



Travaux sur les références nationales et point sur les raccordements de certains COV : benzène, toluène, xylène

Tatiana Macé (LNE/LCSQA)

Plan de l'exposé



- Description des références nationales pour le benzène
- Description de la méthode d'étalonnage pour le benzène
- Validation de la méthode
- Comment s'effectuent les raccordements ?
- Bilan des raccordements (nombre, stabilité...)
- Accréditation
- Perspectives

Description de la référence nationale « benzène »



- Préparation d'un mélange gazeux de référence haute concentration ($\approx 2 \cdot 10^{-6}$ mol/mol) par gravimétrie à partir de benzène liquide pur et d'azote
- Génération d'un mélange gazeux de référence basse concentration ($\approx 20 \cdot 10^{-9}$ mol/mol) par dilution du mélange gravimétrique dans l'air (Utilisation de débitmètres Molbloc)

Description de la méthode d'étalonnage pour le benzène



- Moyens d'analyse : Chromatographe VOC Air Analyzer (Chrompack)
- Méthode d'étalonnage :
 - Injection du gaz de dilution $\Rightarrow$ bruit de fond du chromatographe
 - Injection du mélange gazeux de référence dynamique ($C_{\text{réf}} \approx 20.10^{-9}$ mol/mol) dans le chromatographe
 - $\Rightarrow$ Détermination de l'aire du pic chromatographique (SE)
 - $\Rightarrow$ Détermination du rapport $SE/C_{\text{réf}}$ (Carte de contrôle)
 - Injection du mélange gazeux à titrer ($C_{\text{à titrer}}$?) $\Rightarrow$ Détermination de l'aire du pic chromatographique (SA)
 - Calcul de la concentration du mélange gazeux à titrer

$$C_{\text{à titrer}} = C_{\text{réf}} \times \left(\frac{SA}{SE} \right)$$

Validation de la méthode d'étalonnage

Participation à la CCQM-K10

- **Moyen de validation :**

Participation à une comparaison internationale CCQM-K10

Laboratoire pilote : NIST

Laboratoires participants : NMI, UBA, NPL, LNE, VNIMM, KRISS et NMIJ

- **Déroulement :**

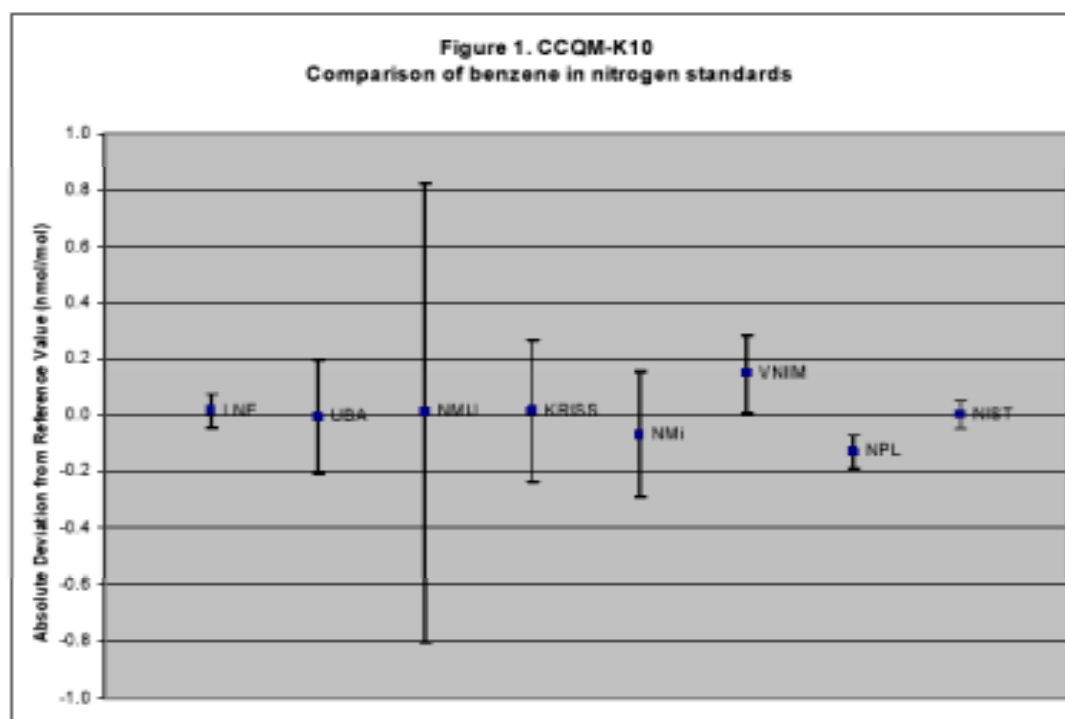
Chaque laboratoire analyse un mélange gazeux de référence préparé par gravimétrie par le NIST et contenant du benzène, du toluène et de l'o-xylène

Validation de la méthode d'étalonnage

Résultats de la CCQM-K10 (1)

Table 3: Results of CCQM K10: Comparison of Benzene

Laboratory	Submitted Analytical Result (nmol/mol)	K Factor	Submitted Expanded Uncertainty (nmol/mol)	Gravimetric Amount Fraction (nmol/mol)	Gravimetric Expanded Uncertainty (nmol/mol)	% Relative Difference
France (LNE)	4.654	2	0.058	4.64	0.05	0.3%
Germany (UBA)	4.63	2	0.20	4.64	0.05	-0.2%
Japan (NMIJ)	4.624	2	0.817	4.61	0.05	0.2%
Korea (KRISS)	4.63	2	0.25	4.61	0.05	0.4%
Netherlands (NMI)	4.57	2	0.22	4.64	0.05	-1.5%
Russia (VNIIM)	4.76	2	0.14	4.61	0.05	3.2%
United Kingdom (NPL)	4.51	2	0.06	4.64	0.05	-2.8%
USA (NIST)	4.64	2	0.05	4.64	0.05	0.0%



Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air



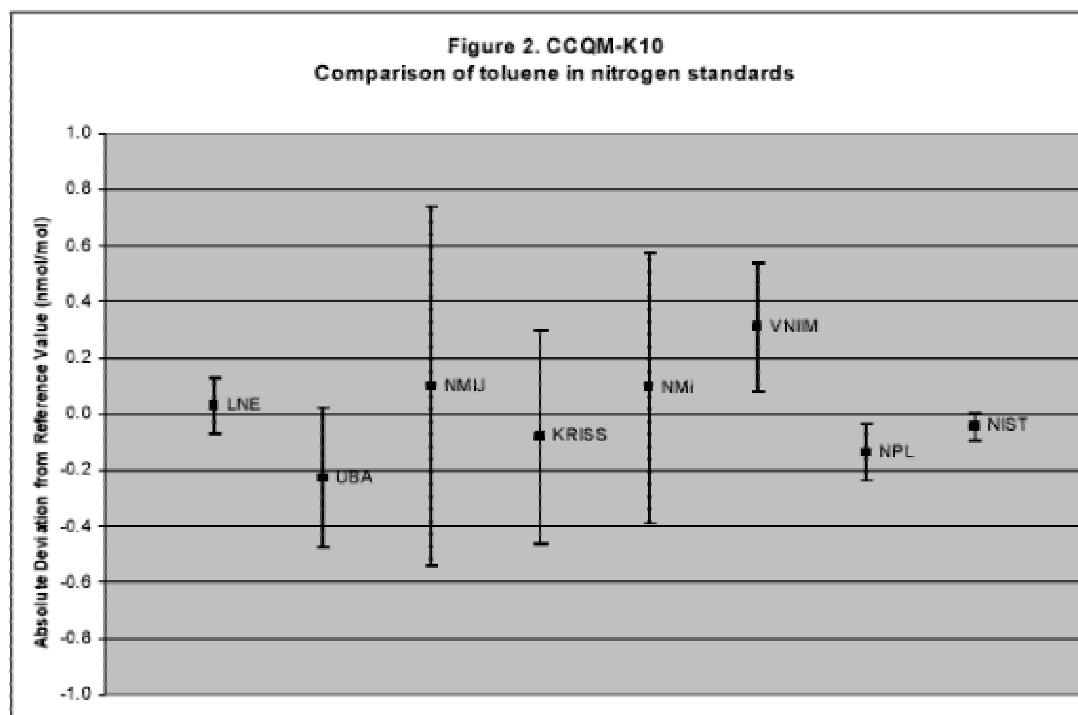
Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Validation de la méthode d'étalonnage

Résultats de la CCQM-K10 (2)

Table 4: Results of CCQM K10: Comparison of Toluene

Laboratory	Submitted Analytical Result (nmol/mol)	k Factor	Submitted Expanded Uncertainty (nmol/mol)	Gravimetric Amount Fraction (nmol/mol)	Gravimetric Expanded Uncertainty (nmol/mol)	% Relative Difference
France (LNE)	8.154	2	0.100	8.12	0.08	0.4%
Germany (UBA)	7.90	2	0.25	8.12	0.08	-2.8%
Japan (NMIJ)	7.348	2	0.642	7.25	0.07	1.3%
Korea (KRISS)	7.17	2	0.38	7.25	0.07	-1.1%
Netherlands (NMI)	8.22	2	0.48	8.12	0.08	1.2%
Russia (VNIIM)	7.56	2	0.23	7.25	0.07	4.3%
United Kingdom (NPL)	7.99	2	0.10	8.12	0.08	-1.7%
USA (NIST)	8.08	2	0.05	8.12	0.08	-0.5%



Dispositif National de Surveillance de la Qualité de l'Air

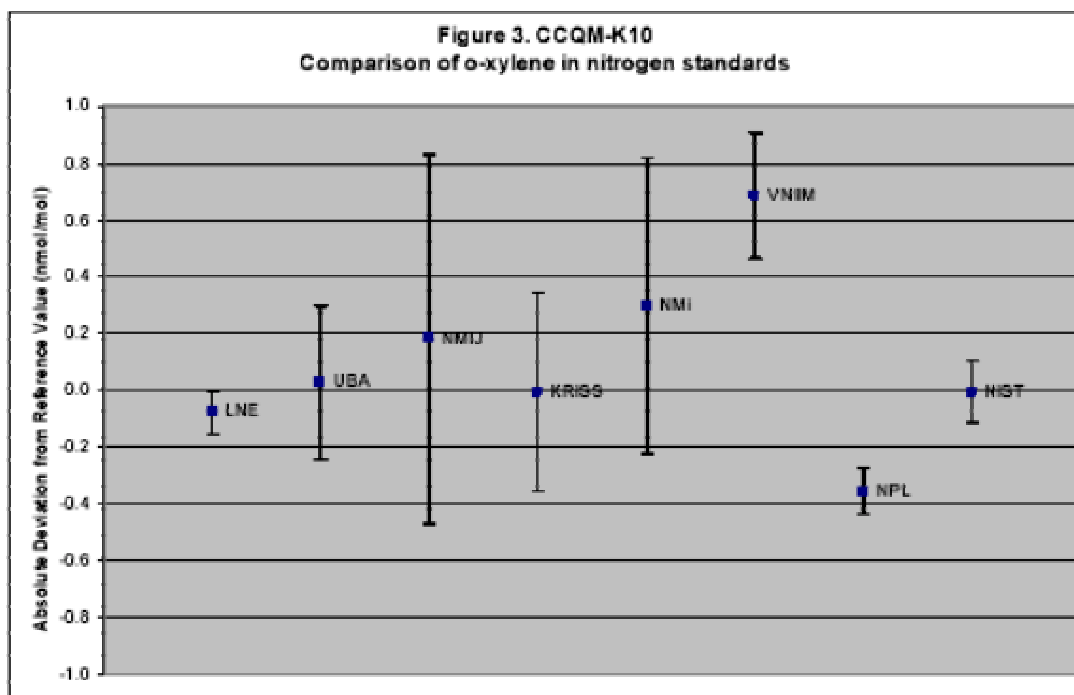


Validation de la méthode d'étalonnage

Résultats de la CCQM-K10 (3)

Table 5: Results of CCQM K10: Comparison of o-Xylene

Laboratory	Submitted Analytical Result (nmol/mol)	k Factor	Submitted Expanded Uncertainty (nmol/mol)	Gravimetric Amount Fraction (nmol/mol)	Gravimetric Expanded Uncertainty (nmol/mol)	% Relative Difference
France (LNE)	6.198	2	0.076	6.27	0.06	-1.2%
Germany (UBA)	6.30	2	0.27	6.27	0.06	0.4%
Japan (NMIJ)	6.994	2	0.647	6.81	0.07	2.6%
Korea (KRISS)	6.81	2	0.35	6.81	0.07	-0.1%
Netherlands (NMI)	6.57	2	0.52	6.27	0.06	4.7%
Russia (VNIIM)	7.50	2	0.22	6.81	0.07	10.1%
United Kingdom (NPL)	5.92	2	0.08	6.27	0.06	-5.6%
USA (NIST)	6.27	2	0.11	6.27	0.06	-0.1%



Validation de la méthode d'étalonnage

Conclusion

Conclusion : Concentrations analytiques déterminées par le LNE
très proches des concentrations gravimétriques
données par le NIST

- Différence inférieure à 0,5 % pour le benzène
et le toluène
- Différence voisine de 1 % pour l'o-xylène

Stratégie choisie pour le raccordement des étalons COV des AASQA

- **En 2001**, nombre relativement faible de bouteilles de COV utilisées en réseaux

⇒ D'où, décision de ne pas mettre en place de chaîne nationale d'étalonnage
- A la place, détermination des concentrations de toutes les bouteilles neuves des réseaux par le LNE
- Parfois, titrages spécifiques à la demande de réseaux tels que :
 - Retitrage des bouteilles ou système de dilution selon une périodicité définie avec les réseaux demandeurs
 - Titrages en début et fin de vie des bouteilles

Nombre annuel de raccordements « Benzène » effectués



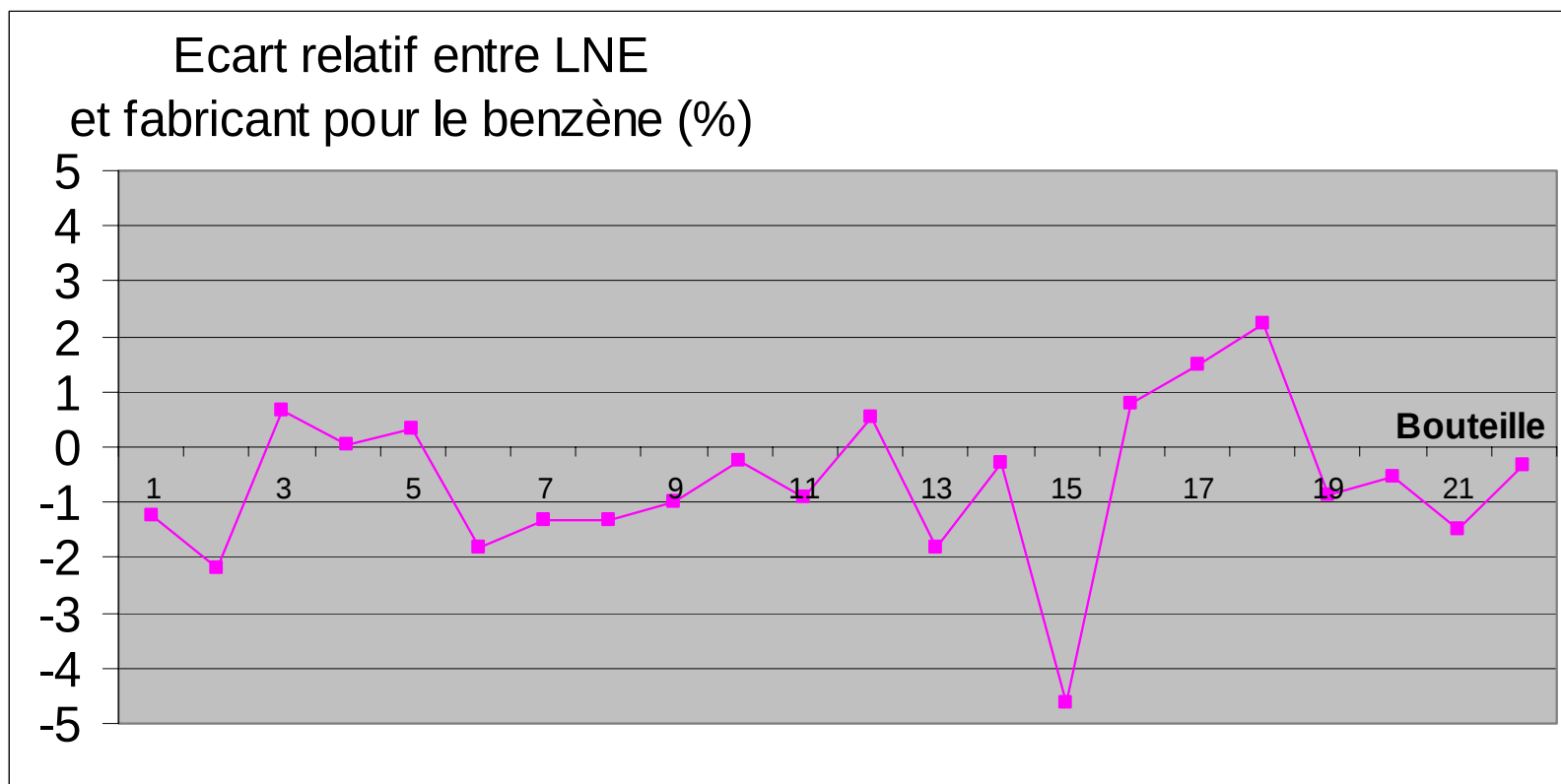
- 2001 : 9 raccordements « Benzène »
- 2002 : 25 raccordements « Benzène »
- Fin mai 2003 : 16 raccordements « Benzène »
(Estimation de 40 raccordements pour 2003)

⇒ Nombre de raccordements en augmentation

⇒ En 2001, 6 réseaux s'adressaient au LNE. Aujourd'hui, on passe à
14 réseaux

Bilan des raccordements « Benzène »

Ecart fabricant/LNE (1)



Bilan des raccordements « Benzène »

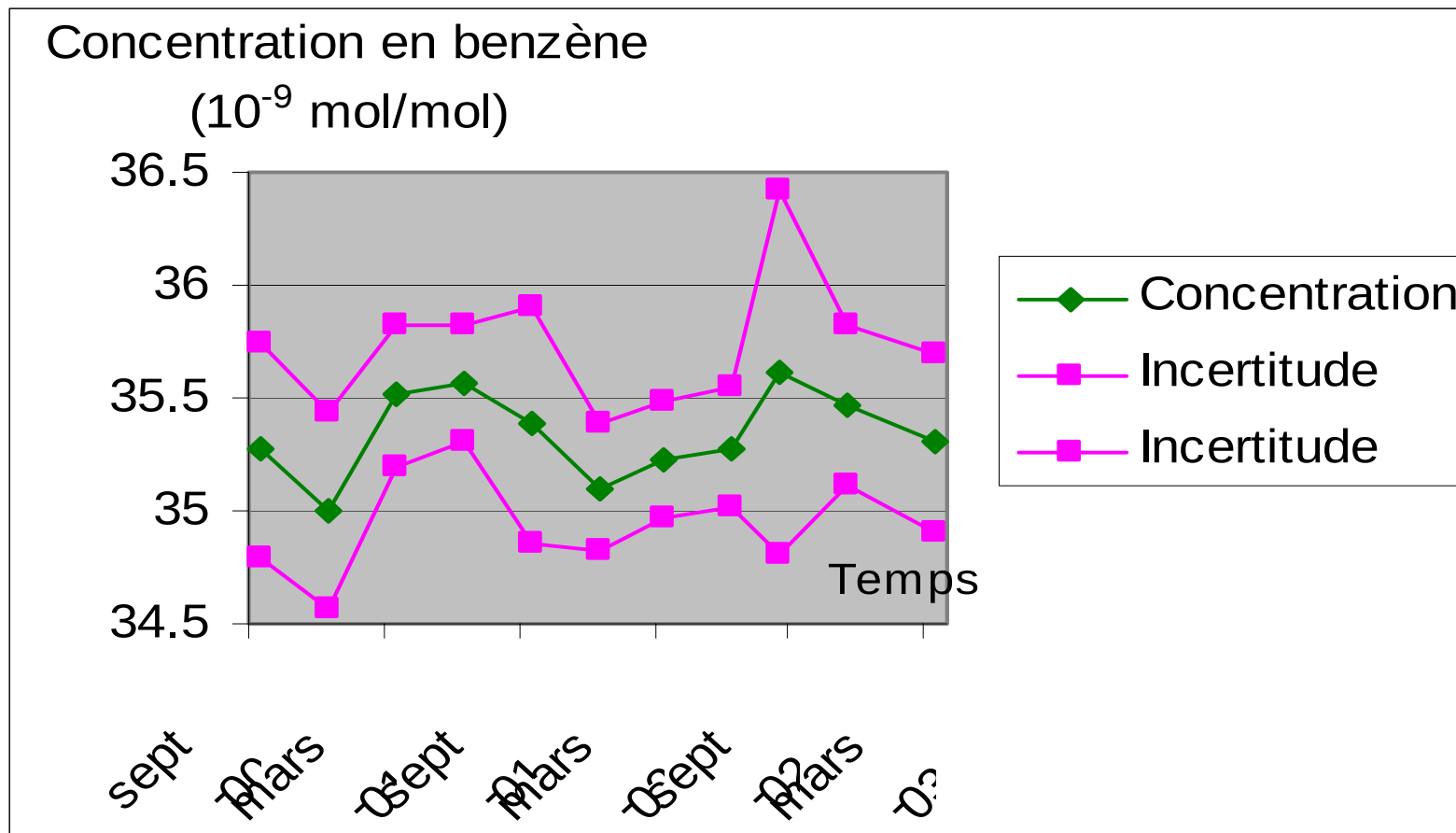
Ecart fabricant/LNE (2)



- ***Ecart relatif*** entre les concentrations en benzène du fabricant et celles du LNE ***en général inférieur à 2 %***
- **Prédominance de bouteilles Air Liquide B11**
Toutefois, sur les quelques bouteilles d'autres fabricants (Air Products, Messer), écart relatif inférieur à 2 % également

Stabilité dans le temps en benzène

Système de dilution





- Janvier 2001 : Obtention de l'accréditation pour l'étalonnage de mélanges gazeux de benzène
- Avril 2003 : *Suite à une demande forte des réseaux*
Extension de l'accréditation à l'étalonnage de mélanges gazeux de toluène et de xylènes

TYPE 3

Perspectives (1)



- Appliquer les nouvelles procédures pour donner aux réseaux des concentrations accréditées en toluène et en o-xylène
(Jusqu'à présent valeurs indicatives en annexe du CE)

2 solutions :

- 1) 1 mélange gazeux de référence gravimétrique contenant les 3 composés (benzène, toluène et xylène) + dilution dynamique
- 2) 3 mélanges gazeux de référence gravimétriques contenant chacun du benzène, du toluène et du xylène + dilution dynamique

Mais, comme les réseaux ne commandent pas tous les mêmes concentrations pour chacun des 3 composants :

⇒ Solution 2 retenue

Perspectives (2)



- Mais, cette solution implique la procédure suivante, car une ligne de dilution Molbloc :
 - Etalonnage du chromatographe en benzène, puis titrage,
 - Etalonnage du chromatographe en toluène, puis titrage,
 - Etalonnage du chromatographe en xylène, puis titrage.

⇒ Augmentation du temps d'étalonnage

- **Remède** : s'équiper de 2 autres lignes de dilution pour générer un mélange gazeux ternaire.

Perspectives (3)



- Etendre les procédures à d'autres COV

⇒ Définir lesquels ?

MERCI POUR VOTRE ATTENTION