l'effet mémoire

3.2.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais

La norme 14 662-3 spécifie : « lors de l'essai de linéarité, vérifier l'influence d'un effet mémoire dû à la rétention de benzène dans le système de mesure en raison de l'utilisation de matériaux inappropriés ou d'un volume mort important. ».

La norme indique également : « La seconde analyse de l'air zéro, qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène requise pour l'essai de linéarité, ne doit pas dépasser une concentration de benzène mesurée correspondant à 10% de la valeur limite (= $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$).

NOTE : il convient que la valeur de chaque première analyse des mesures de l'air zéro soit inférieure à 20% de la valeur limite (= $1\mu\text{g}/\text{m}^3$). En raison de la procédure de prélèvement, il est impossible de déterminer précisément le temps de réponse ; conformément aux définitions, le temps de réponse correspond au moins à

un cycle d'analyse. Par conséquent, la première analyse suivant un changement brusque de concentration ne peut pas être prise en compte. L'évaluation de cet essai indique uniquement l'aptitude du système de mesurage ».

Les analyseurs doivent satisfaire aux exigences spécifiées dans le tableau 2. Dans ce cas, la contribution au budget d'incertitude est considérée comme négligeable ».

Les tests ont été menés conformément à la norme avec analyse d'air zéro humide à la suite du point de concentration le plus haut (soit aux alentours de $45\mu\text{g}/\text{m}^3$). L'ensemble des analyseurs avait été étalonné de manière analogue à ce qui est pratiqué dans les AASQA (étalonnage à un seul point de concentration) et à l'aide d'un mélange gazeux à une concentration de 5,298ppb proche de la concentration recommandée dans le « guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant¹ ».

A noter que lors de l'exercice d'intercomparaison qui a été organisé par ERLAP (European Reference Laboratory of Air Pollution) à Ispra du 10 au 14 octobre 2005², l'effet mémoire n'avait pas été testé tel que décrit dans la norme 14662-3. En effet, dans la norme, il est indiqué que l'effet mémoire est testé par analyse d'air zéro juste consécutivement à l'analyse de la plus forte concentration en benzène nécessaire au test de linéarité or dans le test conduit lors de l'exercice d'intercomparaison, l'analyse d'air zéro n'a pas eu lieu consécutivement au plus fort niveau de concentration en benzène (soit environ $30\mu\text{g}/\text{m}^3$) mais consécutivement au plus faible niveau en benzène (soit environ $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les résultats obtenus alors pour chacun des analyseurs testés (VOC 71M/PID Environnement SA et GC 855 Syntech) avaient mis en évidence que dans ces conditions aucun effet mémoire n'est mis en évidence.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des analyseurs testés sont présentés ci-dessous.

3.2.2 – Les résultats obtenus lors de l'étude de l'effet mémoire

Le tableau 3.11 rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

Analyseur	Concentrations ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Injection étalon Tube 2	Air Zéro 1 Tube 1	Air Zéro 2 Tube 2	Air Zéro 3 Tube 1
Perkin Elmer	45,9	2,32	0,45	0,25
Chromatotec	45,9	1,17	0,27	0,15
VOC 71M/FID Envnt.SA	45,9	2,01	1,02	0,41
VOC 71M/PID Envnt.SA	45,9	1,57	0,88	0,39
GC 955 Synspech	45,9	0,21	0,08	0,05

¹ Rapport LCSQA 2007. Mesure du benzène 2/3 : Projet de guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant – Novembre 2007

² Rapport LCSQA/EMD 2005. Surveillance du benzène et des COV – Novembre 2005

Tableau 3 .11 : étude de l'effet mémoire (selon la norme 14 662-3)

Compte tenu des résultats obtenus, il est possible de voir que les analyseurs Perkin Elmer, Chromatotec et Synspech mesurent, lors de la seconde analyse de l'air zéro qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène, des concentrations en benzène inférieures à $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ et satisfont donc aux exigences imposées par la norme. Par contre, pour les analyseurs VOC 71M Environnement SA FID et PID, les teneurs mesurées en benzène lors de la seconde analyse de l'air zéro, qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène, sont respectivement de $1,02$ et $0,88\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ne satisfont donc pas aux exigences imposées par la norme. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que les analyseurs Environnement SA sont équipés de deux tubes de préconcentration et par conséquent la seconde analyse d'air zéro correspond à la première analyse sur l'un des tubes de préconcentration qui suit la plus forte concentration en benzène.

3.3 – Evaluation de la répétabilité

3.3.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais

La norme 14 662-3 spécifie : « Calculer les écarts-types de 10 mesurages successifs à la valeur limite, et à approximativement 1/10 de la valeur limite, selon l'équation donnée. Cet écart-type est noté $s_r(c)$ »

La norme indique également : « calculer la répétabilité (r_i) selon la formule $r_i = t_{n-1; 0,05} \times s_i$ où s_i est l'écart-type de répétabilité et $t_{n-1; 0,05}$ est le coefficient de Student bilatéral à un niveau de confiance de 0,05 avec $n-1$ degré de liberté (pour $n = 10$, $t_{9; 0,05} = 2,262$)

r_i doit satisfaire aux critères de performance soient $<0,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour la répétabilité à $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ et $<\pm 5\%$ pour la répétabilité à la valeur limite ».

Les tests ont été menés conformément à la norme avec 10 analyses du gaz étalon aux deux niveaux de concentration indiqués.

3.3.2 – Répétabilité à la valeur limite

Le tableau 3.12 rassemble les résultats obtenus pour l'ensemble des analyseurs à un niveau de concentration proche de la valeur limite de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Analyseur	Concentrations évaluée $\approx 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Ecart-type de 10 mesurages : $s_r(5\mu\text{g}/\text{m}^3)$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Répétabilité $r_{5\mu\text{g}/\text{m}^3} = s_{5\mu\text{g}/\text{m}^3} \times 2,262$ $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Perkin Elmer	2,0%	4,57%
Chromatotec	1,4%	3,06%
VOC 71M/FID Envnt.SA	1,1%	2,38%
VOC 71M/PID Envnt.SA	0,77%	1,74%
GC 955 Synspech	0,92%	2,08%

Tableau 3.12 : répétabilité à la valeur limite (selon la norme 14 662-3)

Compte tenu des résultats obtenus, il est possible de voir que pour l'ensemble des analyseurs, la répétabilité ($r_{5\mu\text{g}/\text{m}^3}$) est inférieure à 5% et donc tous les analyseurs satisfont aux exigences imposées par la norme.

3.3.3 – Répétabilité à $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$

Le tableau 3.13 rassemble les résultats obtenus pour l'ensemble des analyseurs à un niveau de concentration de l'ordre de $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Analyseur	Concentration évaluée $\approx 0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$	
	Ecart-type de 10 mesurages : $s_r(0,5\mu\text{g}/\text{m}^3)$	Répétabilité $r_{0,5\mu\text{g}/\text{m}^3} = s_{0,5\mu\text{g}/\text{m}^3} \times 2,262$
Perkin Elmer	$0,034\mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,08\mu\text{g}/\text{m}^3$
Chromatotec	$0,011\mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$
VOC 71M/FID Env.t.SA	$0,028\mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,06\mu\text{g}/\text{m}^3$
VOC 71M/PID Env.t.SA	$0,009\mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$
GC 955 Synspech	$0,007\mu\text{g}/\text{m}^3$	$0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tableau 3.13 : répétabilité au niveau de $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ (selon la norme 14 662-3)

Compte tenu des résultats obtenus, il est possible de voir que pour l'ensemble des analyseurs, la répétabilité ($r_{0,5\mu\text{g}/\text{m}^3}$) est largement inférieure à $0,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ puisqu'elle ne dépasse pas $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour aucun analyseur. Ainsi, tous les analyseurs satisfont donc aux exigences imposées par la norme.

3.4 – Etude de l'interférence de COV

3.4.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais

La norme 14 662-3 spécifie : « *L'interférence possible des composés organiques doit être déterminée par un mélange gazeux constitué des composés organiques suivants :*

- Méthylcyclopentane
- 2,2,3-triméthylbutane
- 2,4-diméthylpentane
- tétrachlorométhane
- cyclohexane
- 2,3-diméthylpentane
- 2-méthylhexane
- 3-éthylpentane
- trichloroéthylène
- n-heptane

à des concentrations connues d'environ $3\mu\text{g}/\text{m}^3 - 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour chaque composé ».

La norme indique également : « l'influence b_{org} est calculée à l'aide de l'équation suivante : $b_{C_{org}} = \frac{\overline{C_{org}} - \overline{C}}{\overline{C}}$ avec $\overline{C_{org}}$ est la moyenne des mesurages élémentaires en présence du mélange gazeux choisi et \overline{C} est la moyenne des concentrations individuelles mesurées sans interférence ».

Les essais n'ont pas pu être conduits strictement selon les indications de la norme 14 662-3. Ainsi, dans un premier temps, une analyse qualitative des interférents potentiels au benzène a été réalisée en ajoutant un à un les interférents précisés dans la norme et en les repérant sur le chromatogramme obtenu de manière à mettre éventuellement en évidence une coélution avec le benzène. Dans un second temps, plusieurs analyses du mélange gazeux étalon contenant les BTEX (avec une concentration de l'ordre de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène) ont été réalisées et ensuite l'ensemble des composés potentiellement interférents a été ajouté simultanément à ce mélange gazeux étalon ; la réponse de l'analyseur a été enregistrée de manière à pouvoir évaluer quantitativement l'importance de l'interférence due à la somme des composés organiques interférents potentiels.

3.4.2 – Etude qualitative de l'interférence due aux composés organiques

3.4.2.1 – Les résultats obtenus avec l'analyseur Perkin Elmer

La figure 3.7 présente le chromatogramme obtenu aux temps de rétention proches du benzène avec l'analyseur Perkin Elmer.

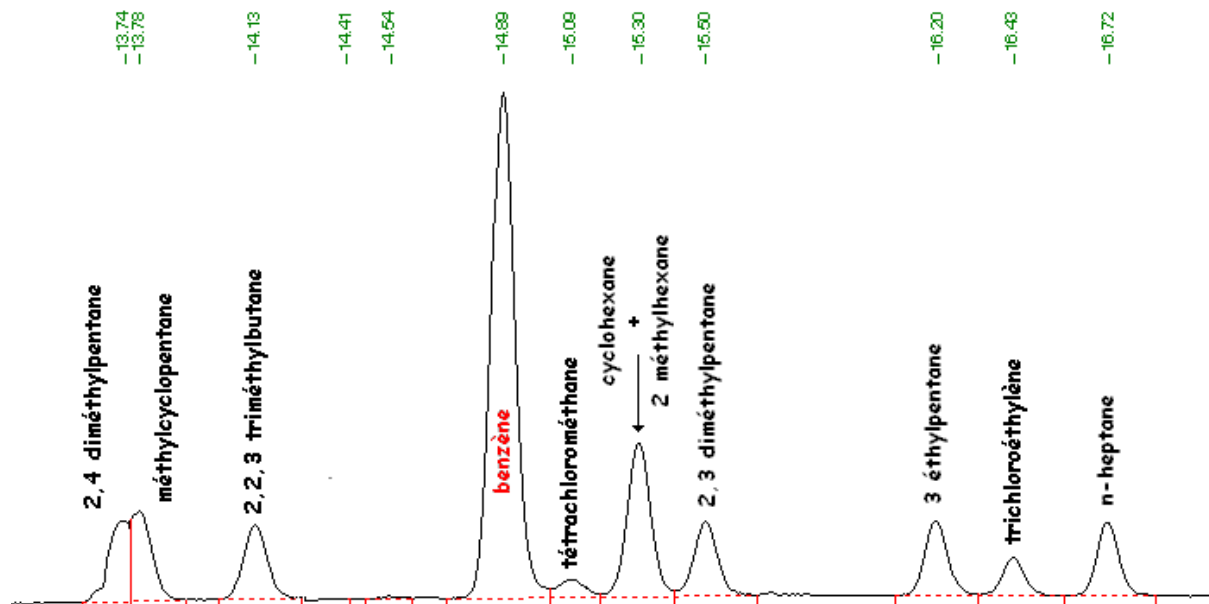


Figure 3.7 : Chromatogramme des composés organiques potentiellement interférents avec le benzène sur l'analyseur Perkin Elmer

Le chromatogramme met en évidence qu'aucun COV testé n'interfère avec le benzène.

3.4.2.2 – Les résultats obtenus avec l'analyseur Chromatotec

La figure 3.8 présente le chromatogramme obtenu aux temps de rétention proches du benzène avec l'analyseur Chromatotec.

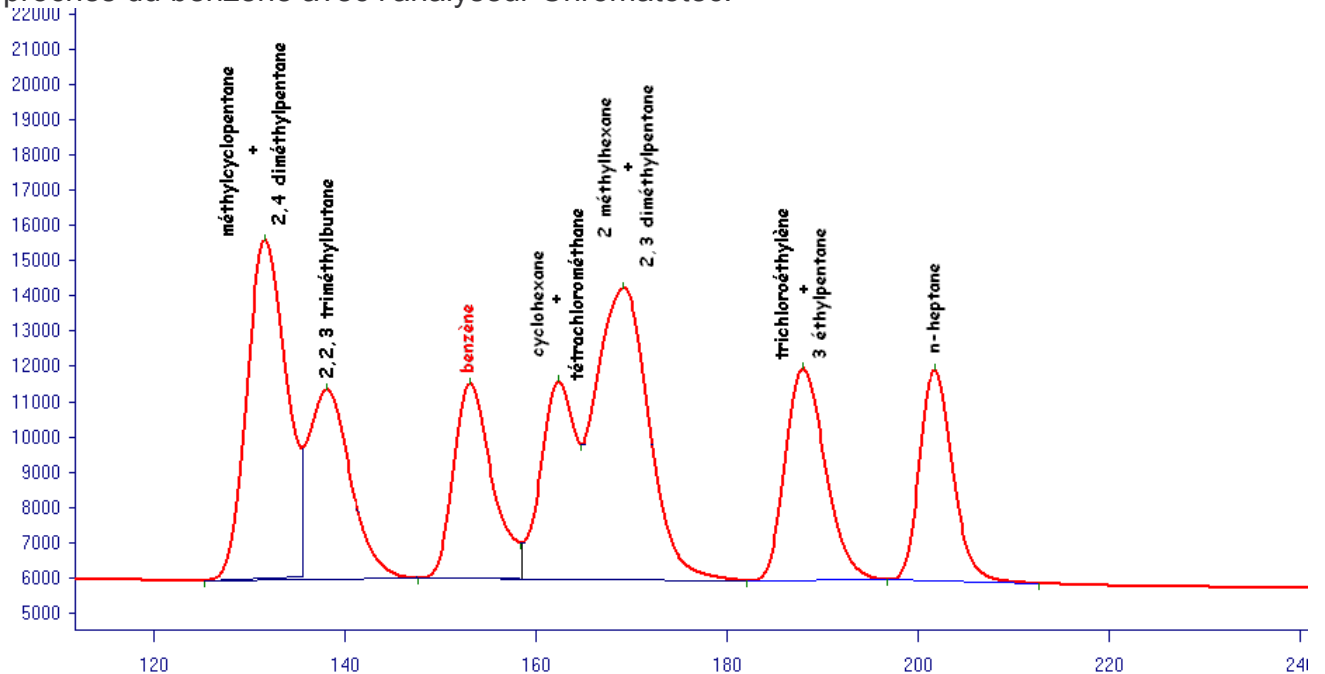


Figure 3.8 : Chromatogramme des composés organiques potentiellement interférents avec le benzène sur l'analyseur Chromatotec

Le chromatogramme met en évidence qu'aucun COV testé n'interfère avec le benzène.

3.4.2.3 – Les résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA

La figure 3.9 présente le chromatogramme obtenu aux temps de rétention proches du benzène avec l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA.

Le chromatogramme met en évidence que le 3-éthylpentane est coélué avec le benzène. Compte tenu du fait que le FID n'est pas un détecteur spécifique (à la différence du détecteur PID) mais répond globalement à la mole d'atome de carbone. Par conséquent, on peut penser que si une concentration en 3-éthylpentane (comportant 7 atomes de carbone) équivalente à celle du benzène est présente dans l'air analysé, alors une très sensible surévaluation de la concentration en benzène sera faite.

De plus, compte tenu des mesures réalisées sur site (voir § 4), d'autres composés organiques que ceux spécifiés dans la norme 14 662-3 ont été testés. Il a été mis en évidence que l'isooctane est également coélué avec le benzène. Compte tenu du fait que ce composé comporte 8 atomes de carbone, la même remarque que précédemment peut être faite concernant sa réponse proportionnellement au benzène à concentration voisine.

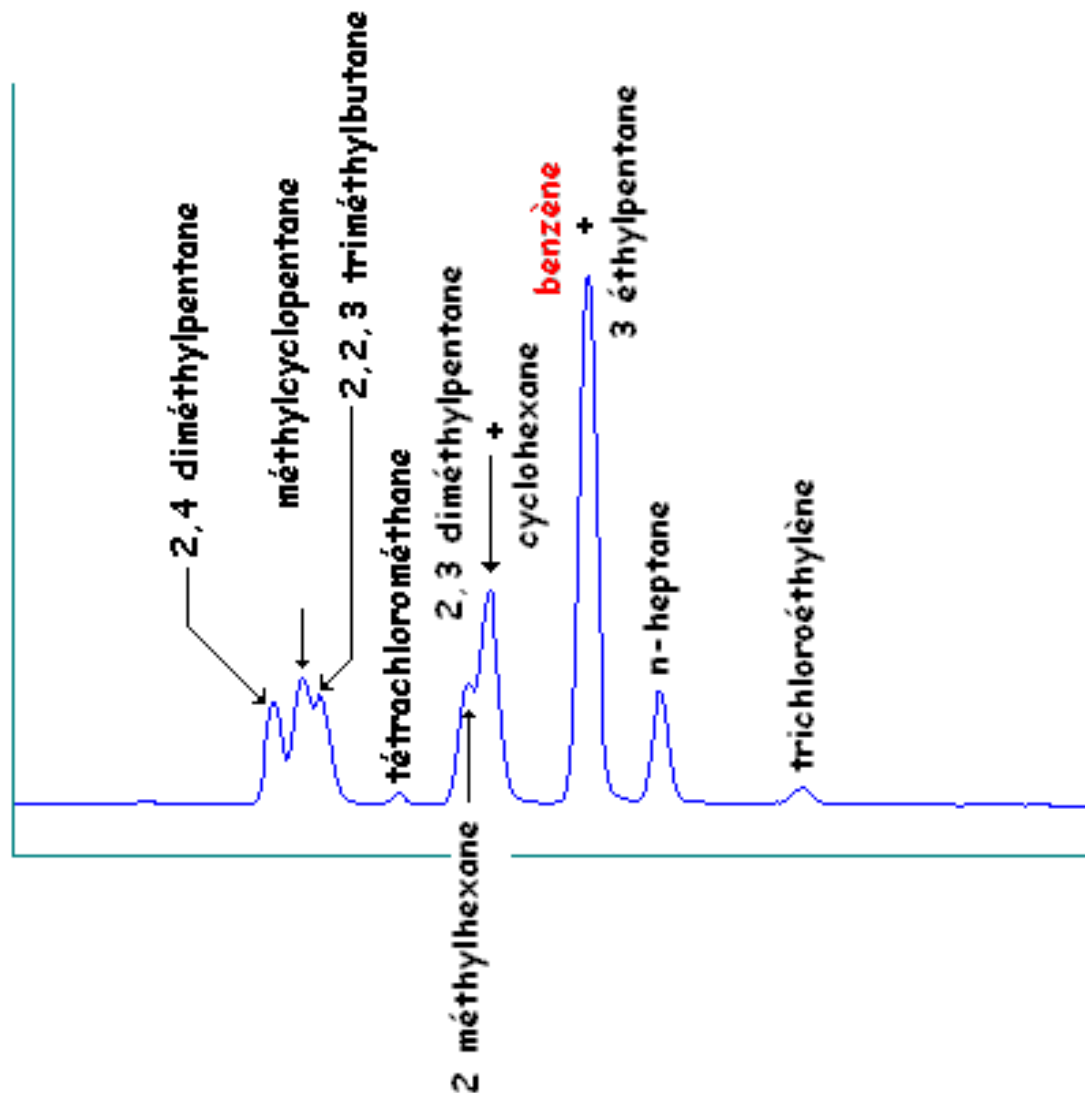


Figure 3.9 : Chromatogramme des composés organiques potentiellement interférents avec le benzène sur l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA

3.4.2.4 – Les résultats obtenus avec l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA

La figure 3.10 présente le chromatogramme obtenu aux temps de rétention proches du benzène avec l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA.

Le chromatogramme met en évidence que le 3-éthylpentane est également coélué avec le benzène (ce qui est logique compte tenu du fait que la même colonne

équipe cet analyseur que la détection soit réalisée en FID ou en PID). Compte tenu du fait que le PID est un détecteur plus spécifique que le FID, on peut penser que si une concentration en 3-éthylpentane équivalente à celle du benzène est présente dans l'air analysé alors une surévaluation de la concentration en benzène sera faite mais de manière beaucoup moins sensible que pour le détecteur FID.

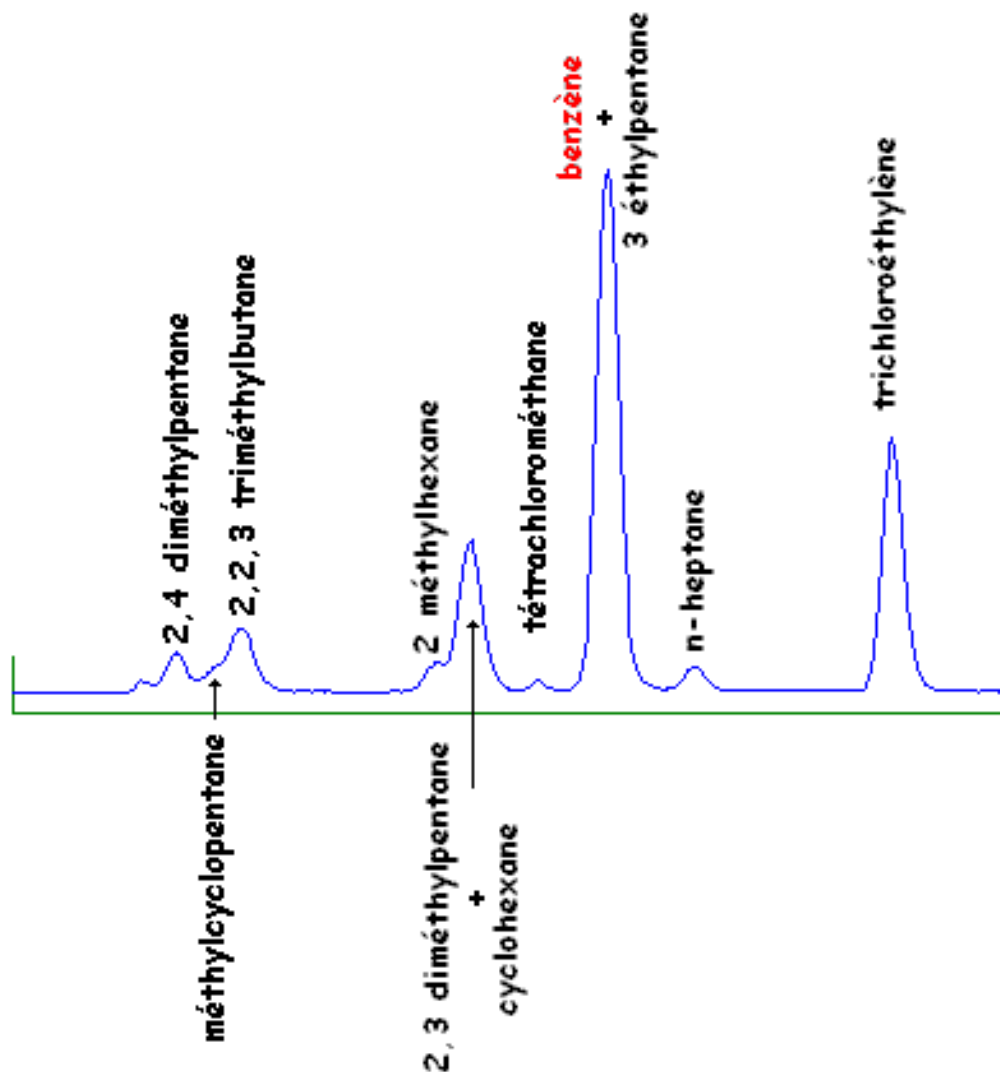


Figure 3.10 : Chromatogramme des composés organiques potentiellement interférents avec le benzène sur l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA

Par logique avec les essais conduits sur la version FID de cet analyseur, d'autres composés organiques que ceux spécifiés dans la norme 14 662-3 ont également été testés (3-méthylhexane, isooctane, 2,2,4-triméthyl-1-pentène, méthylcyclohexane). Il a été mis en évidence que l'isooctane est coélué avec le benzène. Compte tenu de la plus grande spécificité du détecteur PID par rapport au détecteur FID, la même remarque que précédemment peut être faite concernant la réponse de ce composé comparativement à celle du benzène.

3.4.2.5 – Les résultats obtenus avec l'analyseur GC 955 Synspech/PID

La figure 3.11 présente le chromatogramme obtenu aux temps de rétention proches du benzène avec l'analyseur GC 955 Synspech.

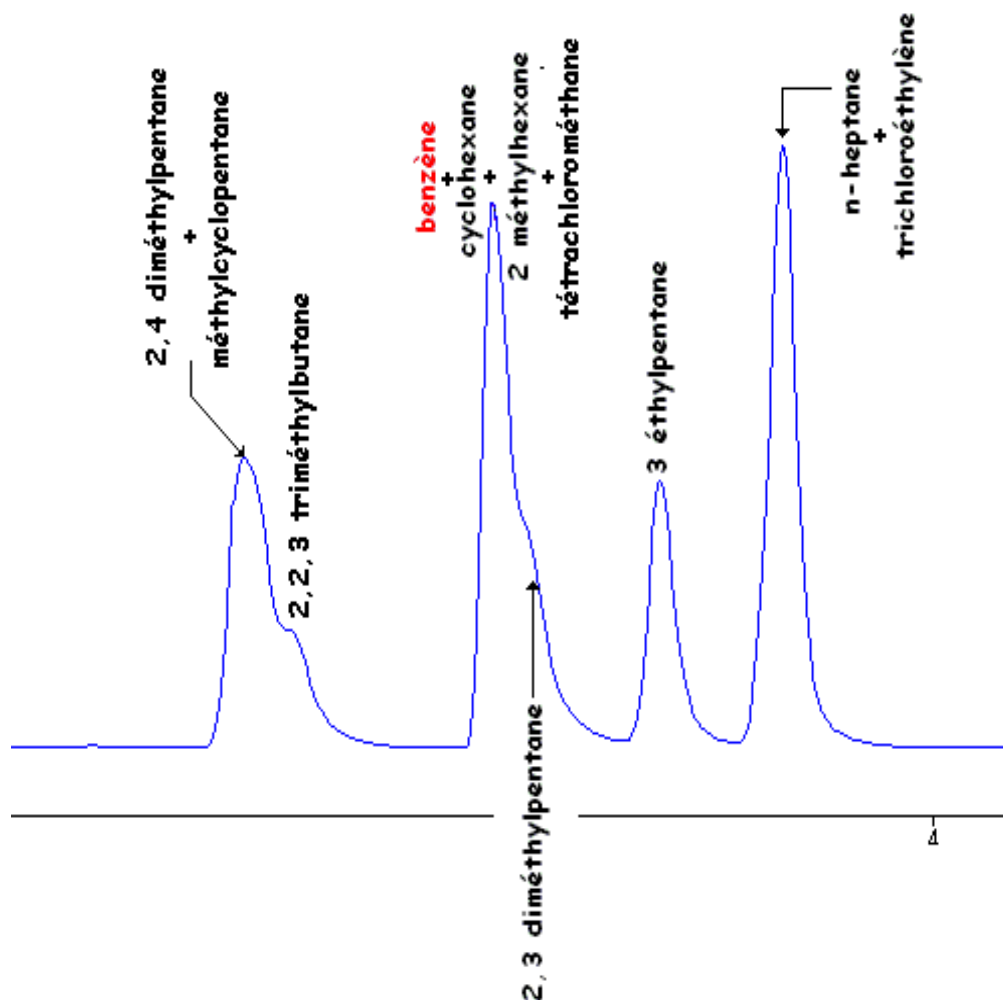


Figure 3.11: Chromatogramme des composés organiques potentiellement interférents avec le benzène sur l'analyseur CG 955 Synspech

Le chromatogramme met en évidence les coélutions du cyclohexane, du 2-méthylhexane et du tétrachlorométhane ainsi qu'une séparation partielle du 2,3-diméthylpentane avec le benzène.

A noter que cet analyseur est équipé d'un détecteur PID et que par conséquent la réponse des hydrocarbures est plus faible que celle des composés aromatiques sur ce détecteur.

3.4.3 – Etude quantitative de l'interférence due aux composés organiques

Comme indiqué précédemment, à la suite de l'étude qualitative de l'interférence due aux composés organiques, une étude semi-quantitative a été réalisée en réalisant plusieurs analyses du mélange gazeux étalon contenant les BTEX (avec une concentration de l'ordre de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène) et en comparant ensuite la réponse obtenue pour le benzène à celle délivrée par l'analyseur en ajoutant au mélange gazeux étalon l'ensemble des 8 composés potentiellement interférents cités dans la norme 14 662-3 à une concentration de l'ordre de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour chacun des composés.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 3.12.

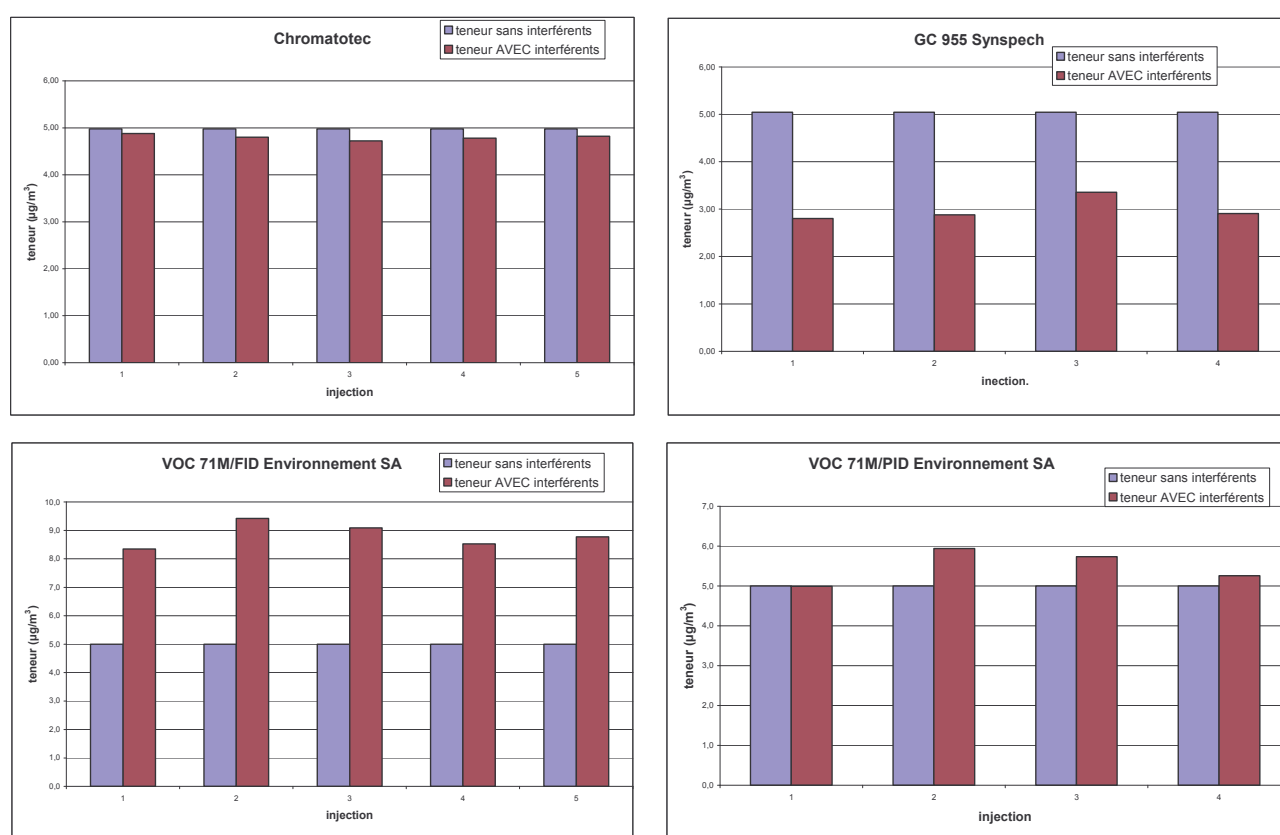


Figure 3.12 : Influence sur la teneur en benzène de l'interférence due à la somme des composés organiques interférents potentiels à la valeur de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$

Cette figure met en évidence des résultats tout à fait cohérents avec les observations faites lors de l'analyse qualitative de l'interférence due aux composés organiques.

En effet, pour l'analyseur Chromatotec, conformément au fait qu'aucun composé de la liste indiquée dans la norme 14 662-3 n'est coélué avec le benzène, la réponse de l'analyseur varie très peu avec ou sans ces interférents (la variation de la réponse est à affecter à la répétabilité de l'analyseur et à la méthode mise en œuvre pour générer les COV interférents).

Pour l'analyseur Environnement SA, la variation de la réponse est de l'ordre de 100% pour l'analyseur équipé d'un détecteur FID et reste limitée à environ 10% pour l'analyseur équipé d'un détecteur PID. A noter que ce type d'essai avait été conduit avec un analyseur VOC 71M/PID Environnement SA (mais une version antérieure) lors de l'exercice d'intercomparaison mené à Ispra³. Des résultats comparables avaient été obtenus avec une influence b_{org} quantifiée au maximum à 7,1% pour un niveau de concentration en benzène de l'ordre de $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ et pour un niveau d'interférents fort et limitée à 2,4% pour un niveau de concentration en benzène de l'ordre de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour l'analyseur Synspech, la réponse est très nettement sous-évaluée lors de l'ajout du mélange des composés organiques interférents, sous-évaluation de l'ordre de 40%. Cette sous-évaluation pourrait s'expliquer par le fait que l'un des composés interférents est le tétrachlorométhane très électronégatif et qui donc capterait les électrons arrachés au benzène par la lampe du détecteur PID ce qui entraînerait une diminution du courant collectée au détecteur. Comme pour l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA, ce type d'essai avait été conduit avec un analyseur GC 855 Syntech (soit la version précédente au GC 955 testé ici) lors de l'exercice d'intercomparaison mené à Ispra⁴. Des résultats comparables avaient été obtenus avec l'observation comparable d'une sous-évaluation forte de la réponse de l'analyseur en benzène lors de la présence d'interférents, influence b_{org} quantifiée au maximum à 73,7% pour un niveau de concentration en benzène de l'ordre de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ et pour un niveau d'interférents fort et à 59,4% pour un niveau de concentration en benzène de l'ordre de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$.

3.5 – Limites de détection

3.5.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais

La norme 14 662-3 (§9.3.6) spécifie : « *La limite de détection est déterminée à partir de 10 analyses à une valeur nominale d'environ $0,1 \times$ valeur limite (= $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) et est calculée de la manière suivante : $L = (t_{n-1; 0,95} \times s_{x0,5})/B$ où $s_{x0,5}$ est l'écart-type pour $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$, B est la pente de la fonction d'étalonnage et $t_{n-1; 0,95}$ est le coefficient de Student pour un niveau de confiance bilatéral à 95% ».*

Les tests ont été menés conformément à la norme avec 10 analyses du mélange gazeux étalon avec, pour les analyseurs automatiques de BTEX, 2 niveaux de concentration différents testés de manière à s'assurer de la cohérence des résultats. Il a été jugé intéressant de comparer les limites de détection obtenues à partir de la répétabilité de la mesure pour des faibles concentrations du mélange gazeux étalon aux limites de détection graphique (LD correspond à une concentration pour laquelle $\text{Signal} > 3 \times \text{Bruit}$)

3.5.2 – Les résultats obtenus lors de la détermination des limites de détection

Le tableau 3.14 rassemble l'ensemble des résultats obtenus.

³ Rapport LCSQA/EMD 2005. Surveillance du benzène et des COV – Novembre 2005

⁴ Rapport LCSQA/EMD 2005. Surveillance du benzène et des COV – Novembre 2005

ANALYSEUR	LIMITES DE DETECTION ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	à partir de 10 analyses d'un gaz à Conc. Inj. $\approx 0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$	à partir de 10 analyses d'un gaz à Conc. Inj. $\approx 0,25\mu\text{g}/\text{m}^3$	à partir du rapport $S/B \geq 3$
Perkin Elmer	0,070 ⁵		0,22
Chromatotec (pics assez fins)	0,013	0,027	0,03
Envt. SA FID (pics assez larges)	0,054	0,031	0,22
Envt. SA PID (pics assez fins)	0,015	0,024	0,17
Synspech (pics très fins)	0,020	0,021	0,015

Tableau 3.14 : limite de détection

Compte tenu des résultats obtenus, il est possible de voir que pour l'ensemble des analyseurs, les limites de détection établies à partir de la répétabilité de la mesure n'excède par $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ et que pour les analyseurs automatiques BTEX, elle n'excède par $0,05\mu\text{g}/\text{m}^3$. Les limites de détection établies à partir du rapport signal/bruit sont généralement sensiblement supérieures à celles obtenues à partir de la méthode graphique sauf pour l'analyseur Synspech pour lequel il y a une bonne cohérence.

4 – MESURE EN PARALLELE DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES SUR SITE

Les essais sur site avaient pour objectif de comparer les comportements et résultats des cinq analyseurs testés dans les conditions réelles d'utilisation d'une AASQA mais n'avaient pas pour but de déterminer les caractéristiques de performance lors des essais sur site tels que décrits dans la norme 14 662-3 car ces derniers sont très lourds de mise en œuvre. En effet, la norme 14 662-3 précise « *lors des essais sur site, la disponibilité, l'intervalle de maintenance, la reproductibilité et la dérive à long terme des analyseurs doivent être soumis à essai pendant une période de 3 mois. Deux analyseurs doivent fonctionner en parallèle et effectuer des prélèvements à partir d'un même collecteur de prélèvement dans une station de mesure choisie pour des conditions particulières de l'air ambiant* ».

⁵ La limite de détection supérieure à ce qui est habituellement obtenue sur l'analyseur Perkin Elmer ($0,04\mu\text{g}/\text{m}^3$) est liée au fait que l'analyseur n'a pas été utilisé dans sa configuration optimale mais a été utilisé dans une configuration lui permettant de fonctionner avec une fréquence d'échantillonnage de 30min

Les essais ont été menés sur un site de proximité trafic de l'AASQA AIRPARIF situé à proximité de la porte d'Auteuil sur le périphérique parisien.

Les analyseurs ont été placés sur site le 10 mai 2007 et sont restés en place jusqu'au 19 juin 2007. Au final, cinq semaines de données en parallèle avec les cinq analyseurs ont été collectées.

A noter que les 5 analyseurs ont été connectés à la même ligne de prélèvement équipé d'un filtre 5µm en acier inoxydable en entrée de canne de prélèvement et qu'ils ont tous été étalonnés de manière simultanée avec le même mélange gazeux étalon contenant les BTEX et à une concentration en benzène de 5,019ppb (soit 16,31µg/m³). La concentration des autres composés sont spécifiées dans le tableau 4.1. A noter qu'il a été nécessaire de changer le mélange gazeux étalon entre les essais menés lors de la réception technique des analyseurs automatiques au laboratoire et les essais sur site.

Composés	Teneur nominale (ppb)	Teneur certifiée par le LNE(ppb)
Benzène	5,00	5,019
Toluène	10,00	10,139
Ethylbenzène	5,00	
Para+méta-xylènes	5,00	
Ortho-xylène	5,00	4,767

Tableau 4.1 : composition du mélange gazeux étalon utilisé lors de la campagne sur site

4.1 – Dérive à long terme au point d'échelle

4.1.1 – la norme 14 662- 3 et le déroulement des essais

La norme 14 662-3 spécifie : «*Evaluer la dérive à long terme à partir des moyennes des 4 mesurages indépendants à la concentration au point d'échelle, à l'aide des différents mesurages effectués à intervalles de 2 semaines.*

Calculer la dérive à long terme au niveau du point d'échelle de la manière suivante : $d_{14d} = \frac{\overline{c_n} - \overline{c_{n-1}}}{\overline{c_n}} \times 100\%$ où d_{14d} est la dérive en concentration au point d'échelle en pourcentage, $\overline{c_n}$ est la moyenne des 4 analyses au début de la période de dérive, $\overline{c_{n-1}}$ est la moyenne des 4 analyses à la fin de la période de dérive (14 jours) ».

La norme indique également : «*la plus grande valeur obtenue lors de la période d'essai doit satisfaire au critère de performance de 10%* ».

Compte tenu de la période d'essai relativement courte sur site (moins de 2 mois), le suivi de la réponse de l'ensemble des analyseurs a été réalisé sur la totalité de la période pendant laquelle ont été conduits les essais (réception technique des analyseurs au laboratoire et essais sur site).

4.1.2 – Dérive à long terme des analyseurs automatiques

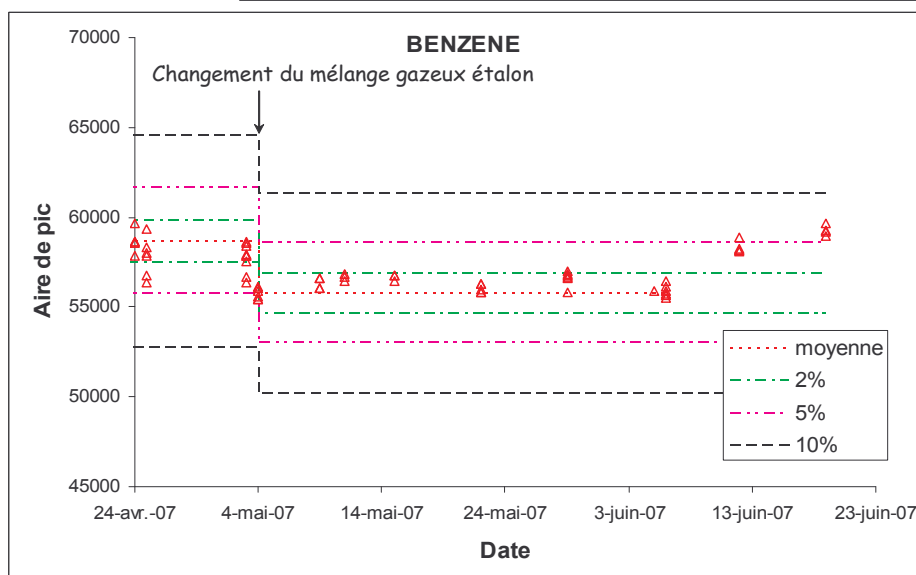
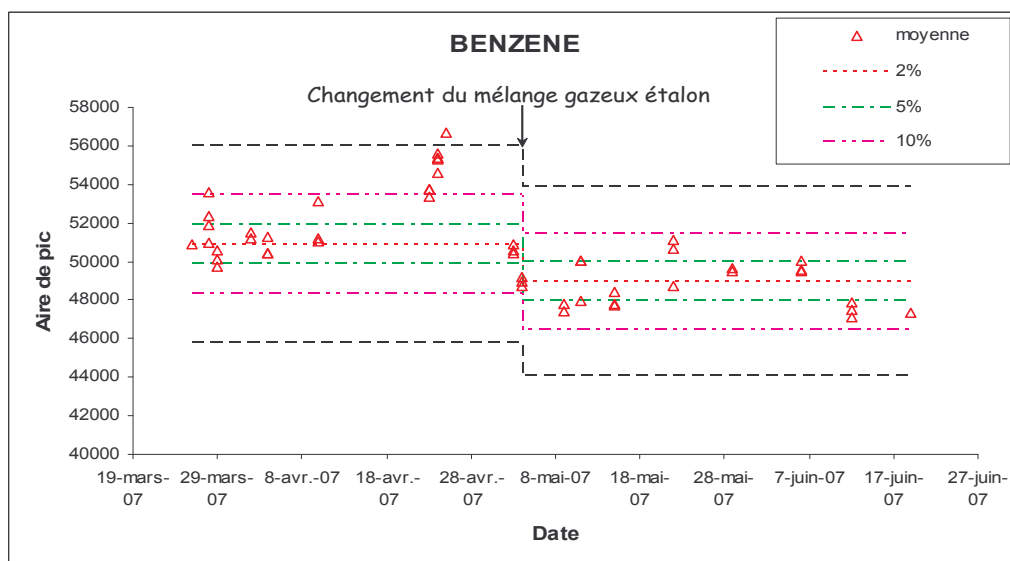
La figure 4.1 présente les suivis de la réponse des différents analyseurs sous la forme de l'aire des pics chromatographiques en fonction de temps lors des différentes analyses des mélanges gazeux étalon.

A noter que pour l'ensemble des analyseurs les dérives à long terme ont été établies du 26 mars au 19 juin à l'exception de l'analyseur Chromatotec pour lequel cette dérive a été établie du 24 avril au 19 juin.

Pour l'ensemble des analyseurs équipés d'un détecteur FID, à savoir les analyseurs Perkin Elmer, Chromatotec et VOC 71M Environnement SA/FID, il est possible de constater une réponse très stable de la réponse des détecteurs.

A l'opposé, pour les deux analyseurs équipés de détecteurs PID, à savoir les analyseurs VOC 71M Environnement SA/PID et GC 955 Synspech, une dérive à long terme sensible est observable sous la forme de la diminution des aires des pics enregistrées pour le mélange gazeux étalon. Cette dérive de la réponse du détecteur PID reste, tout au long de la période de suivi, inférieure au critère de performance de 10% pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA/PID ; elle est beaucoup plus variable selon la période choisie pour l'analyseur Synspech et peut parfois dépasser le critère de performance de 10%. Néanmoins, il est à noter que si un étalonnage régulier est réalisé (intervalle maximum de deux semaines entre les étalonnages) alors cette dérive reste acceptable compte tenu des exigences de la norme 14 662-3.

Analyseur
Perkin
Elmer



Analyseur
VOC 71M
Environnement SA
FID

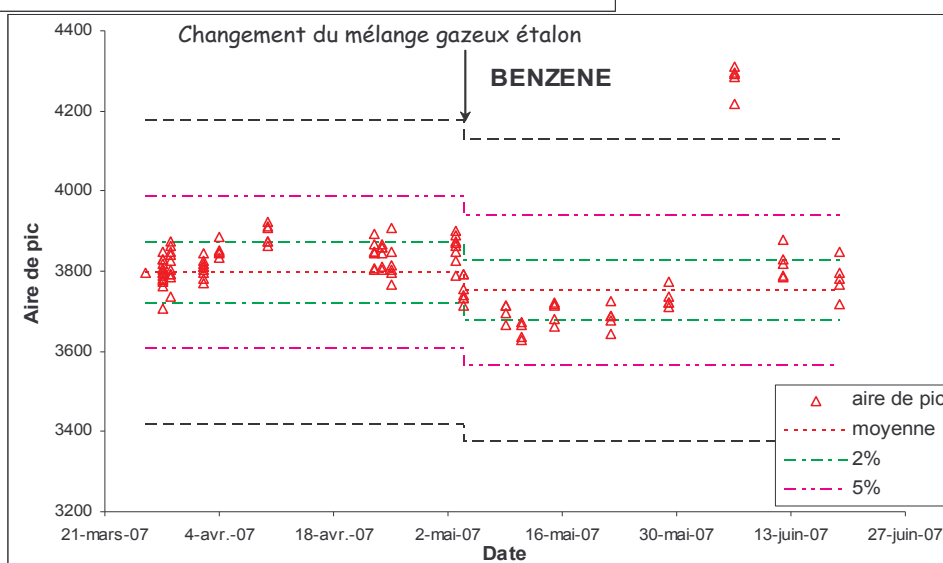


Figure 4.1 : Suivi de la réponse des analyseurs à long terme sous la forme de l'aire du pic de benzène = f(date de l'analyse du mélange gazeux étalon)

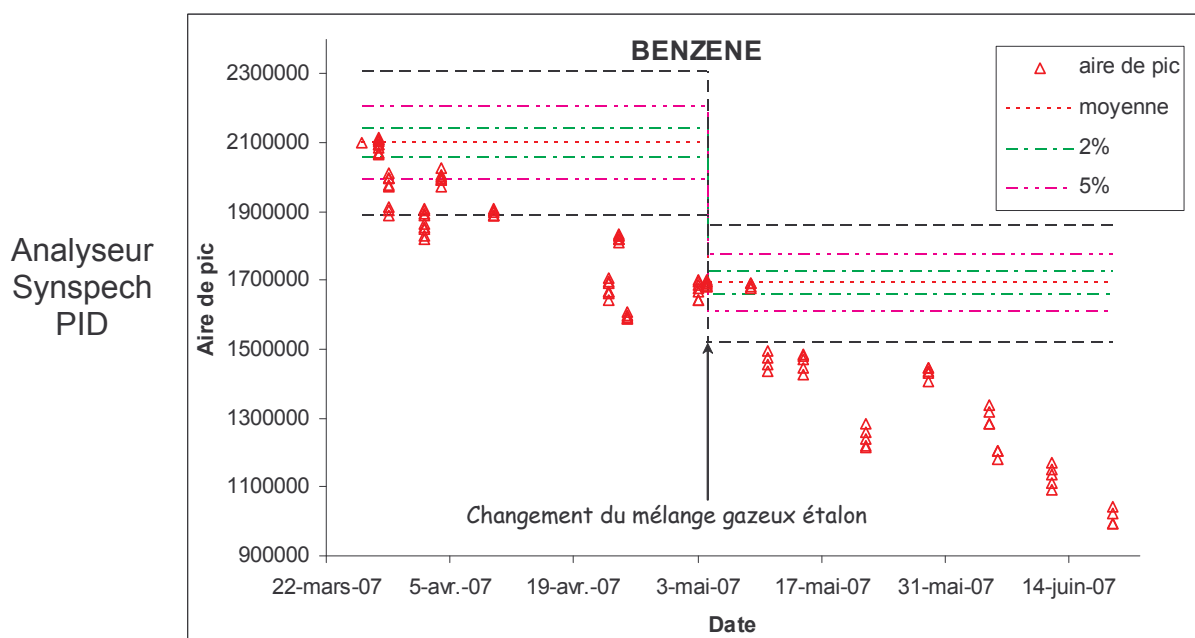
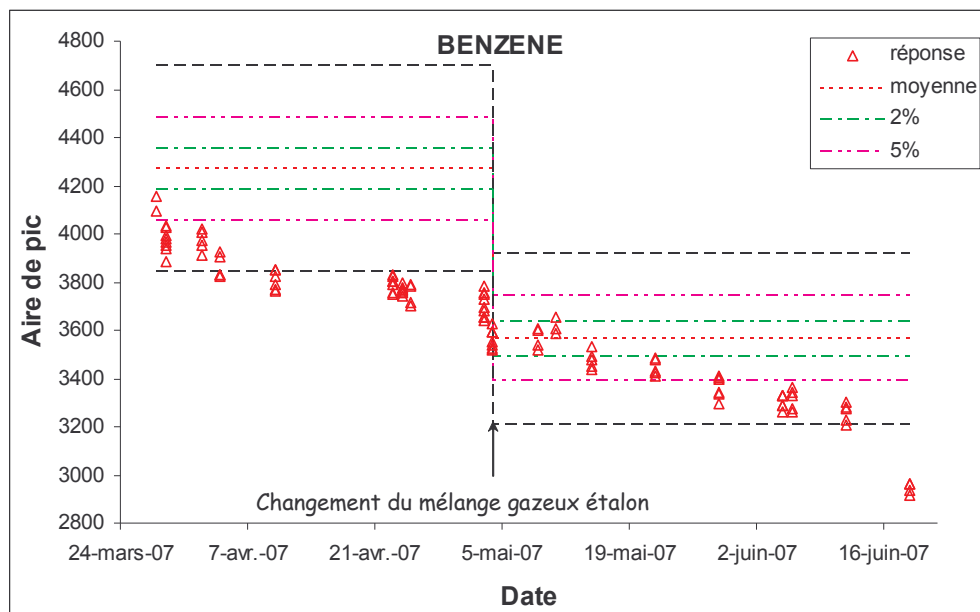


Figure 4.1bis: Suivi de la réponse des analyseurs à long terme sous la forme de l'aire du pic de benzène = $f(\text{date de l'analyse du mélange gazeux étalon})$

4.2 – Evolution temporelle des concentrations

La figure 4.2 présente un extrait des courbes d'évolution temporelle des concentrations en benzène mesurées avec les 5 analyseurs en parallèle sur le site de la porte d'Auteuil du dimanche 20 mai au lundi 28 mai 2007. On peut noter une dynamique temporelle homogène de l'ensemble des analyseurs avec globalement deux pointes de concentrations quotidiennes correspondant aux deux périodes de pointe journalière de la circulation automobile.

Un zoom est présenté sur la figure 4.3. Il permet de mettre en évidence de manière très nette des différences très sensibles des niveaux de benzène mesurés.

En effet, il est possible de remarquer que l'analyseur GC 955 Synspech sous-évalue de manière importante les concentrations en benzène comparativement aux autres analyseurs. A l'opposé, l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA surévalue de manière sensible ces mêmes concentrations. Les trois autres analyseurs présentent une relativement bonne cohérence des teneurs mesurées.

4.3 – Corrélations entre les analyseurs

Afin d'étudier les corrélations entre les différents analyseurs, en particulier pour le benzène, l'analyseur Perkin Elmer a été pris comme référence et les teneurs des autres analyseurs ont donc été tracées en fonction des teneurs mesurées par l'analyseur Perkin Elmer. A noter que pour établir ces courbes, il a été nécessaire de moyenniser les deux valeurs quart-horaires délivrées par les analyseurs automatiques de BTEX correspondant aux deux prélèvements les plus proches de celui effectué par l'analyseur Perkin Elmer. Les prélèvements de ces différents analyseurs se chevauchent à quelques minutes près.

La figure 4.4 présente les corrélations obtenues pour l'ensemble des analyseurs sur la période du 11 mai au 02 juin 2007, à partir d'environ 460 couples de valeurs. Il convient de noter que les concentrations en benzène qui ont permis d'établir ces courbes (moyennes des concentrations sur ½ heure) n'excèdent pas $6\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'analyseur Perkin Elmer.

De manière logique avec ce qui a été présenté précédemment, il apparaît que les corrélations sont relativement bonnes avec des coefficients R^2 variant 0,87 et 0,90. Cependant les pentes des courbes obtenues mettent en évidence :

- une bonne cohérence entre les teneurs en benzène mesurées par les analyseurs Perkin Elmer et Chromatotec
- la nette sous-évaluation des teneurs mesurées par l'analyseur Synspech
- la très sensible surévaluation des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA (une pente supérieure à 2 est obtenue)
- une surévaluation de l'ordre de 25% des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA par rapport à l'analyseur Perkin Elmer.

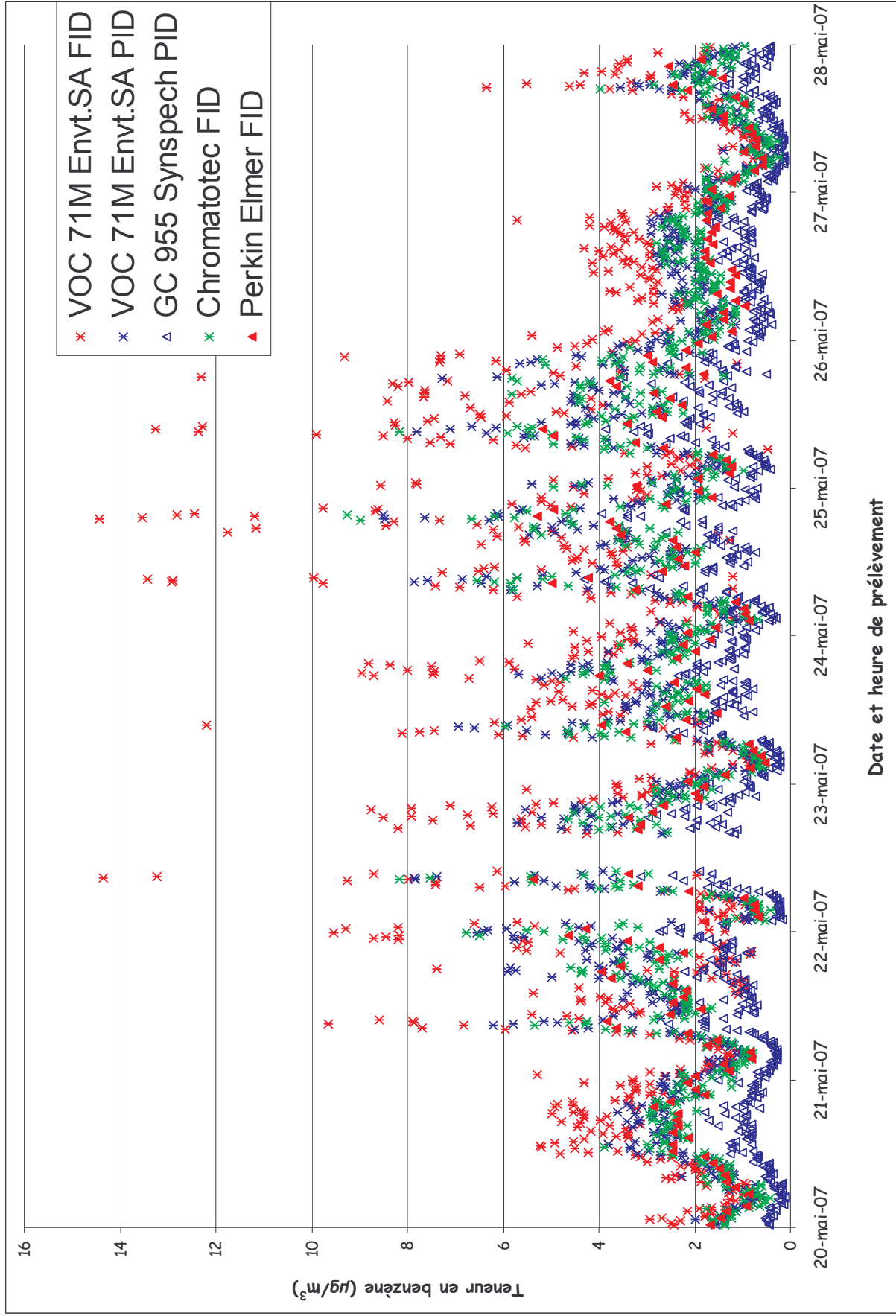


Figure 4.2 : Evolution temporelle des concentrations en benzène mesurées du 20 au 28 mai 2007 à l'aide de 5 analyseurs automatiques de COV

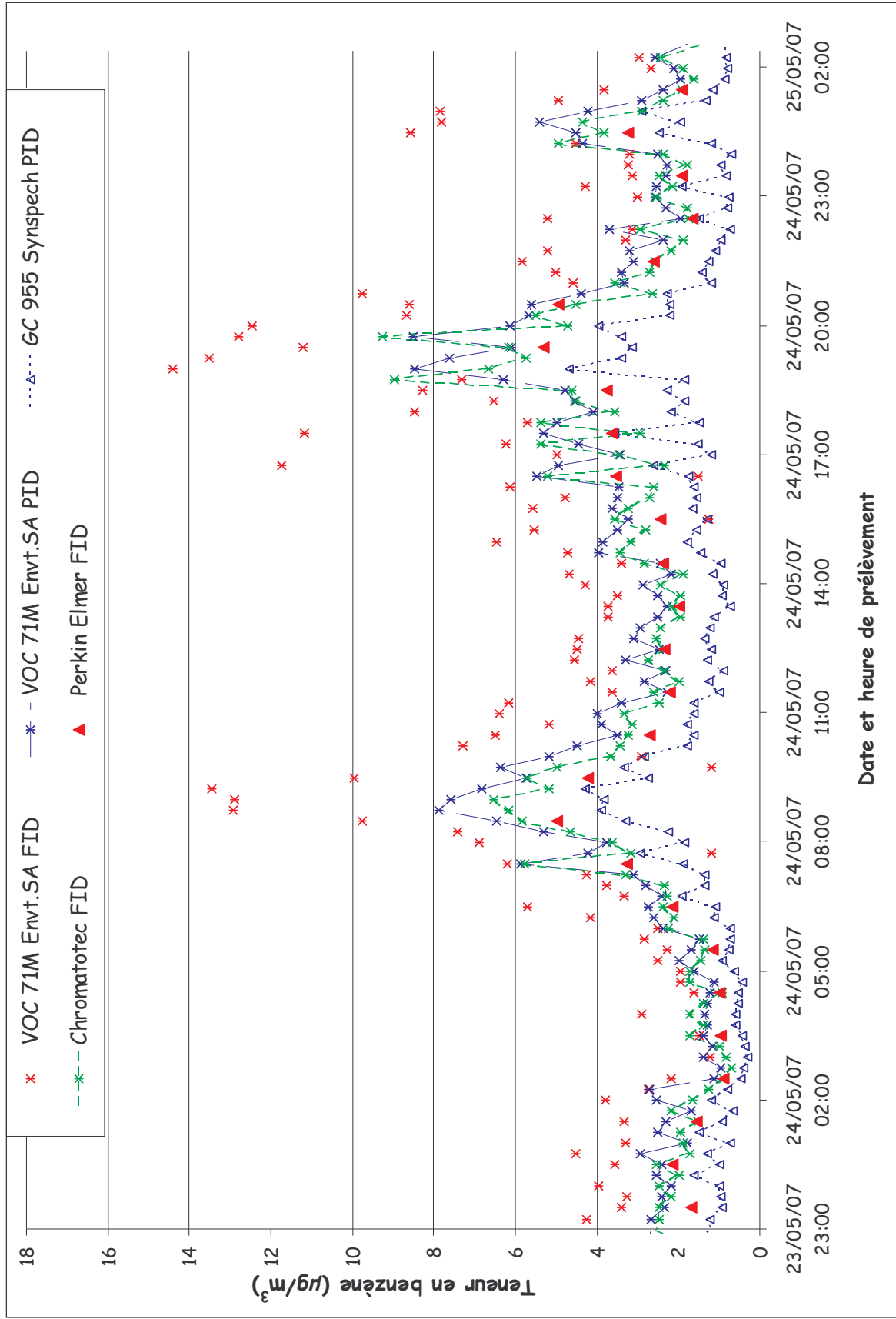


Figure 4.3 : Evolution temporelle des concentrations en benzène mesurées (ZOOM sur la journée du jeudi 24 mai 2007) à l'aide de 5 analyseurs automatiques de COV

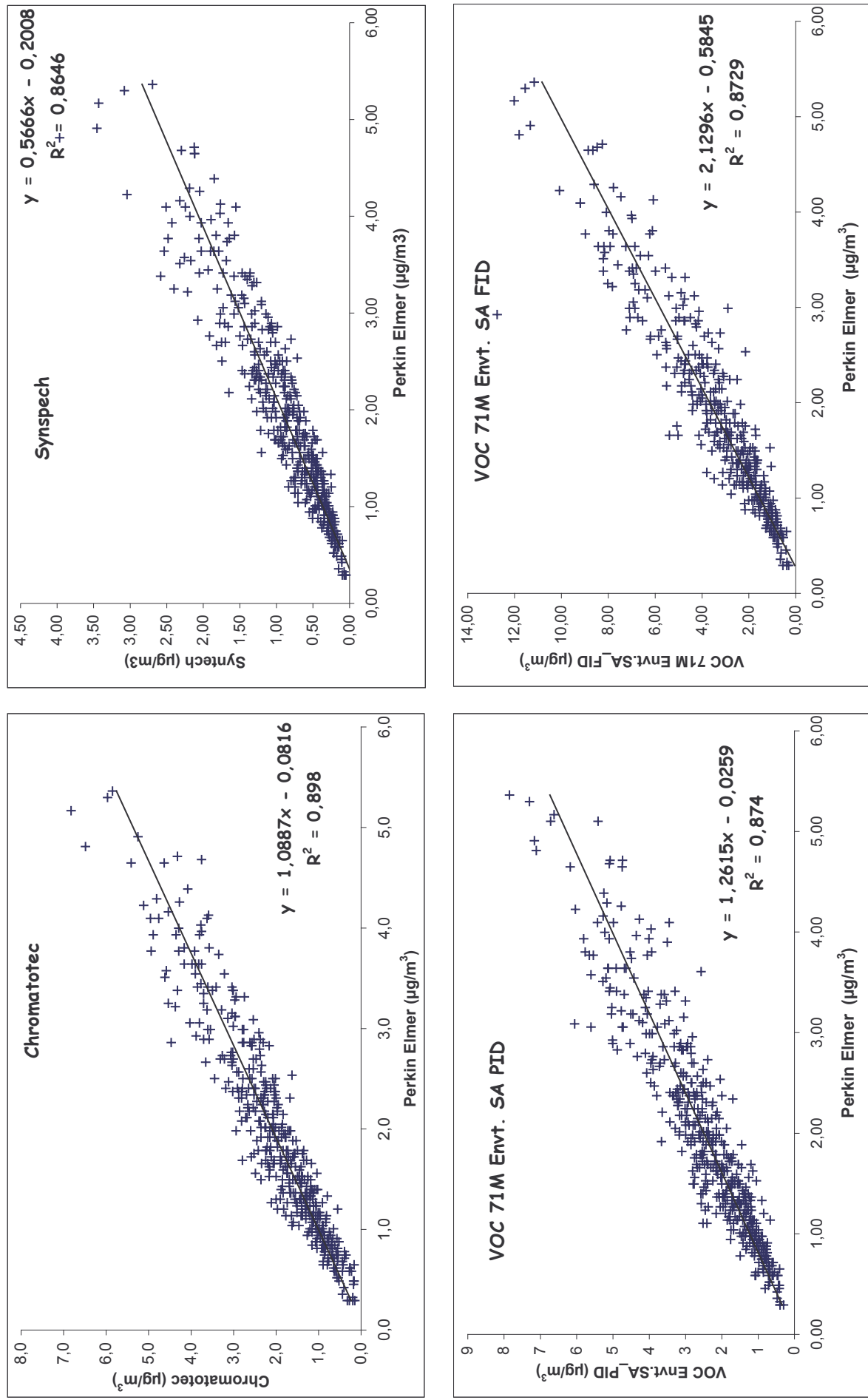


Figure 4.4 : Corrélations entre les teneurs mesurées en benzène par les analyseurs automatiques de BTEX et l'analyseur Perkin Elmer

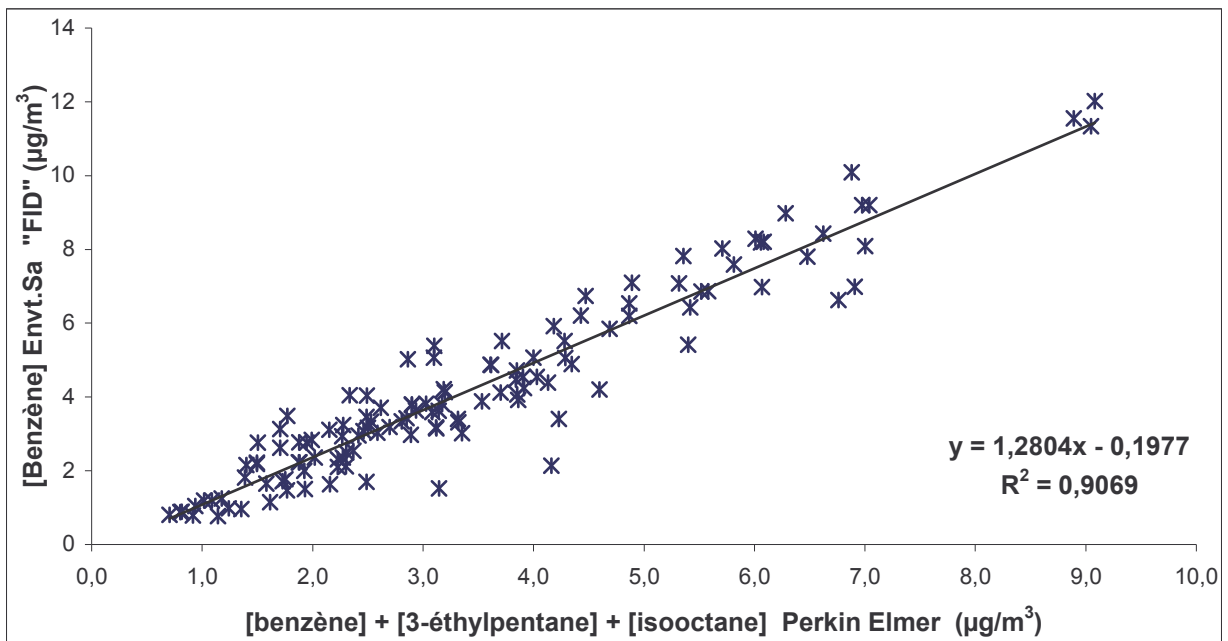
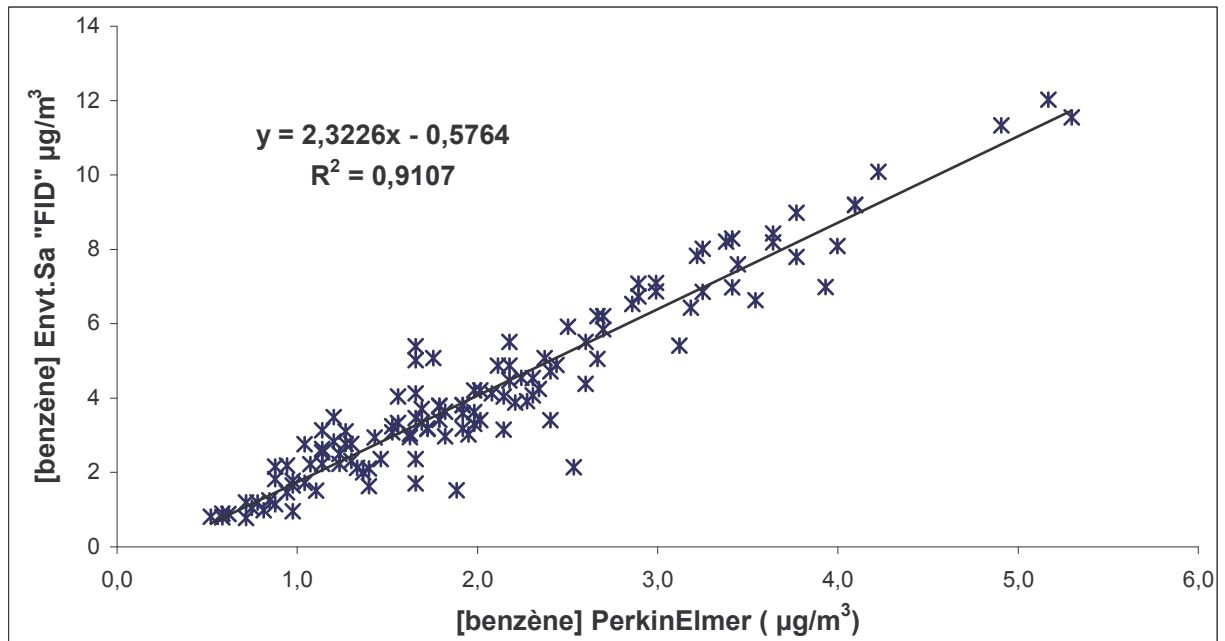


Figure 4.5 : Corrélations entre les teneurs mesurées en benzène par l'analyseur automatique VOC 71M/FID Environnement SA et la somme des teneurs en benzène, 3-éthylpentane et isooctane mesurées par l'analyseur Perkin Elmer pour la période du 22 au 27 mai 2007

4.4 – Analyses complémentaires

Pour ce qui est des résultats obtenus avec **l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA**, compte tenu des coélutions mises en évidence au cours de la réception technique des analyseurs au laboratoire (cf § 3.4.2.3 et 3.4.3), il a été jugé intéressant d'étudier comment évoluait la corrélation entre les deux analyseurs si la somme des teneurs des trois composés coélus sur l'analyseur Environnement SA était quantifiée à partir des données de l'analyseur Perkin Elmer. Ainsi, à partir des données collectées sur cinq jours (22 au 27 mai 2007) soit 125 couples de points la somme : ([benzène]+[3-éthylpentane]+[isooctane]) quantifiée à partir des données Perkin Elmer a été calculée et tracée. La figure 4.5 présente les résultats obtenus. On peut ainsi voir que la teneur en benzène est très largement surévaluée par l'analyseur Environnement SA par rapport à l'analyseur Perkin Elmer (pente = 2,32) et que la coélution du benzène avec le 3-éthylpentane et l'isooctane permet d'expliquer en grande partie cette surévaluation (pente = 1,28 si les données Perkin Elmer en benzène sont additionnées aux teneurs évaluée en 3-éthylpentane et isooctane).

Pour ce qui est de **l'analyseur Synspech**, des échanges avec la société qui assure la distribution en France de cet analyseur (Néréides) concernant les résultats obtenus au cours de l'étude de la linéarité (cf § 3.1.6) a eu pour conséquence de réaliser un étalonnage de l'analyseur différent de ce qui est habituellement réalisé.

Il a été jugé nécessaire de réaliser une « auto-linéarisation » de la réponse de l'analyseur automatique. Cette autolinéarisation a pour but de réaliser un étalonnage multi-point de l'analyseur tout en ne disposant que d'un seul mélange gazeux étalon. En effet, comme cela a été spécifié dans le § 2.4, l'échantillonnage de l'air est assuré à l'aide d'une seringue d'échantillonnage calibrée qui permet le prélèvement de l'air par aspiration d'un volume de 18,5mL de gaz. Le volume de la seringue étant relativement faible, 5 aspirations successives de la seringue sont réalisées pour assurer l'échantillonnage de la totalité du volume souhaité. Par conséquent, il est tout à fait possible de réaliser un étalonnage de l'analyseur en ne faisant que 1 aspiration (soit un volume de l'ordre de 18,5mL), puis 2 aspirations (soit un volume de 2*18,5mL), puis 3 aspirations et ainsi de suite jusqu'à 9 aspirations tel que cela est prévu dans le programme d'autolinéarisation de l'analyseur. Au final cette procédure revient à simuler l'analyse de plusieurs mélanges gazeux étalon tout en ne disposant que d'un seul mélange gazeux étalon. Ainsi de manière précise :

- le programme d'autolinéarisation utilise 9 "aspirations" de la seringue d'échantillonnage en partant de la concentration la plus élevée possible. Une fois parvenu à la fin de la mesure de la dernière "aspiration", il fait un point à trois quarts d' "aspiration", puis un point à une "demi-aspiration" et enfin un point à un quart d' "aspiration". Ce qui fait donc un total de 12 points dont 9 à un nombre entier d'"aspirations" et 3 à une fraction d'"aspiration" .
- Chaque point est mesuré au cours d'un unique "run" de 30 minutes ce qui implique une durée de l'autolinéarisation de 6 heures. Il n'y a donc pas plusieurs "runs" par point, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de répétition de la mesure.
- Si on part d'une bouteille à 5 ppb, la concentration des 9 "aspirations" correspond donc 13,5 ppb, 8 stroke à 12 ppb, et ainsi de suite jusqu'à 1 "aspiration" correspondant à 1,5 ppb, $\frac{3}{4}$ "aspiration" à 1,125 ppb, $\frac{1}{2}$ "aspiration" à 0,75 ppb et $\frac{1}{4}$ à 0,375 ppb.

L'autolinéarisation doit toujours être faite avant l'étalonnage. De même, toute autolinéarisation doit être suivie d'un étalonnage ce qui conduit la durée de cette procédure à un peu plus de 10h.

Cette procédure a donc été réalisée sur l'analyseur Synspech le 12 juin et les 5 analyseurs automatiques ont été de nouveau mis en parallèle du 12 au 19 juin 2007.

La figure 4.6 présente les corrélations obtenues pour l'ensemble des analyseurs sur la période du 12 au 19 juin 2007, à partir d'environ 150 couples de valeurs.

De manière logique avec ce qui a été présenté précédemment, il apparaît que les corrélations sont relativement bonnes avec des coefficients variant 0,86 et 0,87. Cependant concernant les pentes des courbes obtenues les mêmes conclusions peuvent être tirées pour les analyseurs Environnement SA et Chromatotec :

- une bonne cohérence entre les teneurs en benzène mesurées par les analyseurs Perkin Elmer et Chromatotec,
- la très sensible surévaluation des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA (un facteur supérieur à 2 est obtenu),
- une surévaluation de l'ordre de 28% des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA par rapport à l'analyseur Perkin Elmer,

par contre pour ce qui est des résultats obtenus avec l'analyseur Synspech, il est possible de constater une nette amélioration des résultats avec une pente à 0,73 (à la place de 0,57 obtenue précédemment) mais il persiste une sous-évaluation des teneurs l'ordre de 25% si on considère l'analyseur Perkin Elmer comme référence.

4.5 – Résultats concernant les autres composés

Afin d'étudier les corrélations entre les différents analyseurs, en particulier pour le toluène et les para+méta-xylènes, comme pour le benzène l'analyseur Perkin Elmer a été pris comme référence et les teneurs des autres analyseurs ont donc été tracées en fonction des teneurs mesurées par l'analyseur Perkin Elmer. A noter que pour établir ces courbes, il a été, de la même manière que pour le benzène, nécessaire de moyenner les deux valeurs quart-horaires délivrées par les analyseurs automatiques de BTEX correspondant aux deux prélèvements les plus proches de celui effectué par l'analyseur Perkin Elmer. Les prélèvements de ces différents analyseurs se chevauchent à quelques minutes près.

Les figures 4.7 et 4.8 présentent les corrélations obtenues pour l'ensemble des analyseurs sur la période du 11 mai au 02 juin 2007, à partir d'environ 460 couples de valeurs. Il convient de noter que les concentrations en toluène et para+méta-xylène qui ont permis d'établir ces courbes (moyennes des concentrations sur ½ heure) atteignent respectivement 25 et 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'analyseur Perkin Elmer.

Pour le toluène, il apparaît, à partir des nuages de points tracé, que les corrélations sont relativement bonnes avec des coefficients R^2 variant entre 0,82 et 0,86. Les pentes des droites de corrélation varient entre 1,08 et 1,20 ce qui met en évidence une bonne cohérence entre les teneurs en toluène mesurées par les différents analyseurs.

Pour le para+méta-xylène, il apparaît, à partir des nuages de points tracés, que les corrélations sont sensiblement moins bonnes que pour le benzène et le toluène avec des coefficients R^2 variant entre 0,56 et 0,60. Si on compare ces résultats par rapport à ceux du toluène, la plus grande dispersion des points observée pourrait être imputée aux concentrations sensiblement plus faibles mesurées pour le para+méta-xylène comparativement au toluène mais si on compare par rapport à ce qui avait été obtenu pour le benzène, on peut voir que les concentrations pour le para+méta-xylène sont du même ordre de grandeur voire un peu plus importantes que pour le benzène. Les pentes des droites de corrélation varient entre 1,08 et 1,27 ce qui néanmoins met en évidence une bonne cohérence entre les teneurs en para+méta-xylène mesurées par les différents analyseurs même si une assez grande dispersion des points apparaît.

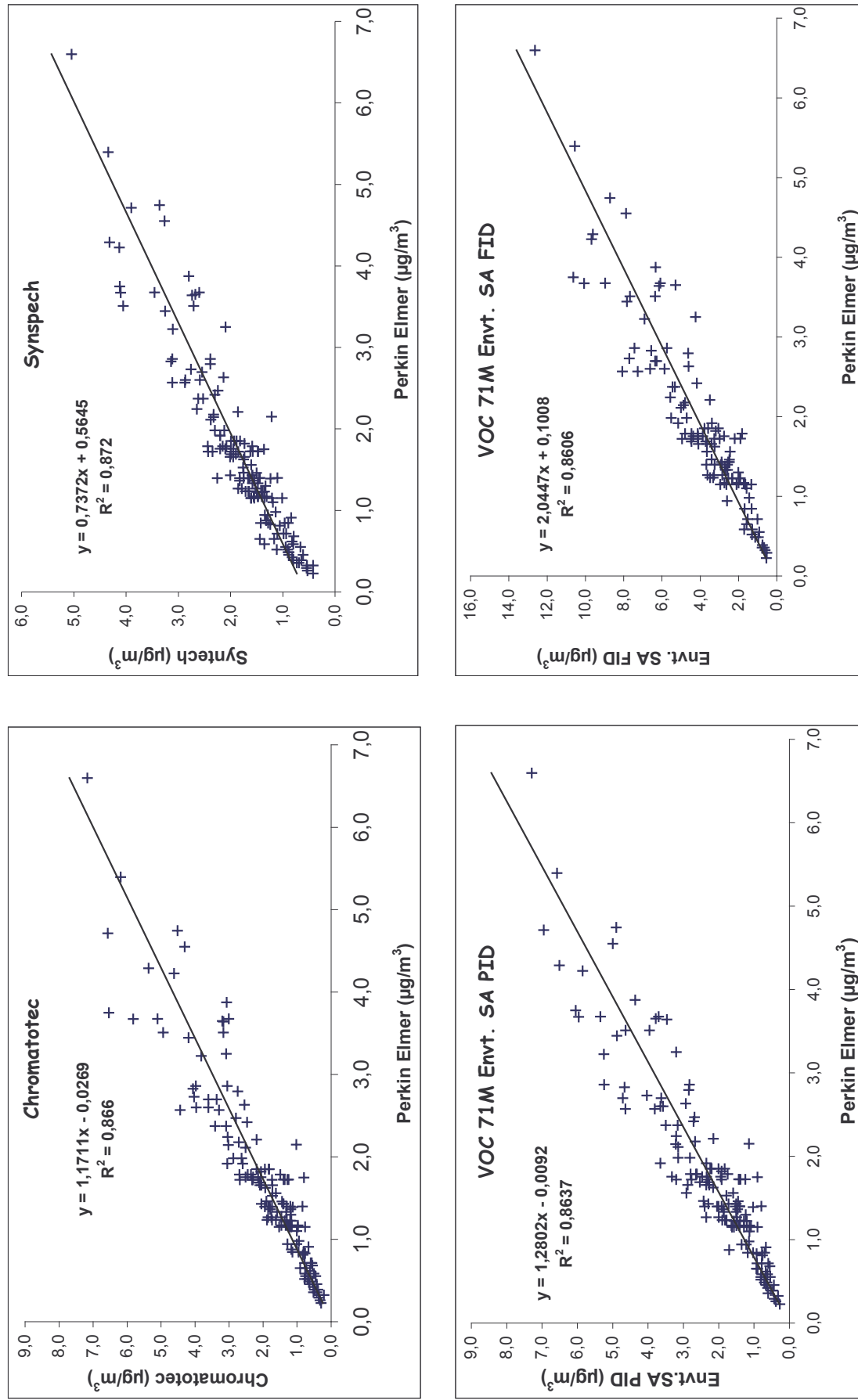


Figure 4.6 : Corrélations entre les teneurs mesurées en benzène par les analyseurs automatiques de BTEX et l'analyseur Perkin Elmer. L'analyseur Synspech ayant subi une autolinéarisation le 12 juin

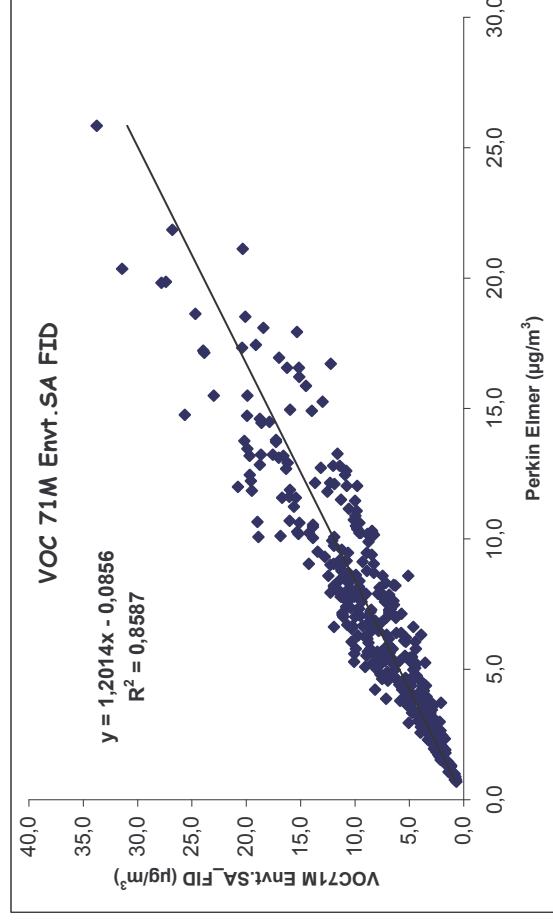
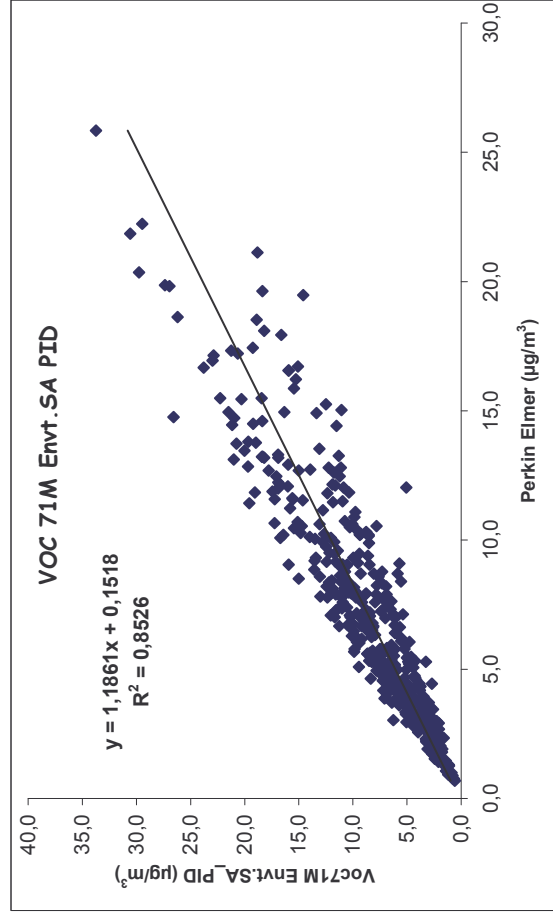
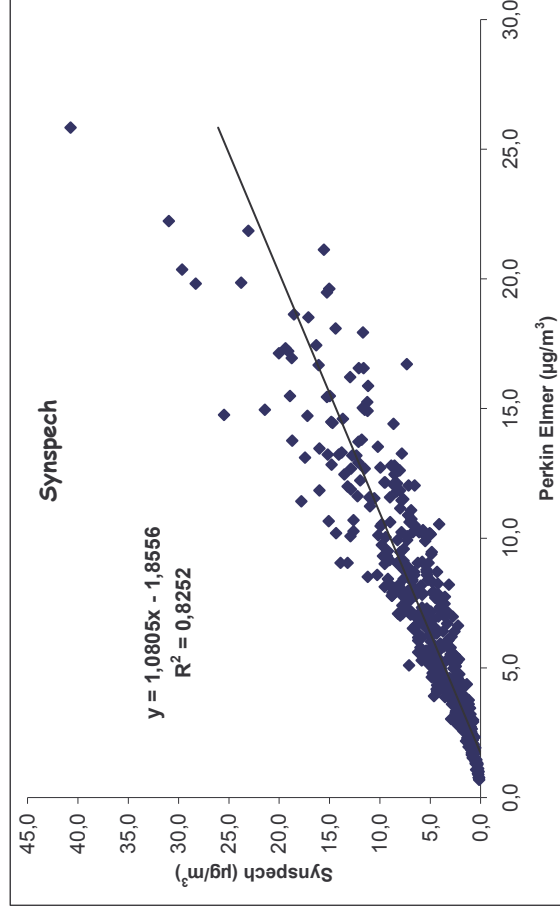
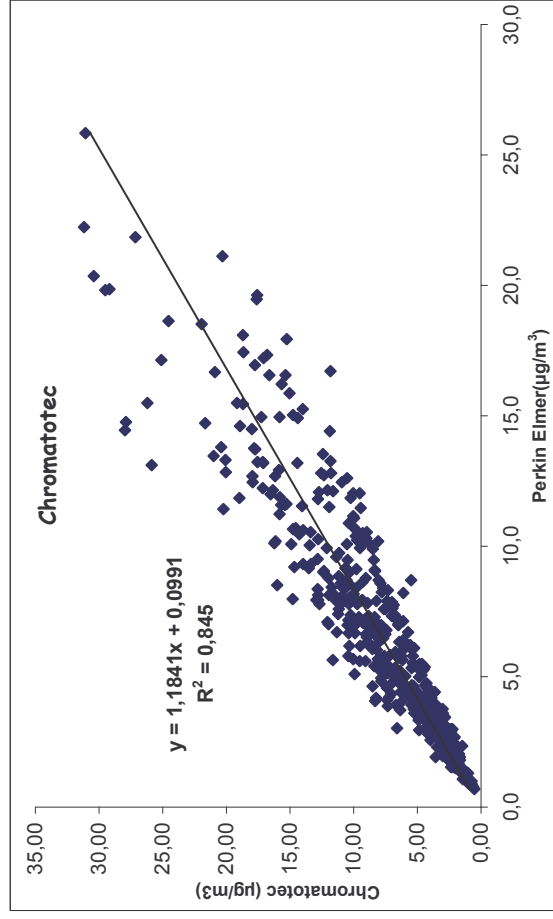


Figure 4.7 : Corrélations entre les teneurs mesurées en toluène par les analyseurs automatiques de BTEX et l'analyseur Perkin Elmer.

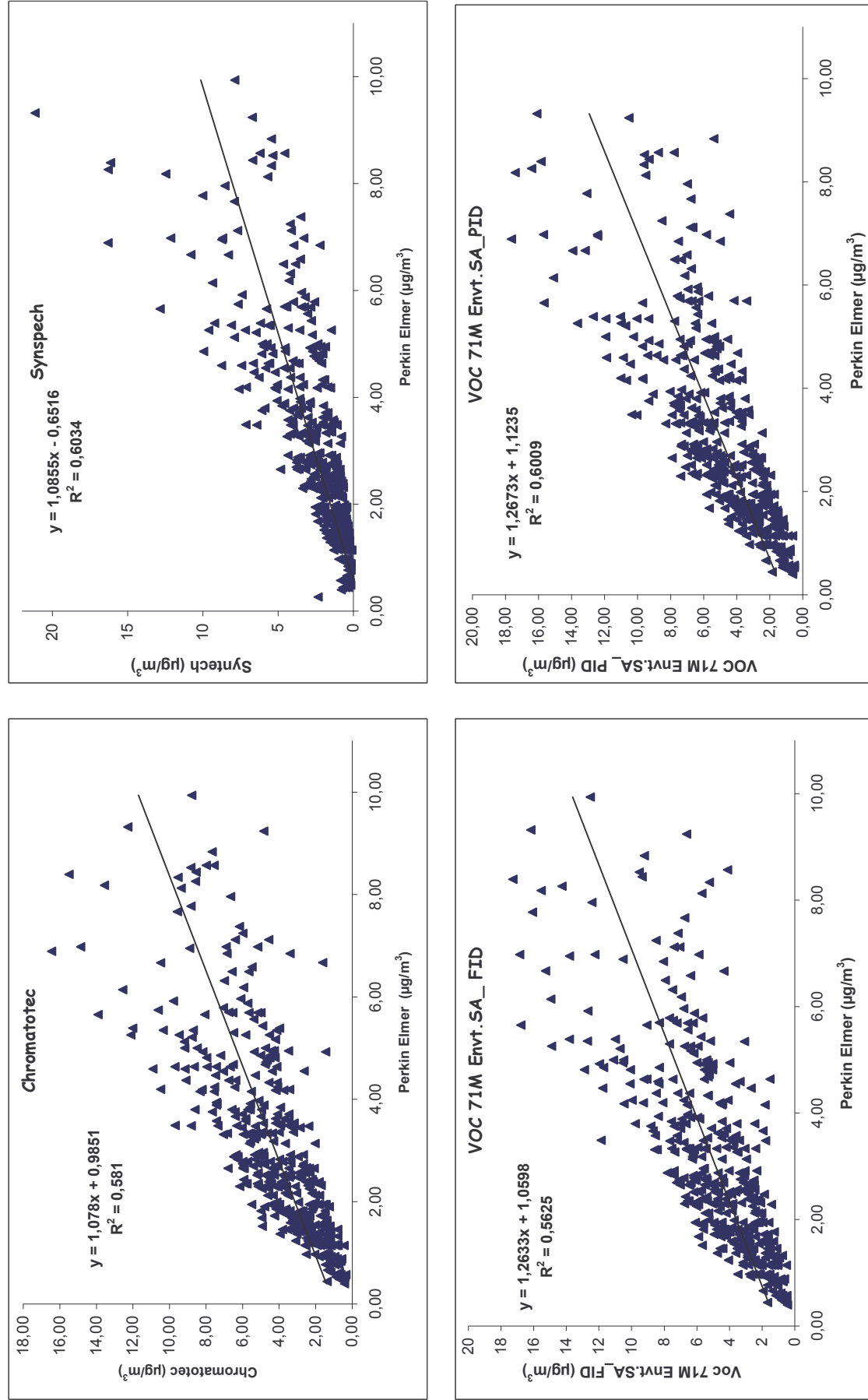


Figure 4.8 : Corrélations entre les teneurs mesurées en para-méta-xylène par les analyseurs automatiques de BTEX et l'analyseur Perkin Elmer.

5 – CONCLUSION

Cette étude avait pour objectif d'évaluer les performances analytiques de quatre analyseurs automatiques de BTEX en place en 2007 dans les différentes AASQA (VOC 71M Environnement SA/FID, VOC 71M Environnement SA/PID, GC 955 Synspech/PID, Chromatotec/FID),

Dans un premier temps, cette évaluation a porté sur un certain nombre de performances de ces analyseurs et l'examen des résultats obtenus pour évaluer la conformité par rapport aux exigences minimales de la norme 14 662-3. Les résultats obtenus ont mis en évidence des résultats sensiblement différents selon les analyseurs et les paramètres testés.

Pour ce qui est de la linéarité, trois des quatre analyseurs automatiques de BTEX testés (Chromatotec, VOC 71M Environnement SA FID, VOC 71M Environnement SA PID) satisfont globalement au critère de performance de la norme (résidu relatif de la fonction de régression linéaire devant être inférieur à 5% pour les points de concentration de 5, 15, 25, 35, 45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou dépassent très légèrement ce critère (5,2% pour l'analyseur Chromatotec pour le point de concentration à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Pour l'analyseur GC 955 Synspech, il a été mis en évidence un écart à la linéarité sensible avec des résidus qui atteignent 10% pour le point de concentration à 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cet écart à la linéarité permet d'expliquer, en ce qui concerne l'analyseur Synspech, les résultats obtenus lors de la mise en parallèle des analyseurs sur site et met en évidence la nécessité soit de réaliser une auto-linéarisation de l'analyseur lors de son étalonnage sur site ou d'utiliser un mélange étalon possédant une concentration en benzène proche des teneurs mesurées sur site. Il apparaît néanmoins que la mesure des concentrations inférieures au point d'échelle seront sous-évaluées alors que les concentrations supérieures au point d'échelle seront surévaluées.

Pour ce qui est de l'effet mémoire, les analyseurs Chromatotec et Synspech mesurent, lors de la seconde analyse de l'air zéro qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène, des concentrations en benzène inférieures à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et satisfont donc aux exigences imposées par la norme. Par contre, pour les analyseurs VOC 71M Environnement SA FID et PID, les teneurs mesurées en benzène lors de la seconde analyse de l'air zéro, qui suit immédiatement l'analyse de la plus forte concentration en benzène, sont respectivement de 1,02 et 0,88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et ne satisfont donc pas aux exigences imposées par la norme.

Pour ce qui est de la répétabilité, l'ensemble des analyseurs présentent une répétabilité à la valeur limitée inférieure à 5% et une répétabilité à 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ inférieure à 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et satisfont aux exigences imposées par la norme.

Concernant la sensibilité des analyseurs à l'interférence des COV, l'analyseur Chromatotec n'est pas sensible aux COV testés en accord avec le fait qu'aucun COV ne présente de coélution avec le benzène. Pour l'analyseur Environnement SA, la variation de la réponse est de l'ordre de 100% pour l'analyseur équipé d'un détecteur FID et reste limitée à environ 10% pour l'analyseur équipé d'un détecteur PID. Pour l'analyseur Synspech, la réponse est très nettement sous-évaluée lors de l'ajout du mélange des composés organiques interférents, sous-évaluation de l'ordre de 40%.

En termes de limite de détection, pour l'ensemble des analyseurs automatiques de BTEX testés, les limites de détection sont inférieures à 0,05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dans un second temps, l'ensemble des analyseurs ont été placés sur un même site d'étude avec pour objectif de comparer les comportements et résultats des analyseurs testés dans les conditions réelles d'utilisation d'une AASQA.

En termes de dérive à long terme, pour l'ensemble des analyseurs équipés d'un détecteur FID, à savoir les analyseurs de BTEX Chromatotec et VOC 71M Environnement SA/FID, il est possible de constater une réponse très stable de la réponse des analyseurs. A l'opposé, pour les deux analyseurs équipés de détecteurs PID, à savoir les analyseurs VOC 71M Environnement SA/PID et GC 955 Synspech, une dérive à long terme sensible est observable sous la forme de la diminution des aires des pics enregistrées pour le mélange gazeux étalon. Cette dérive de la réponse du détecteur PID reste, tout au long de la période de suivi, inférieure au critère de performance de 10% pour l'analyseur VOC 71M Environnement SA/PID ; elle est beaucoup plus variable selon la période choisie pour l'analyseur Synspech et peut parfois dépasser le critère de performance de 10%.

Pour ce qui est de l'évolution temporelle des concentrations, une dynamique temporelle homogène de l'ensemble des analyseurs est observable avec globalement deux pointes de concentrations quotidiennes correspondant aux deux périodes de pointe journalière de la circulation automobile avec cependant des différences très sensibles des niveaux de benzène mesurés.

Afin d'étudier les corrélations entre les différents analyseurs, en particulier pour le benzène, l'analyseur Perkin Elmer a été pris comme référence et les teneurs des autres analyseurs ont donc été tracées en fonction des teneurs mesurées par l'analyseur Perkin Elmer. Il est apparu que les corrélations sont relativement bonnes avec des coefficients variant 0,87 et 0,90. Cependant les pentes des courbes obtenues mettent en évidence :

- une bonne cohérence entre les teneurs en benzène mesurées par les analyseurs Perkin Elmer et Chromatotec
- la nette sous-évaluation des teneurs mesurées par l'analyseur Synspech pouvant s'expliquer par l'écart à la linéarité observé pour cet analyseur
- la très sensible surévaluation des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA (un facteur supérieur à 2 est obtenu) pouvant s'expliquer par la sensibilité de l'analyseur à l'interférence des COV
- une surévaluation de l'ordre de 25% des teneurs en benzène mesurées par l'analyseur VOC 71M/PID Environnement SA par rapport à l'analyseur Perkin Elmer.

Des analyses complémentaires ont permis d'expliquer l'origine de la surévaluation des teneurs en benzène mesurées sur le site de proximité trafic avec l'analyseur VOC 71M/FID Environnement SA (coélution du benzène avec le 3-éthylpentane et l'isooctane) et ont permis de mettre en évidence que le fait d'utiliser la procédure d'« auto-linéarisation » de l'analyseur Synspech permettait de constater une nette amélioration des résultats avec une pente de régression à 0,73 (à la place de 0,57 obtenue sans « auto-linéarisation ») mais il persiste une sous-évaluation des teneurs l'ordre de 25% si on considère l'analyseur Perkin Elmer comme référence.

ANNEXES

ANNEXE 1

THEME GENERAL : METROLOGIE DU BENZENE ET DES COV PRECURSEURS

Etude n° 14 : Mesure du benzène

Responsable de l'étude : EMD

en collaboration avec : INERIS

Objectif

L'objectif de cette étude est de poursuivre les différentes actions engagées concernant la mesure du benzène dans les AASQA en particulier afin de permettre une mesure du benzène permettant de répondre aux exigences de la directive :

- Evaluer les performances de méthodes d'échantillonnages actif et passif (essais en chambre d'exposition et sur sites)
- Evaluer les performances de terrain des analyseurs automatiques selon la norme CEN 14 662 - 3
- Harmoniser les pratiques en matière de mesure du benzène en France.

Contexte et travaux antérieurs

Depuis plusieurs années des travaux ont été menés dans le cadre de la surveillance du benzène aussi bien par l'EMD que par l'INERIS. Ces travaux ont porté de manière générale sur :

- Tests en laboratoire et sur site urbain de plusieurs analyseurs BTEX (Chrompack, Environnement SA, Airmotec/Chromato-Sud, et Seres). Ces appareils ont été mis en parallèle avec l'analyseur de COV Perkin Elmer.
- Organisation de stages depuis 1998 avec pour objectif de permettre la formation du personnel technique des AASQA l'utilisation des analyseurs BTX.
- Réalisation d'une étude des différentes méthodes de l'étalonnage des analyseurs BTX
- Participation au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX
- Travaux portant sur la mesure du benzène par échantillonnage passif (de type Radiello) pour la mesure des BTEX aussi bien en chambre d'exposition que sur site.
- Travaux en chambre d'exposition afin de comparer différents systèmes de prélèvement par tubes, actifs et passifs (tubes passifs Perkin Elmer avec Carbopack B, Tubes passifs Radiello avec carbograph 4, Tubes actifs (système NPL) avec carbopack X, Tubes actifs (système UMEG) avec carbopack X)
- Organisation d'un exercice d'intercomparaison pour les BTX (10 laboratoires participants) en chambre d'exposition et sur site, en collaboration avec l'ASPA et le NPL. Des tubes passifs Radiello (thermodésorption et désorption par solvants) et Perkin Elmer ont ainsi été testés

- Animation du GT "Surveillance du benzène" en cours depuis 2005 avec notamment réalisation d'une enquête en vue d'établir un bilan concernant la surveillance du benzène dans les AASQA, début de rédaction d'un guide concernant la mesure du benzène
- Au cours de l'année 2006, les travaux ont été poursuivis sur l'échantillonnage passif mais un accent fort a été porté sur la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbo-pack X afin d'évaluer les différents critères de performance à renseigner qui sont précisés dans la norme 14 662-1. En premier lieu, il a été nécessaire de réaliser plusieurs essais afin d'évaluer le volume de perçage et sa reproductibilité d'un échantillonnage à l'autre. Une masse optimale d'absorbant à introduire dans le tube a été définie de manière à permettre d'augmenter au maximum la durée de prélèvement, l'objectif étant d'obtenir une durée minimale de prélèvement de 7 jours.

Travaux proposés pour 2007

Les travaux 2007 qui sont prévus sont dans la continuité des travaux 2006 en particulier dans le domaine de l'échantillonnage actif. Ainsi les actions porteront sur :

1) La méthode de référence (échantillonnage actif ou analyseur)

Echantillonnage actif

- **Poursuite des travaux afin de renseigner les différents paramètres de la méthode d'échantillonnage actif à évaluer** : efficacité de désorption, stabilité de l'échantillon, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité, répétabilité analytique.... Au final, l'ensemble des essais conduits doit permettre d'estimer les incertitudes-types associés à chacun de ces paramètres de la méthode. D'autres paramètres plus spécifiques du préleveur seront également renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage. A terme, l'ensemble des essais réalisés permettra de calculer l'incertitude de la mesure du benzène à l'aide de différents systèmes de prélèvement (action EMD)
- **Poursuite de l'étude d'intercomparaison** en particulier sur site de différents systèmes de prélèvements actifs et passifs et interprétation des résultats obtenus (action INERIS)
- **Complément de l'étude d'intercomparaison en chambre d'exposition** entre différents systèmes de prélèvements actifs avec la conduite d'essais à faible concentration comme demandé en GT "Surveillance du benzène" (essais à 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) (action INERIS)
- **Complément des essais nécessaires au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène** à l'aide d'échantillonneurs automatiques : paramètres spécifiques des différents préleveurs afin d'évaluer l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage (action INERIS)

Analyseurs automatiques

- **Essais sur sites de 5 analyseurs BTEX** aujourd'hui en place dans les différentes AASQA (Environnement SA/FID, Environnement SA/PID, Synspech/FID, Synspech/PID, Chromato-Sud) pour tester le comportement de ces analyseurs au laboratoire selon les exigences minimales de la norme 14 662-3 et sur le terrain. Les résultats permettront également d'alimenter le calcul d'incertitude (action EMD)

2) La méthode indicative (échantillonnage passif)

- **Finalisation des essais nécessaires à la réalisation du calcul d'incertitudes pour les tube passifs** Perkin Elmer (en particulier : essais dans les conditions extrêmes basses) (action INERIS)

3) Les travaux du GT "benzène"

- **Poursuite de l'animation du GT "Surveillance du benzène"** et finalisation du guide portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène

Renseignements synthétiques – étude 14

Titre de l'étude		Mesure du benzène	
Personne responsable de l'étude		Nadine LOCOGE (EMD) Eva LEOZ-GARZIANDIA (INERIS)	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD : 800	INERIS : 450	LNE :
Heures de technicien	EMD : 900	INERIS : 700	LNE :
Document de sortie attendu	Rapport + guide de recommandations finalisé pour la mesure du benzène		
Lien avec le tableau de suivi CPT	2) La métrologie		
Lien avec un groupe de travail	GT "Surveillance du benzène"		
Matériel à acquérir pour l'étude	EMD : désorbeur INERIS : préleveur automatique (SASS), onduleurs, désorbeur 1 tube		

**ANNEXE 2**

NEREIDES	<p style="text-align: center;">REMARQUES SUR LE RAPPORT LCSQA MESURE DU BENZENE 3/3 : TESTS D'EVALUATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES DE BTEX</p>
-----------------	---

La société SYNSPECH a identifié une erreur de programmation dans la version du logiciel (v 4.5.6) présente sur l'analyseur de BTEX GC955 utilisé lors de cette étude. Cette erreur est à l'origine de la sous-évaluation constatée par rapport à l'analyseur utilisé comme référence.

Une nouvelle version du logiciel, corrigeant cette erreur, sera bientôt disponible.

Il est à noter que le GC955 de SYNSPECH a passé avec succès un test d'approbation type réalisé par l'UMEG, selon la norme EN 14662-3. Cependant, les essais effectués à cette occasion n'avaient pas permis de détecter cette erreur de logiciel.

Le rapport du test réalisé par l'UMEG est disponible sur le site internet de SYNSPECH (www.synspec.nl), dans la partie « Articles / Tests » ou suivant le lien :

<http://www.synspec.nl/pdf/certificaten/UMEGtest%20EN14662-3.pdf>