

THEME 2

MESURES EN CONTINU : ANALYSEURS DE BTEX

Nadine LOCOGE, Alexandre TOMAS

Bilan de la mise en place des analyseurs de BTEX

Bilan de la mise en place en France des analyseurs de BTEX

40 réseaux

Année 2000: 14 réseaux équipés avec 20 analyseurs

Année 2002: 23 réseaux équipés avec 44 analyseurs

- Répartition
- 12 61M Envt SA (AIRMOVOC ChromatoSud)
 - 14 Syntech GC 855
 - 16 VOC 71M Envt SA
 - 2 2000G SERES

Formation du personnel des réseaux à la mesure de BTEX

Objectif : former le personnel des AASQA à l'utilisation des analyseurs BTEX

Organisation d'un stage de 2,5 jours (formateurs : EMD + INERIS)

Bilan : la formation a démarré en 1998

- Les analyseurs BTEX étudiés : Environnement SA BTX 61M/Chromato-Sud AIRMOVOC, Syntech GC 855, Environnement SA VOC71M
- Nombre de réseaux concernés : 20
- Nombre de personnes formées : 36

1 stage organisé du 24 au 26 juin 2003

Bilan des BTEX

Technique et fréquence d'étalonnage

Etalonnage tous les 15 jours dans 50% des cas

**Bouteilles multi-constituants
basses teneurs (ppb)**

87 % des réseaux

Tubes à perméation mono-constituant

25 % des réseaux

en complément de la bouteille multi-constituants

**Bouteilles multi-constituants
hautes teneurs (ppm)**

**6% des réseaux
(1 seul réseau)**

Bilan des BTEX Taux de fonctionnement

BTX 61M Env SA —————● **de 38% à 96%**
(AIRMOVOC Chromato Sud)

GC 855 Syntech —————● **de 87% à 98%**

VOC 71M Env SA —————● **de 20% à 60%**

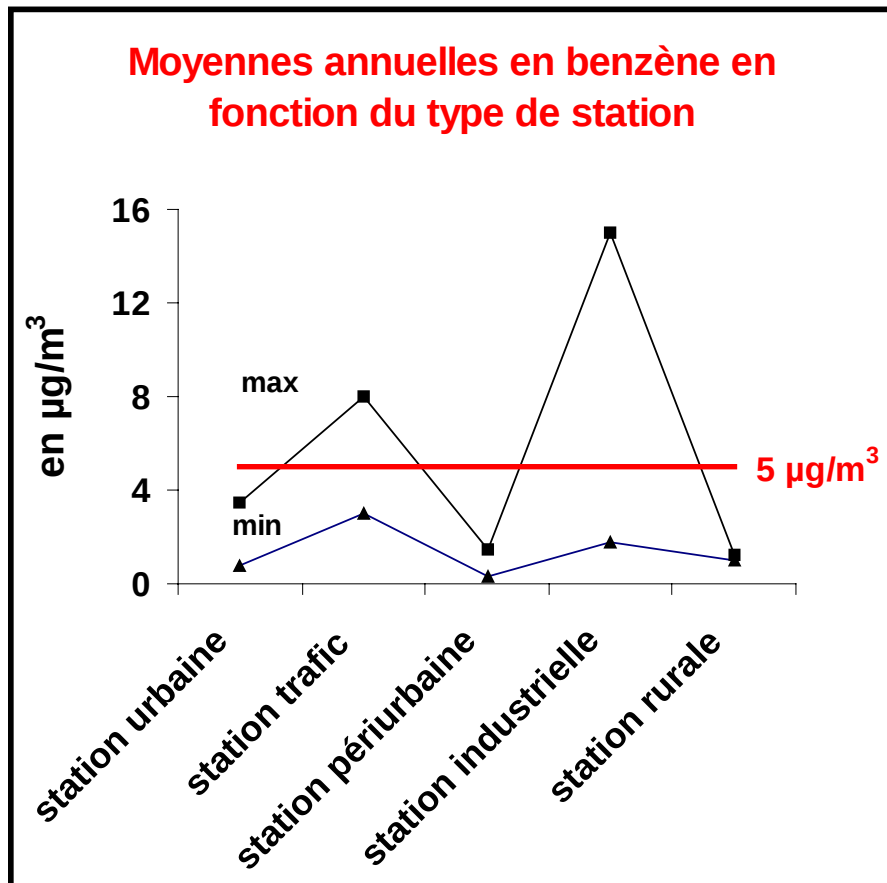
Bilan des BTEX

Principaux problèmes

- fuites: gaz vecteur N_2 notamment sur BTX 61M/Airmovoc
- dérives
 - réponse du détecteur sur analyseurs équipés de PID
 - des temps de rétention sur BTX 61M et VOC 71M
- problème de rapport [benzène]/[toluène] sur Syntech
⇒ réglé par changement de colonne car probablement dû à coélution du benzène avec un autre composé
- problèmes électriques, électroniques (carte mère),
et/ou informatiques (saturation du disque dur)

Bilan des BTEX: teneurs mesurées

Moyennes annuelles ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)



toluène:

4 à 19 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urbain

3 à 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rural

éthylbenzène:

0,4 à 8,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urbain

mp-xylènes:

1 à 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urbain

o-xylène:

0,8 à 7,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ urbain

Le dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

- Modification de la composition des deux cartouches de prélèvement : rétention du 1,3-butadiène à température ambiante
- longueur de la colonne analytique de 13 mètres (au lieu de 10 mètres)
- différence de programmation de la température de la colonne analytique (palier à 34°C) + programmation de la pression du gaz vecteur

dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

- Répétabilités des aires des pics bonne : de 1 à 2% selon le composé pour des concentrations de 0,9 à 5ppb
- Répétabilité des temps de rétention très bonne : <0,08% pour BTEX, 0,4% pour 1,3-butadiène
- Bonne stabilité dans le temps des temps de rétention (permettant l'identification automatique des pics)
- Dérive de la réponse du signal de l'ordre de 0,4% par jour pour l'ensemble des composés pour PID1, de l'ordre de 0,2% pour PID2

→ étalonnage à adapter

dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

- Linéarité du signal délivré par le PID dans la gamme standard d'utilisation ($0-200\mu\text{g}/\text{m}^3$) : courbure de la réponse de détecteur à $110\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le 1,3-butadiène, $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène et environ $170\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les autres composés
- Limites de détection intrinsèques : $0,02\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le 1,3-butadiène et environ $0,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les autres composés
- Limites de détection pratiques : selon minimum d'aire

dosage du 1,3-butadiène à l'aide de l'analyseur VOC 71M Environnement SA

- Coélution de plusieurs alcanes ou alcènes avec les BTEX et butènes très proches du 1,3-butadiène

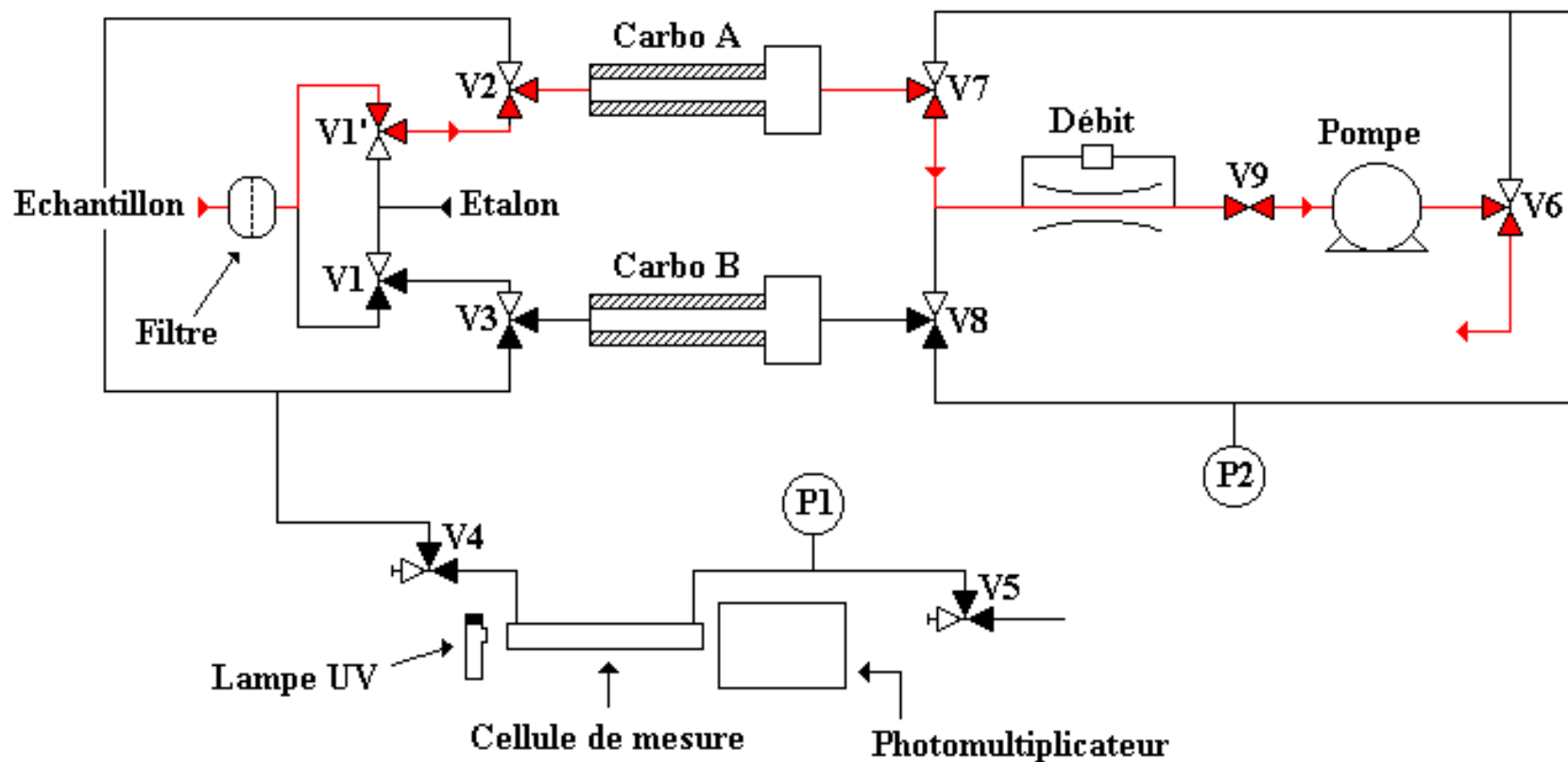
MAIS détecteur PID spécifique → réponse des composés susceptibles d'interférer sensiblement inférieure à la réponse des BTEX sauf pour le styrène coélué avec l'ortho-xylène

- Comparaison avec l'analyseur Perkin Elmer :
 - bonne sensibilité de l'analyseur vis à vis des pointes de pollution
 - bonne stabilité des temps de rétention ⇒ aucune erreur d'identification des BTEX MAIS quelques erreurs d'identification pour 1,3-butadiène (sans modification des paramètres d'identification)
 - coefficients de corrélation proches de 0,99 pour l'ensemble des composés

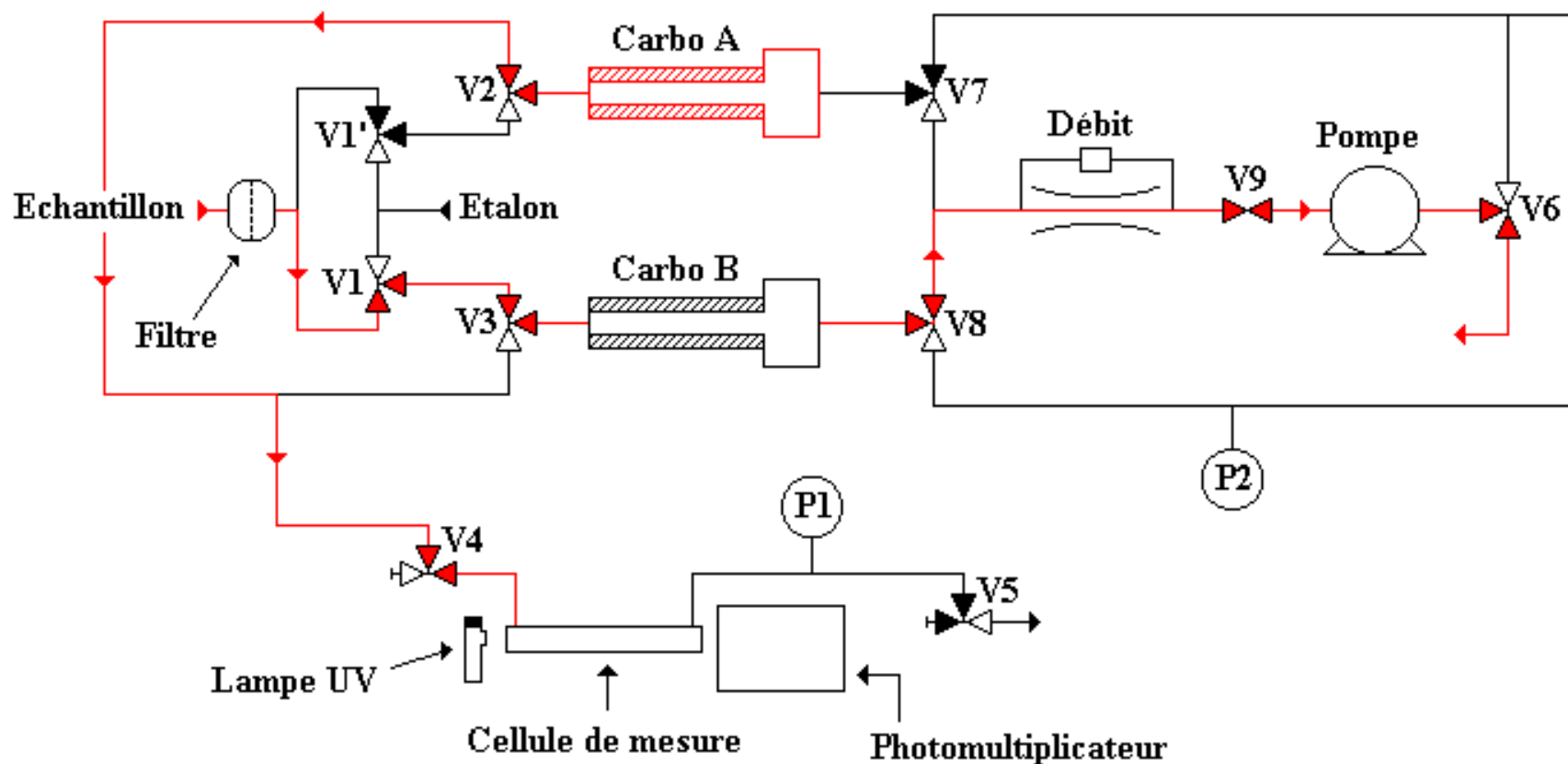
Etude de l'analyseur BTX 2000G SERIES



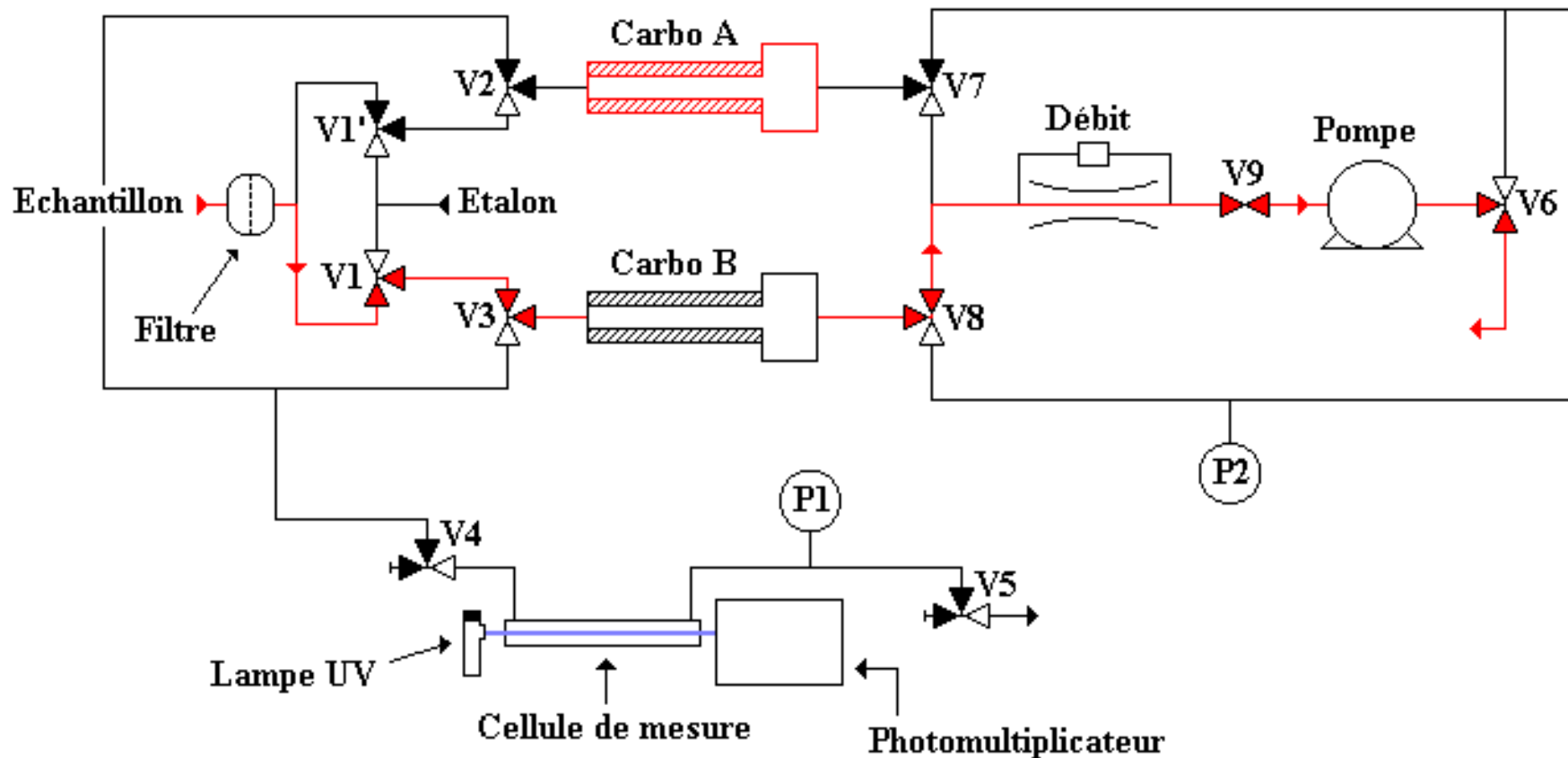
Echantillonnage Carbo A - Refroidissement Carbo B



Transfert Carbo A - Echantillonnage Carbo B

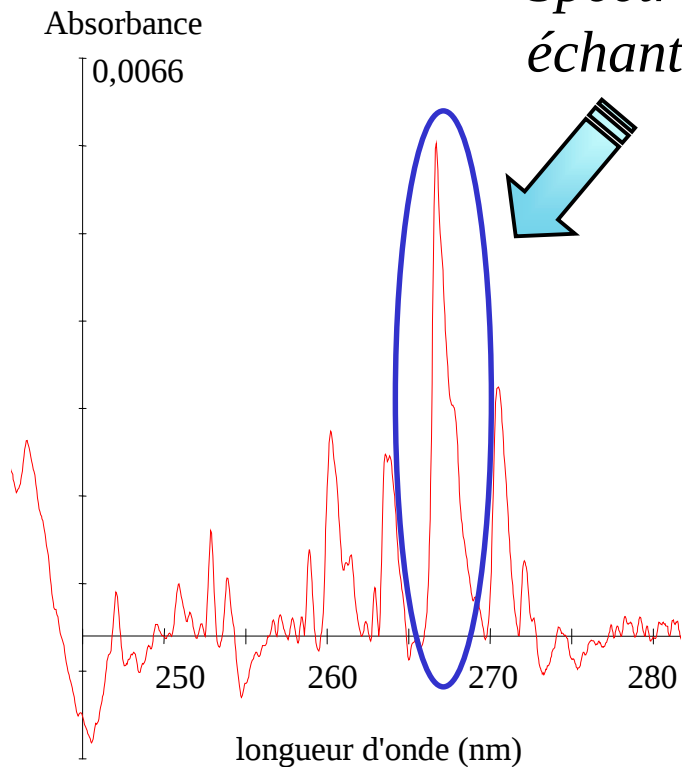


Etape de mesure

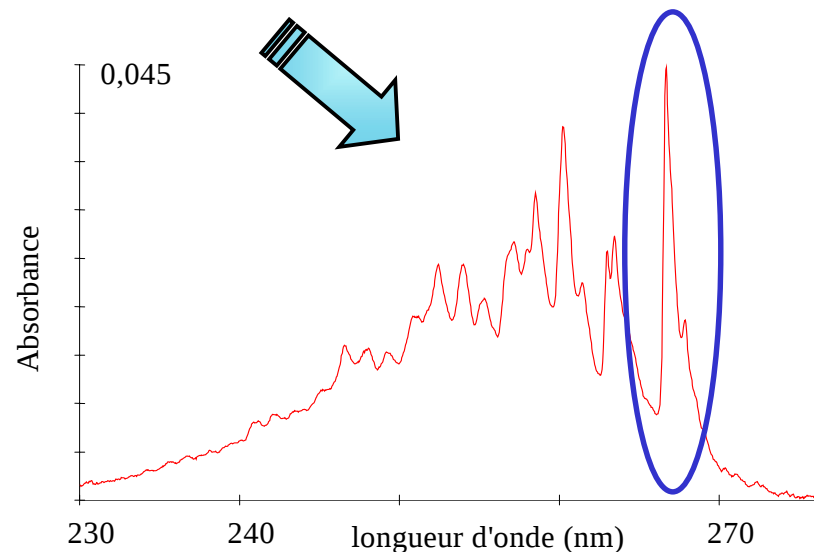


RESULTATS (1)

Spectre d'absorption d'un échantillon d'air ambiant



Spectre UV du toluène



RESULTATS (2)

Concentrations en BTX dans le spectro (~ ppm)

Coefficients étalonnage spectro (usine)



Facteur d'enrichissement ($= V_{\text{cell}}/V_{\text{échant}}$)

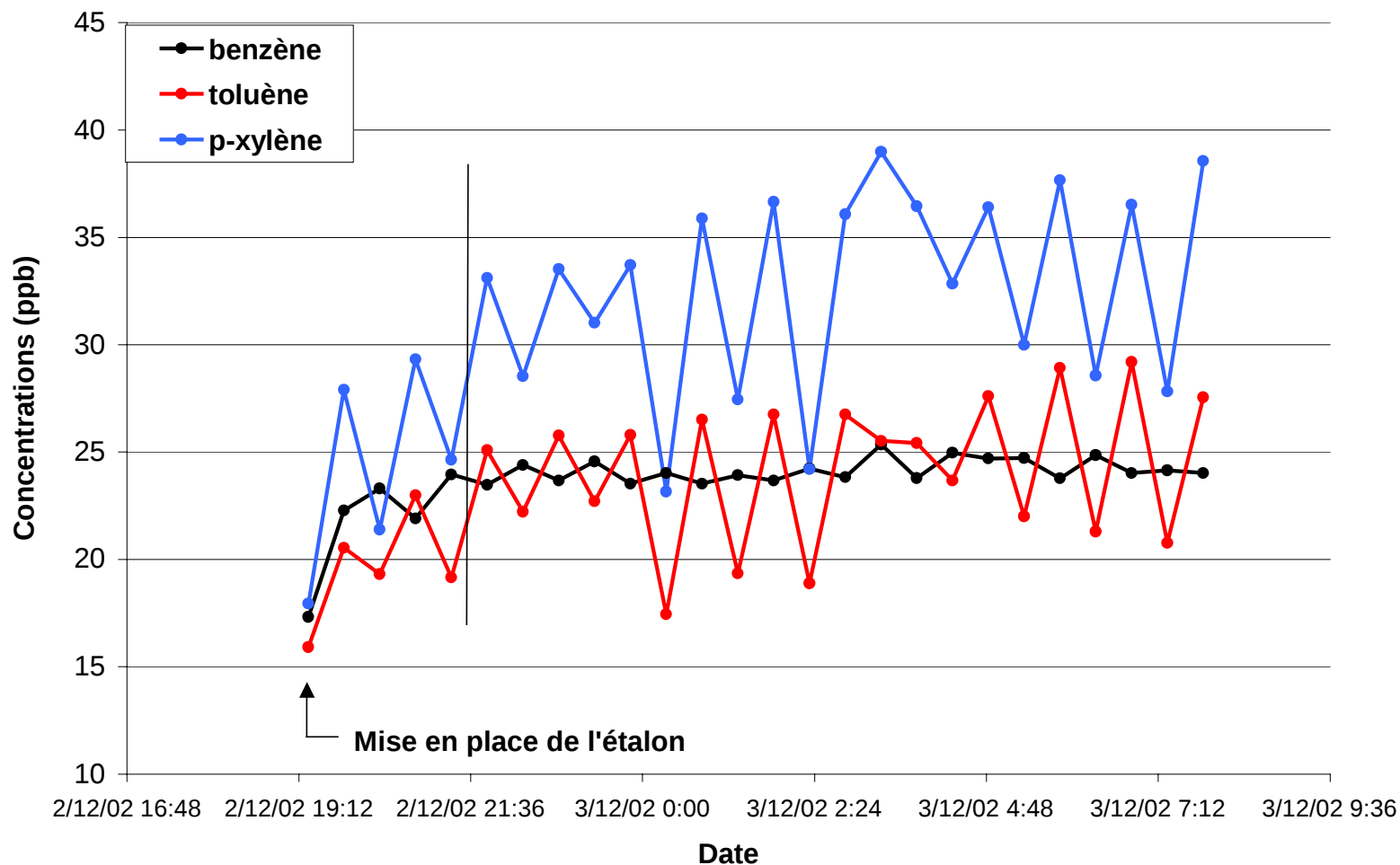


Coefficients étalonnage analyseur



Concentrations en BTX dans l'échantillon prélevé (~ ppb)

ETALONNAGE



Répétabilité

Coefficients de variation (%) calculés sur 10 mesures successives d'un étalon ~ 20 ppb

	Benzène	Toluène	p-Xylène
BTX Seres – Cycle 30 min	2.10	13.87	14.33
BTX Seres – Cycle 1 h	4.29	14.26	9.31
VOC 71 M	0.53	0.44	0.52



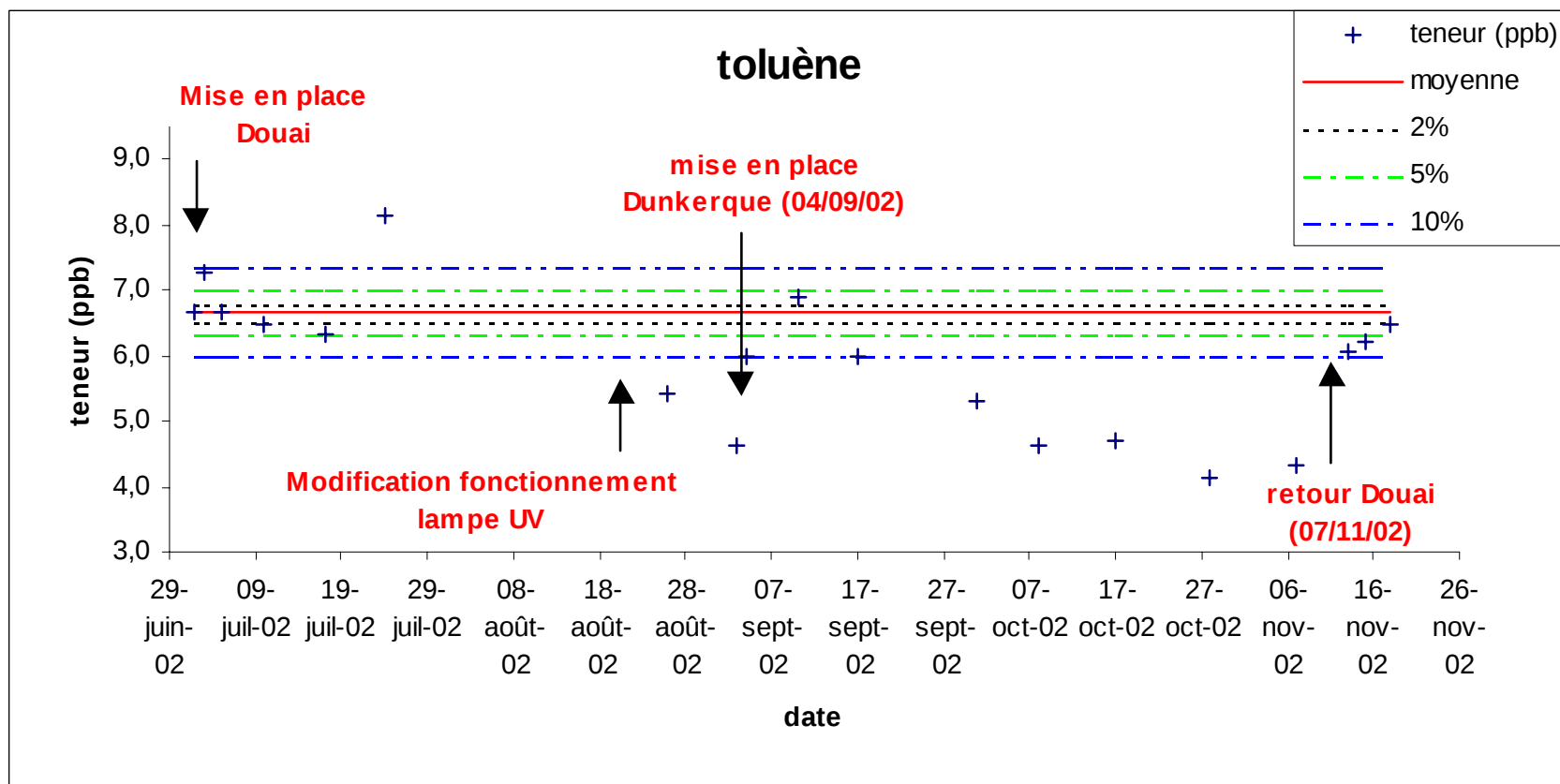
Différence importante carbo A / carbo B



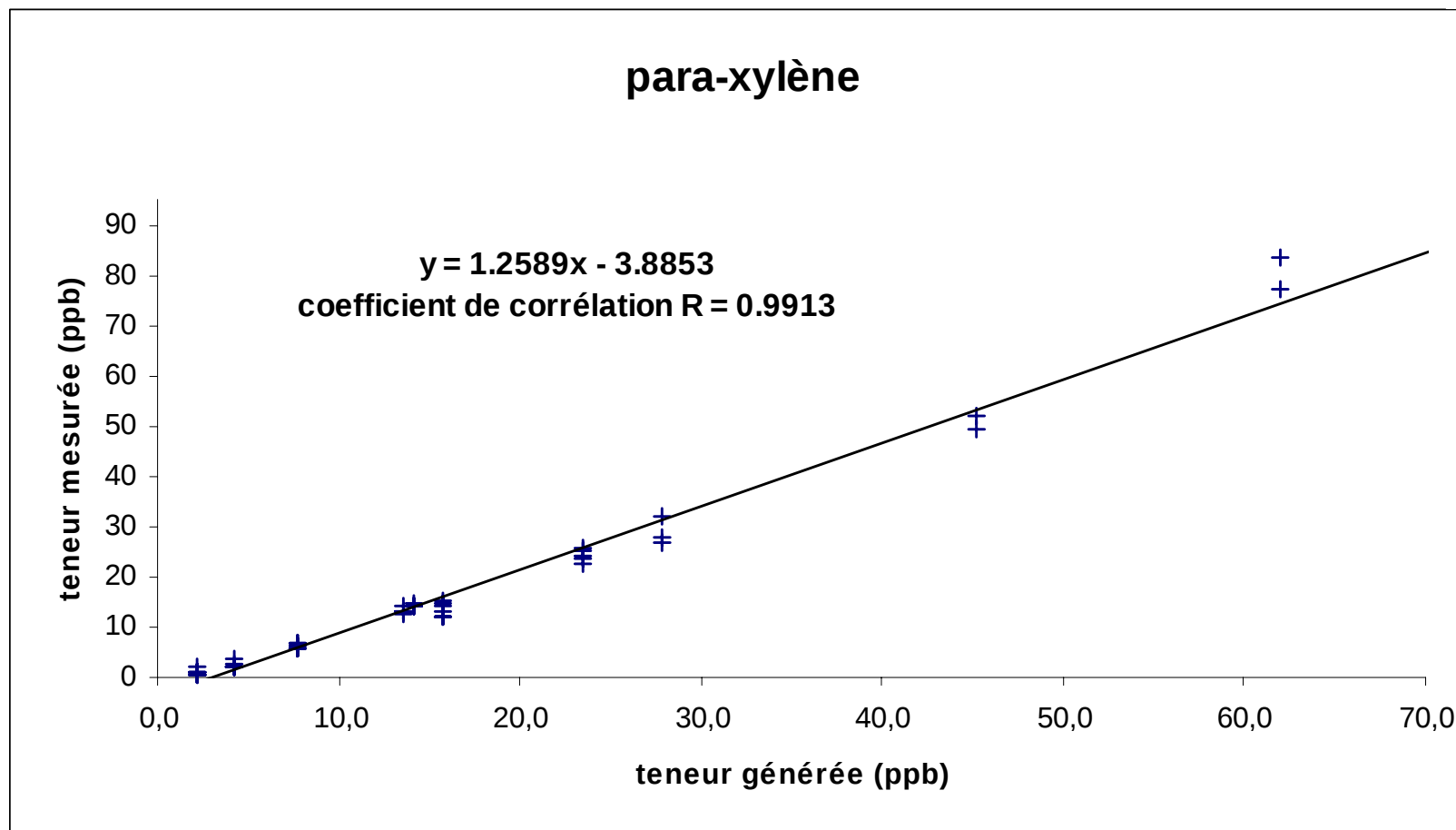
Répétabilité médiocre pour le toluène et le p-xylène

Stabilité

Passage d'un étalon ppb tous les 10 jours sur 4 mois



Linéarité



Limites de détection

- ❖ Echantillonnage d'un étalon gazeux ppb (2 niveaux de concentrations) + échantillonnage air zéro
- ❖ Utilisation de la loi de Student : $LD = t \times S$

	benzène		toluène		p-xylène	
	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb	$\mu\text{g.m}^{-3}$
Air zéro (30 min)	0,49	1,59	2,10	7,94	1,48	6,54
Niveau 1 (30 min)	0,83	2,70	2,15	8,14	1,55	6,85
Niveau 2 (30 min)	0,64	2,08	2,55	9,65	1,79	7,91
Moyenne (30 min)	0,65	2,12	2,22	8,05	1,60	7,10
Air zéro (1 h)	0,09	0,29	0,62	2,35	0,62	2,74
VOC 71 M	0,02	0,08	0,03	0,10	0,03	0,13



Valeur limite en benzène = $5 \mu\text{g.m}^{-3}$

Résultats de la limite de quantification

Appareil en fonctionnement « quart-horaire ».

- 3.3 et 3.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le benzène
- 17.2 et 24.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le toluène
- 21.4 et 30.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le p-xylène

Les valeurs de la limite de quantification observées sont relativement élevées compte tenu des 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle de la Directive.

INTERFERENTS

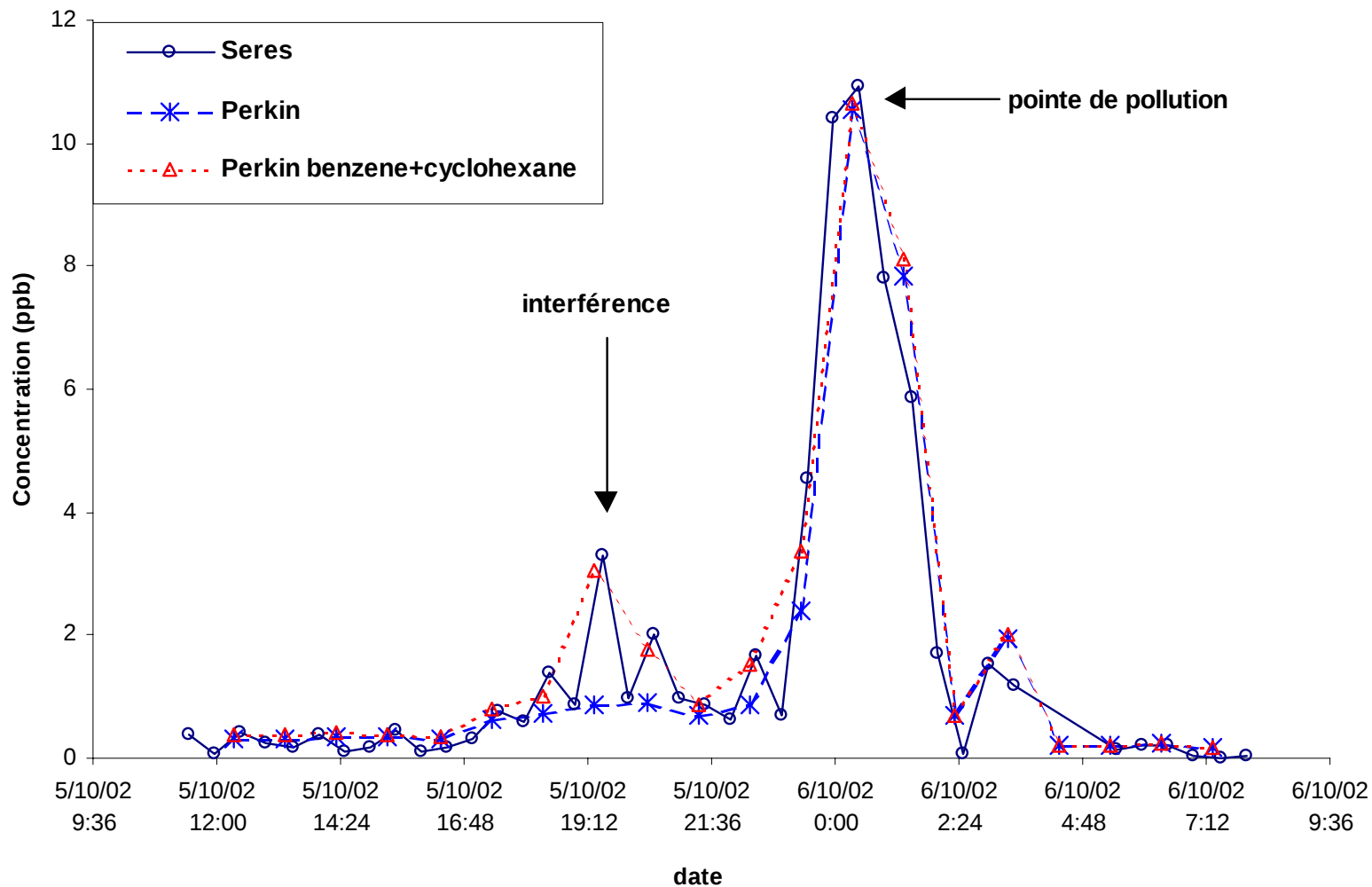
Principe absorption UV  Interférence par recouvrement des bandes spectrales

Tests effectués : analyseur en échantillonnage air zéro
injection du composé interférent pur (gazeux)
lecture des valeurs en BTX mesurées

Interférences relevées :

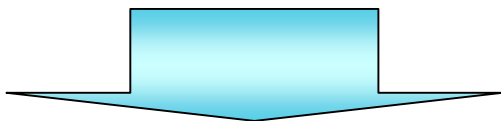
- ① Ethylbenzène - toluène
- ② Cyclohexane - benzène

Interférence cyclohexane - benzène



Campagne de mesure (sept. - nov. 2002) - Dunkerque

- Mise en place du BTX en parallèle avec TurboMatrix Perkin
- Station : urbaine influencée par l'industrie



	Benzène SERES	Benzène Perkin-Elmer
Durée d'échantillonnage	30 min	
Nombre de valeurs corrélées	773	
Moyenne (ppb)	0,70	0,65
Maximum (ppb)	10,91	10,54
Date et heure du maximum	5/10/02 23:20	5/10/02 23:20
Pente de la droite	1,04	
Coefficient de corrélation	0,90	
Limite de détection (ppb)	0,65	0,025
% de valeurs inférieures à la limite de détection	72	0

CONCLUSION

- ❖ **Analyseur simple et souple d'utilisation**
- ❖ **Linéarité** satisfaisante et **limites de détection** correctes en échantillonnage 1 h
- ❖ **Répétabilité et stabilité médiocres**
 - ➡ Étalonnage fréquent (10-15 jours) et long (6-8 h)
 - ➡ Nécessité d'utiliser des bouteilles étalon ppm avec un système de dilution
- ❖ **Fiabilité à améliorer**

Limites de détection : échantillonnage cycle 30 min et 1 h

