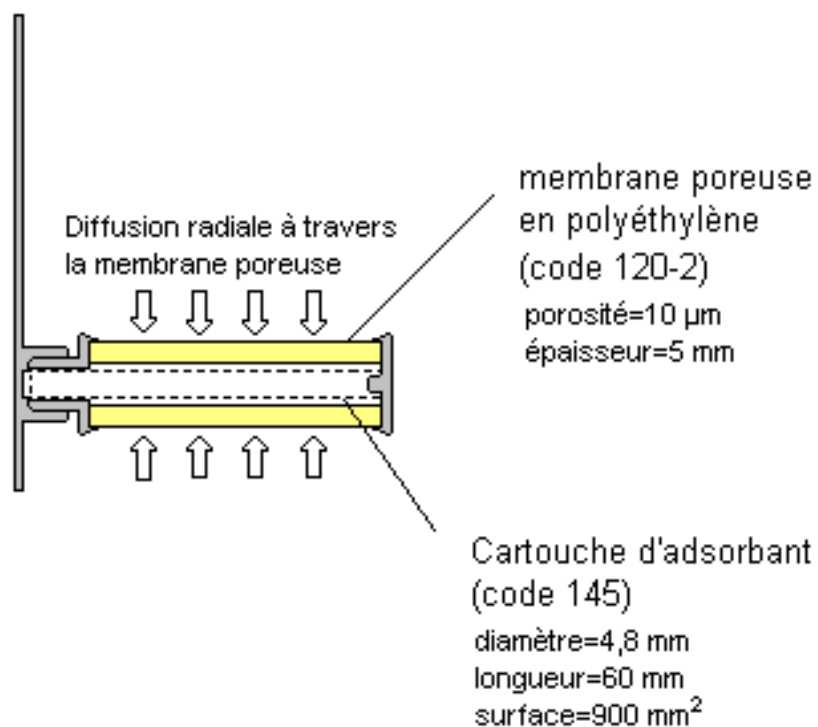


Evaluation en chambre d'exposition du tube Radiello BTEX adapté à la désorption thermique

H. PLAISANCE,

A. PENNEQUIN, T. LEONARDIS et N. LOCOGE

Description du tube Radiello et relation générale



$$C = \frac{m_d - m_b}{d \times D_{éch} \times t}$$

Masse du composé dans le blanc (µg) → m_b

Masse du composé dans le blanc (µg) → m_d

Efficacité de désorption → d

Débit d'échantillonnage (m³.s⁻¹) → $D_{éch}$

Durée (s) → t

Paramètres de la méthode

$D_{éch}$ est influencé par plusieurs facteurs environnementaux (température, humidité, vitesse du vent...)

Projet de norme européenne
Pr EN 13528 , 1999.

Programme d'évaluation

Paramètres de la méthode

-  Efficacité de désorption
-  Limite de détection
-  Valeur du blanc (m_b)
-  Conservation avant et après exposition
-  Débit d'échantillonnage dans des conditions standard

Facteurs environnementaux influençant le débit d'échantillonnage

Vitesse du vent

 Température

 Humidité relative

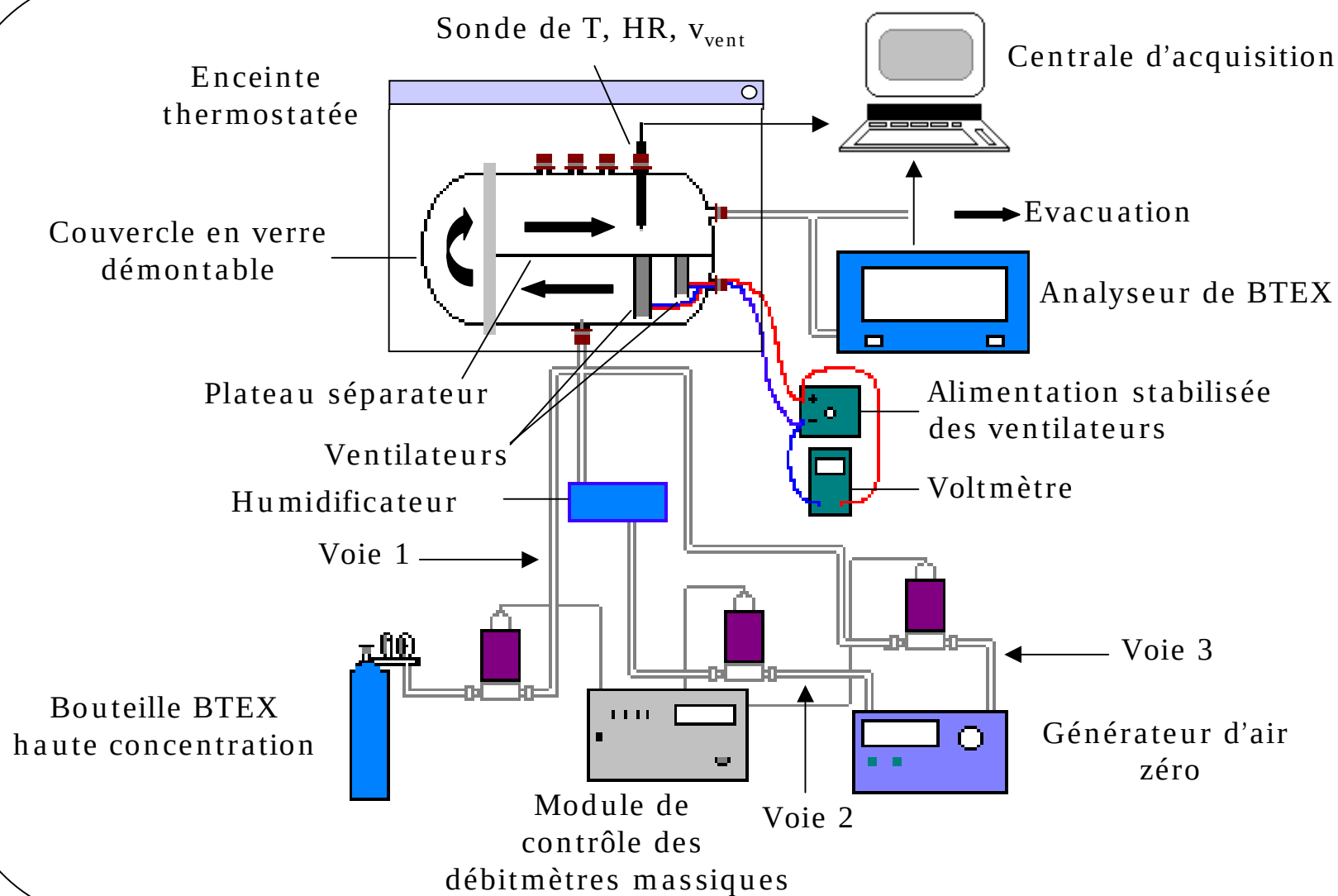
 Durée de l'exposition

 Concentration d'exposition

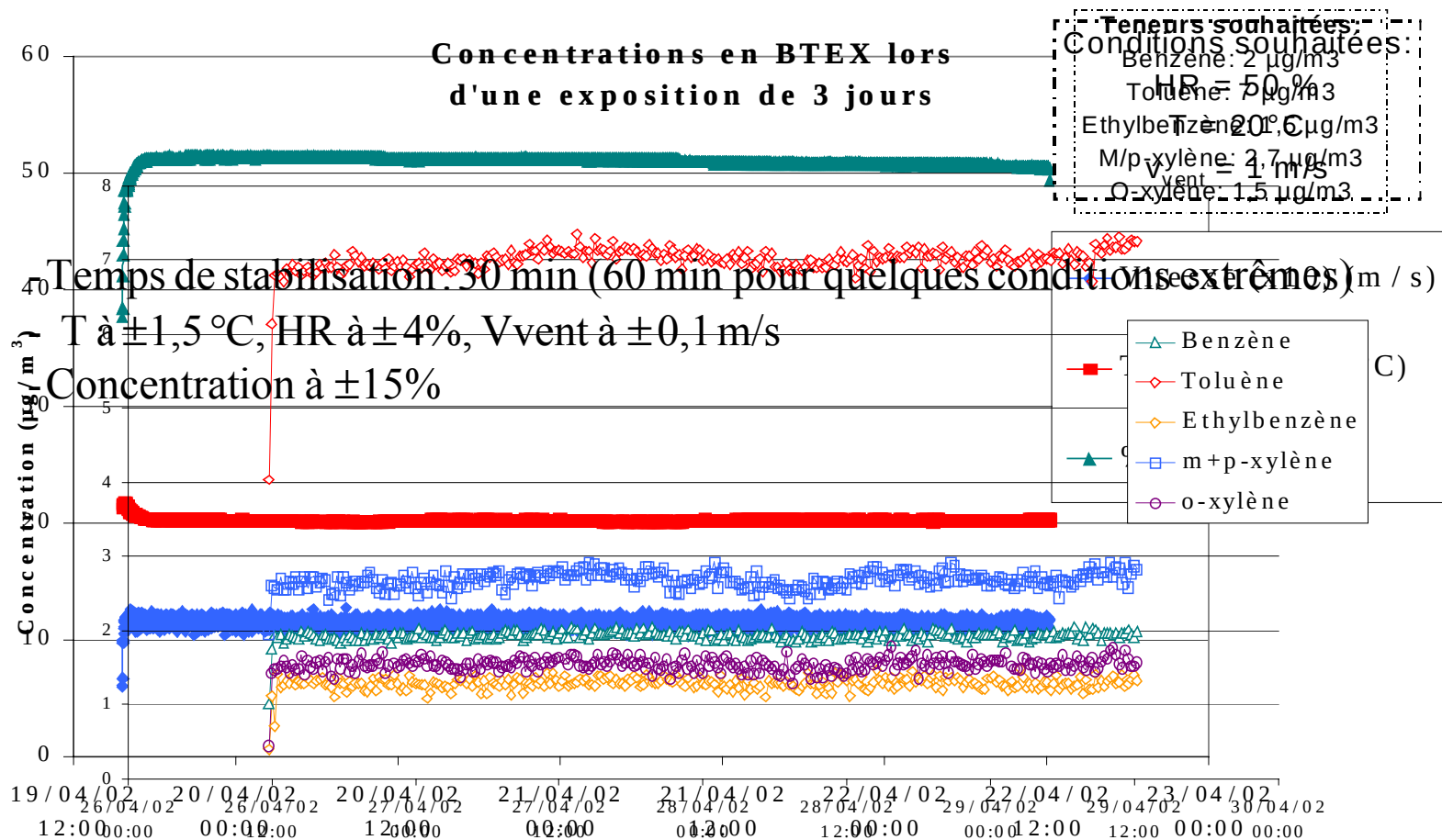
 Rétrodiffusion

 Interférents chimiques

Dispositif expérimental



Etude sur la stabilité des paramètres en chambre d'exposition



Influence du niveau de concentration et du temps d'exposition (1/3)

Conditions opératoires:

$T = 20 \pm 1,5$ °C, $HR = 49 \pm 4\%$, $V_{vent} = 0,5 \pm 0,1$ m/s

Au moins 2 essais par condition d'exposition, 6 tubes exposés par essai

4 durées d'exposition : 1, 3, 7 et 14 jours

3 niveaux de concentration : 0,4 LV, 1 LV et 2 LV

Composé	Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	0,4 LV	1 LV	2 LV
Benzène	2	5	10
Toluène	6	15	30
Ethylbenzène	1,3	3,5	7,5
Méta+para-xylène	3	7	15
Ortho-xylène	1,7	4	9

Influence du niveau de concentration et du temps d'exposition (2/3) Cas du Benzène

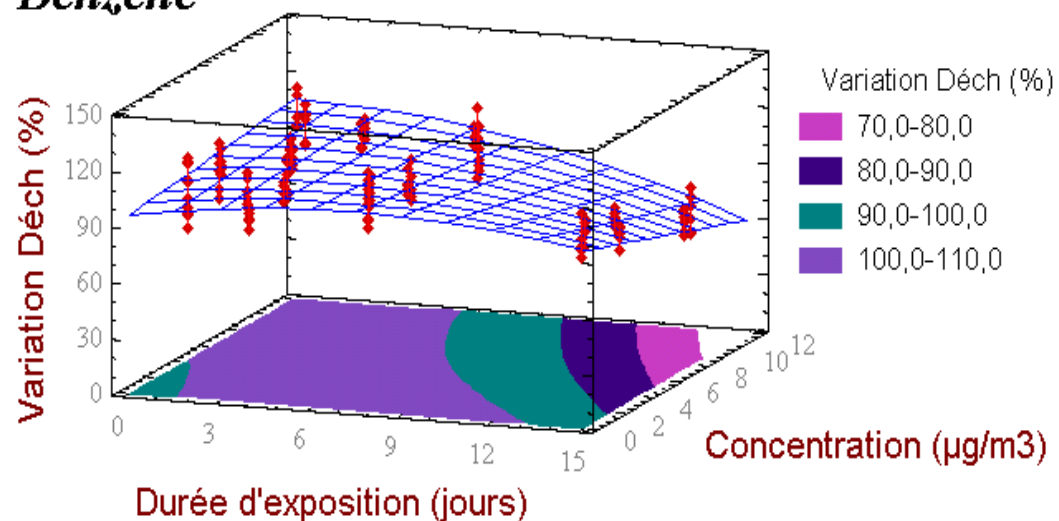
Débits d'échantillonnage

Moyenne $\pm$ écart-type (en cm³/min):

	0,4 LV	1 LV	2 LV
1 jour	(n= 12) 27,5 $\pm$ 3,5	(n=12) 28,1 $\pm$ 2,1	(n=12) 28,5 $\pm$ 2,5
3 jours	(n=12) 26,2 $\pm$ 2,5	(n=24) 28,6 $\pm$ 2,5	(n=12) 27,0 $\pm$ 1,5
7 jours	(n=24) 28,6 $\pm$ 2,0	(n=12) 27,1 $\pm$ 1,8	(n=18) 27,5 $\pm$ 2,8
14 jours	(n=12) 24,9 $\pm$ 2,0	(n=11) 23,7 $\pm$ 1,8	(n=12) 19,1 $\pm$ 2,1

Surface de réponse estimée

Benzène



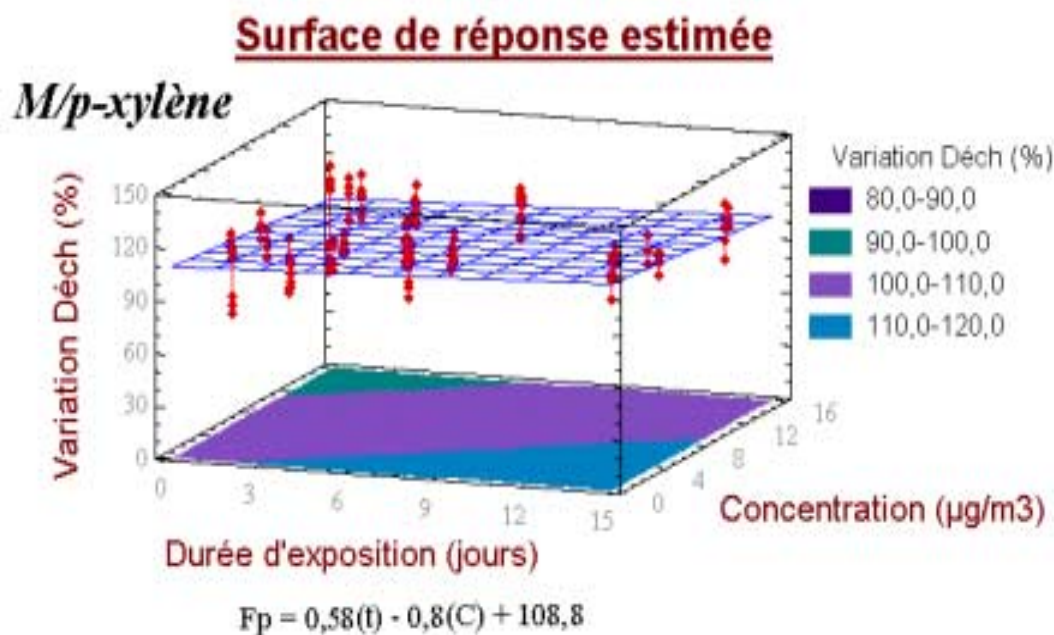
$$F_p = -0,19(t)^2 + 2,87(t) + 0,91(C) - 0,25(C)(t) + 96,1$$

Influence du niveau de concentration et du temps d'exposition (3/3) Cas du m+p-Xylène

Débits d'échantillonnage

Moyenne $\pm$ écart-type (en cm³/min):

	0,4 LV	1 LV	2 LV
1 jour	(n= 12) 20,5 $\pm$ 3,2	(n=12) 22,0 $\pm$ 1,6	(n=12) 20,2 $\pm$ 1,8
3 jours	(n=12) 20,4 $\pm$ 1,8	(n=24) 21,4 $\pm$ 2,6	(n=12) 19,2 $\pm$ 1,3
7 jours	(n=24) 23,2 $\pm$ 2,2	(n=12) 20,2 $\pm$ 1,4	(n=18) 21,2 $\pm$ 1,7
14 jours	(n=12) 23,5 $\pm$ 1,6	(n=11) 22,0 $\pm$ 1,3	(n=12) 20,9 $\pm$ 1,6



Comparaison des débits d'échantillonnage EMD/Fondation Salvatore Maugeri dans des conditions standard d'exposition

Conditions opératoires:

$T=20 \pm 1,5$ °C, $HR= 49 \pm 4$ %, $V_{vent}=0,5 \pm 0,1$ m/s, 7 jours

3 niveaux de concentration en BTEX: 0,4 LV, 1 LV et 2 LV

Nombre d'échantillonneurs par essai: 6

	Débits d'échantillonnage Moyenne $\pm$ écart-type (en cm ³ /min) Nombre d'échantillons : 34	Débits d'échantillonnage de la FSM (cm ³ /min)
Benzène	$27,9 \pm 2,4$	27,8
Toluène	$27,7 \pm 1,8$	30
Ethylbenzène	$24,3 \pm 2,2$	25,7
M+p-xylène	$21,3 \pm 2,3$	26,6
O-xylène	$22,0 \pm 2,5$	24,6

Influence de la vitesse du vent

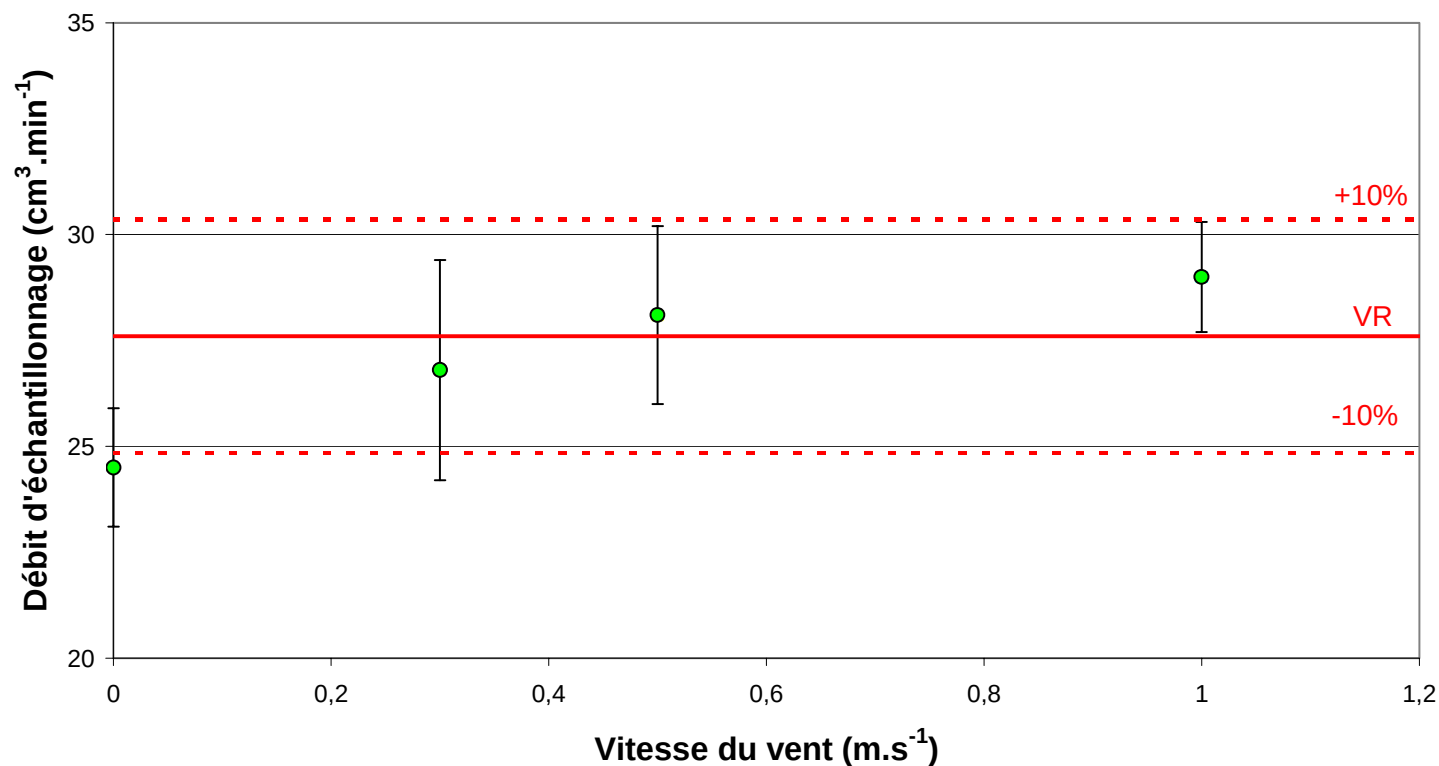
Conditions opératoires:

Niveau de concentration : 1LV; 1j; $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$; $49 \pm 3\%$;

2 essais par condition d'exposition; 6 tubes exposés par essai

Benzène

4 vitesses de vent : 0 ; 0,3 ; 0,5 et 1 m/s



Diminution de 12 % lorsque Vvent tend vers 0 m/s

Influence de la température et de l'humidité relative (1/2)

Conditions opératoires:

1LV; 3 jours ; $V_{\text{vent}} = 0,5 \pm 0,1 \text{ m/s}$

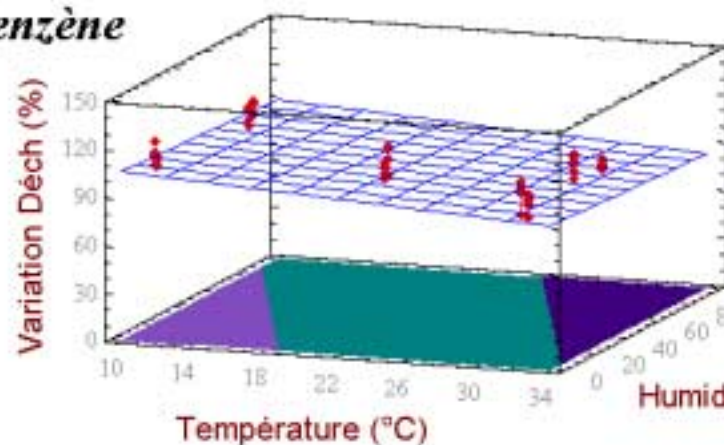
	T (°C)	HR (%)	Débits d'échantillonnage Moyenne $\pm$ écart-type ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)				
			benzène	toluène	éthylbenzène	m+p-xylène	o-xylène
2 séries de 6	$10 \pm 1,5$	20 ± 4	$29,8 \pm 1,2$	$26,8 \pm 0,6$	$21,2 \pm 0,7$	$20,9 \pm 0,5$	$21,3 \pm 0,6$
2 séries de 6	$10 \pm 1,5$	81 ± 4	$29,4 \pm 1,4$	$28,0 \pm 1,5$	$21,9 \pm 1,4$	$21,1 \pm 1,5$	$21,8 \pm 1,9$
2 séries de 6	$30 \pm 1,5$	23 ± 4	$26,7 \pm 1,9$	$29,3 \pm 1,2$	$24,9 \pm 1,0$	$24,0 \pm 1,2$	$24,1 \pm 1,7$
2 séries de 6	$30 \pm 1,5$	73 ± 4	$25,3 \pm 1,2$	$27,4 \pm 0,8$	$22,6 \pm 1,1$	$22,2 \pm 0,9$	$23,0 \pm 0,8$

Evolutions: (-0,6%/°C) (+0,35%/°C) (+0,5%/°C) (+0,5%/°C) (+0,45%/°C)

Influence de la température et de l'humidité relative (2/2)

Surface de réponse estimée

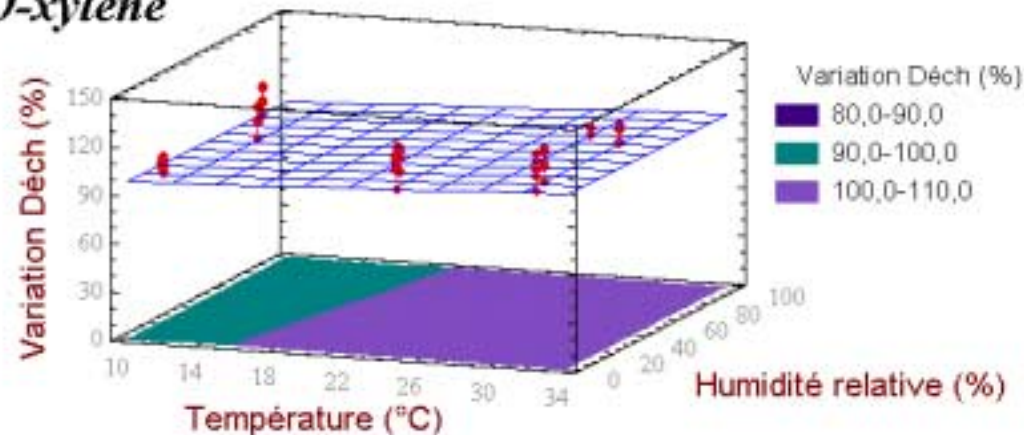
Benzène



$$Fp = -0,63(T) - 0,063(HR) + 111,8$$

Surface de réponse estimée

O-xylène



$$Fp = 0,47(T) - 0,018(HR) + 92,7$$

Influence de la rétrodiffusion

Conditions opératoires:

$T = 20 \pm 1,5$ °C, $HR = 49 \pm 4\%$, $V_{vent} = 0,5 \pm 0,1$ m/s, 7 jours

Paliers successifs de 12 h à : 2 LV - 0 LV - 2 LV - 0 LV

	Débits d'échantillonnage Moyenne $\pm$ écart-type (cm ³ /min) 2LV-0LV (n=12)	Débits d'échantillonnage Moyenne $\pm$ écart-type (cm ³ /min) Expositions de 7j à 0,4LV 1LV et 2LV (n=34)
Benzène	28,7 $\pm$ 1,1	27,9 $\pm$ 2,4
Toluène	28,1 $\pm$ 0,9	27,7 $\pm$ 1,8
Ethylbenzène	22,8 $\pm$ 0,8	24,3 $\pm$ 2,2
M+p-xylène	23,2 $\pm$ 1,0	21,3 $\pm$ 2,3
O-xylène	22,8 $\pm$ 1,0	22,0 $\pm$ 2,5

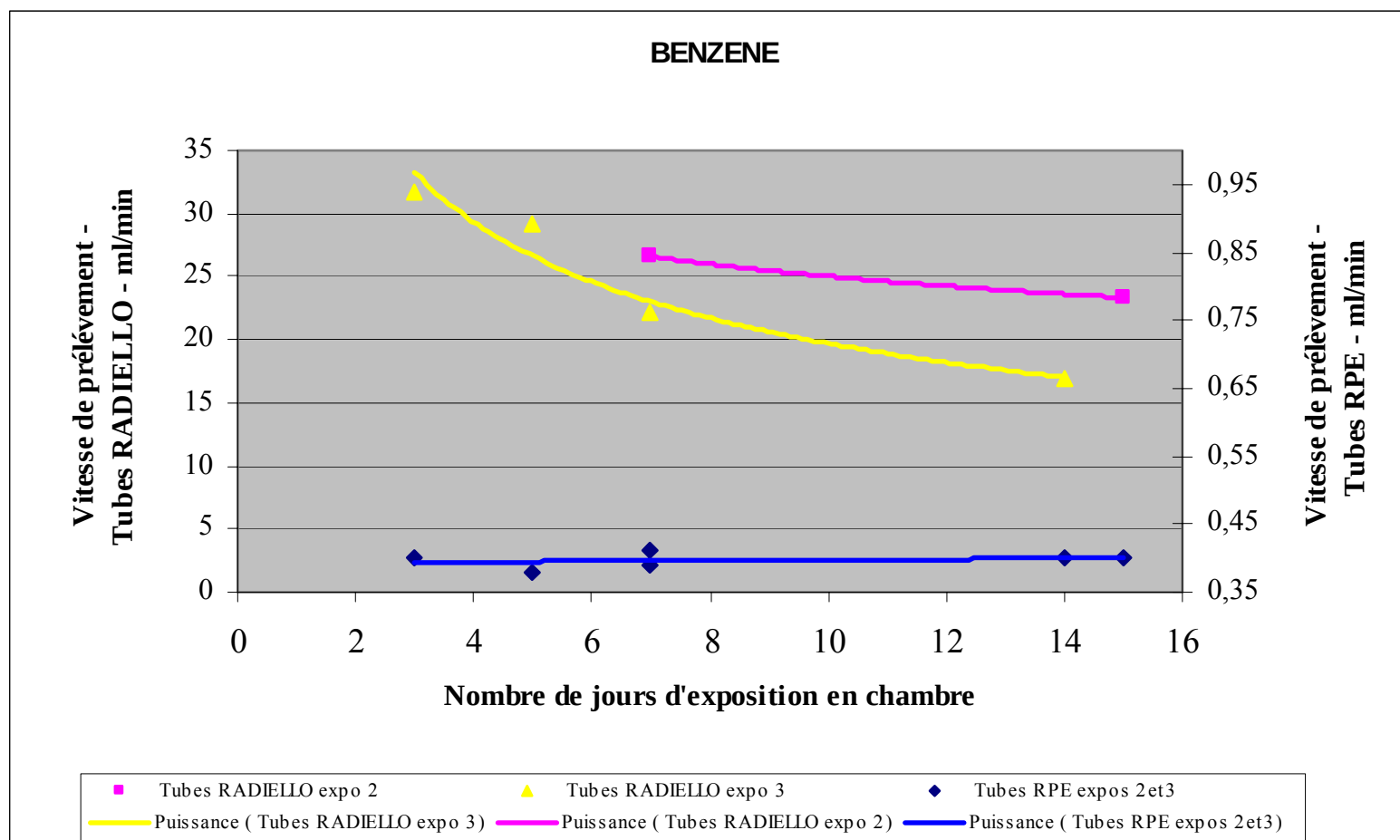
Exposition du tube Radiello à un mélange de 34 COV

Conditions opératoires:

- $T = 20 \pm 1,5$ °C, $HR = 49 \pm 4\%$, $V_{vent} = 0,5 \pm 0,1$ m/s, 7 jours
- 2 essais, 6 tubes par essai
- Dilution d'un mélange de 34 HCNM de 2 à 10 atomes de carbone
(5 ppm de C2 à C8 et 1 ppm de C9 à C10) de manière à obtenir $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène

	Débits d'échantillonnage Moyenne $\pm$ écart-type (cm^3/min) Mélange des 34 COV (n=12)	Débits d'échantillonnage Moyenne $\pm$ écart-type (cm^3/min) Expositions de 7j à 0,4LV 1 LV et 2LV (n=34)
Benzène	$26,7 \pm 1,0$	$27,9 \pm 2,4$
Toluène	$26,7 \pm 0,7$	$27,7 \pm 1,8$
Ethylbenzène	$24,9 \pm 0,8$	$24,3 \pm 2,2$
M+p-xylène	$24,4 \pm 0,8$	$21,3 \pm 2,3$
O-xylène	$21,5 \pm 0,8$	$22,0 \pm 2,5$

Résultats d'essais en chambre d'exposition réalisés par l'INERIS



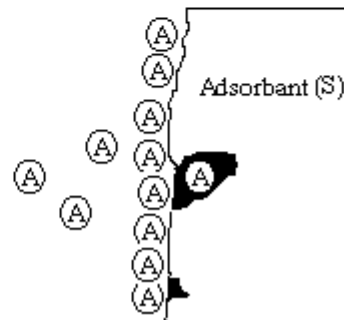
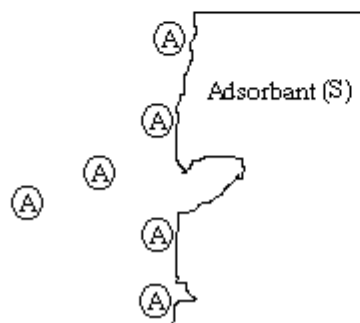
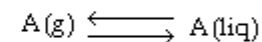
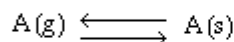
Caractérisation du matériau adsorbant: Propriétés physiques(1/2)

Adsorbant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume total des pores (mL/g)
Charbon actif	1250	341
Tenax-TA	26	6,7
Carbotrap B ou Carbograph 1	76	0,7
Carbograph 4	129	0,5
Carbograph 5	233	0,5

Caractérisation du matériau adsorbant: Propriétés thermodynamiques(2/2)

Coexistence de deux processus:

Composé	$-\Delta H_{\text{adsorption}}$ (kJ/mol)	$-\Delta H_{\text{vaporisation}}$ (kJ/mol)
Benzène	36,1	33,8
Toluène	25,5	38,1
Ethylbenzène	23,8	42,2
M/p-xylène	21,3	42,6
O-xylène	24,6	43,4



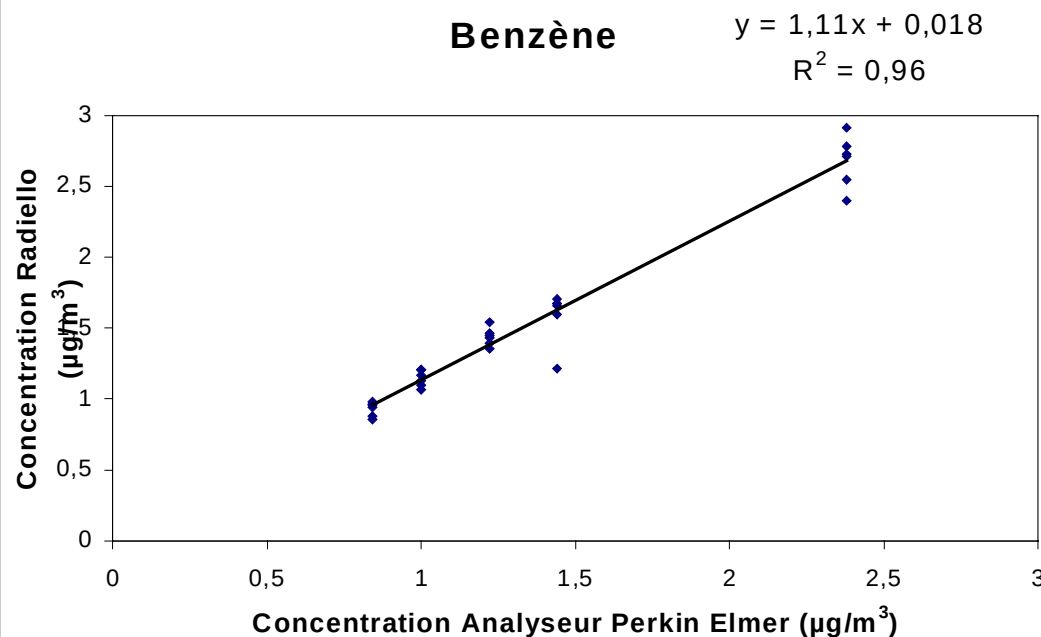
$-\Delta H_{\text{adsorption}}$ est l'enthalpie d'adsorption estimée expérimentalement par la détermination de volumes de perçage (V_b)

à différentes températures (T) et par l'application de la relation dérivée de la loi de Van't Hoff $\left(\ln(V_b) = \frac{-\Delta H_{\text{adsorption}}}{RT} + C \right)$

Conclusions et perspectives

- Résultats satisfaisants pour les tests en chambre d'exposition du tube Radiello BTEX (effets limités de Vvent et de T, problème sur la mesure du Benzène pour des expositions de 14 j)
- Poursuite de l'exploitation des données relatives aux essais en chambre d'exposition (**modélisation du débit d'échantillonnage comme fonction des facteurs environnementaux influents et calcul de l'incertitude des mesures**)
- Travaux LCSQA 2003: Evaluation des tubes Radiello et Radiello-Perkin-Elmer sur site (comparaison des réponses du capteur aux mesures d'analyseurs de COV mis en parallèle)
- Mise au point d'un dispositif permettant de reproduire en chambre d'exposition les évolutions journalières des facteurs environnementaux (concentrations, humidité et température)
- Recherche d'un adsorbant adapté aux expositions de 14j

Evaluation des tubes BTEX sur site



- 2 sites (Grande-Synthe et Marseille) équipés d'analyseurs Perkin Elmer
- Périodes en été et en hiver
- Expositions de 7j et de 14j
- Séries de 6 tubes exposés + 1 blanc

Nouvelle chambre d'exposition pour l'évaluation des échantillonneurs passifs

