

THEME 3

QUALITE DE LA MESURE DES COV : EXERCICE D'INTERCOMPARAISON

Nadine LOCOGE, Agnès BORBON

BILAN DE LA 1^{ère} CIRCULATION DE CANISTERS



CONTEXTE



PROTOCOLE



RESULTATS



PERSPECTIVES

CONTEXTE

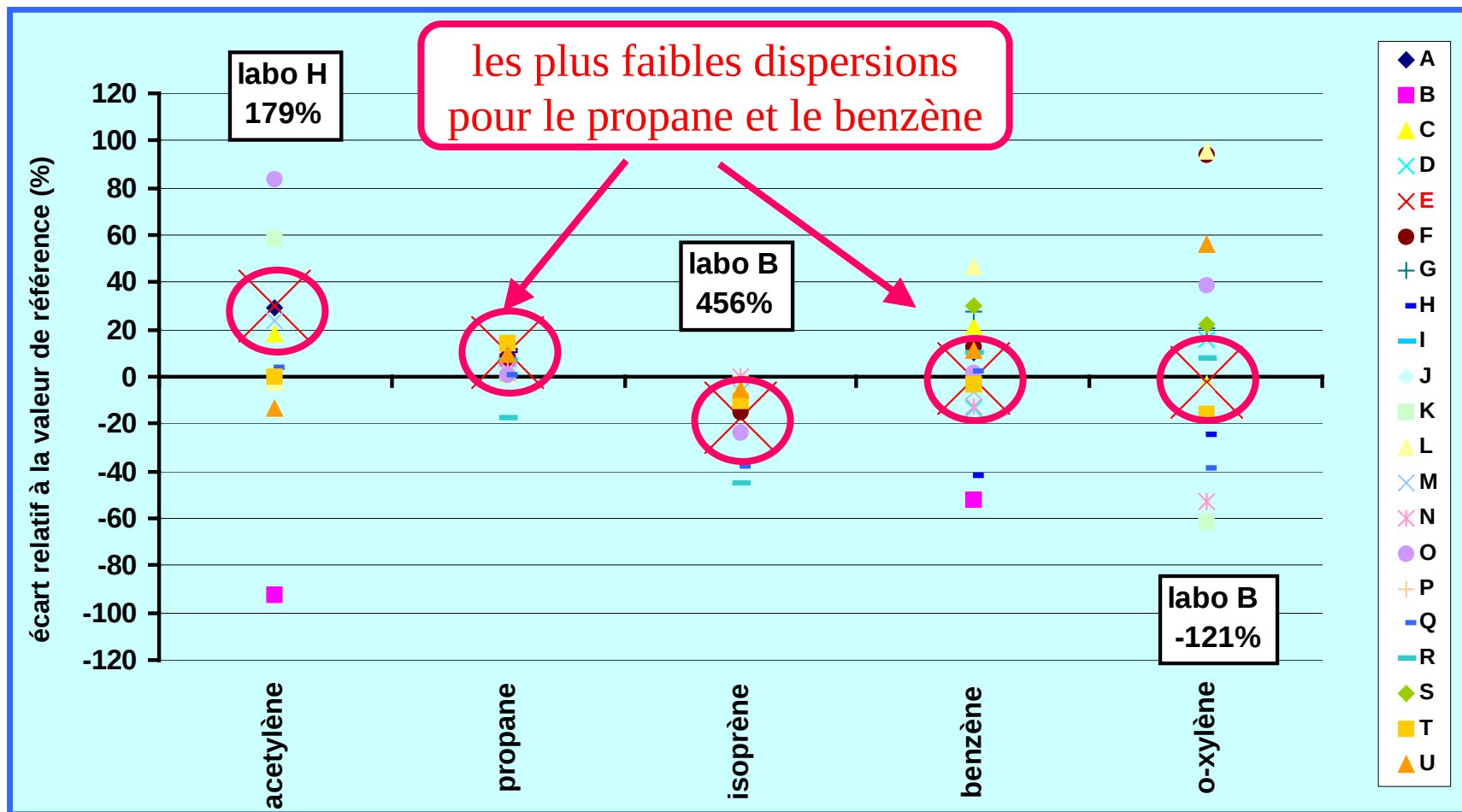
QUELQUES CHIFFRES CLES

**2^{ème} EXERCICE D'INTERCOMPARAISON EUROPEEN DE MESURE
DES COV EN C₂-C₉ (Perez Ballesta et al., 1994)**

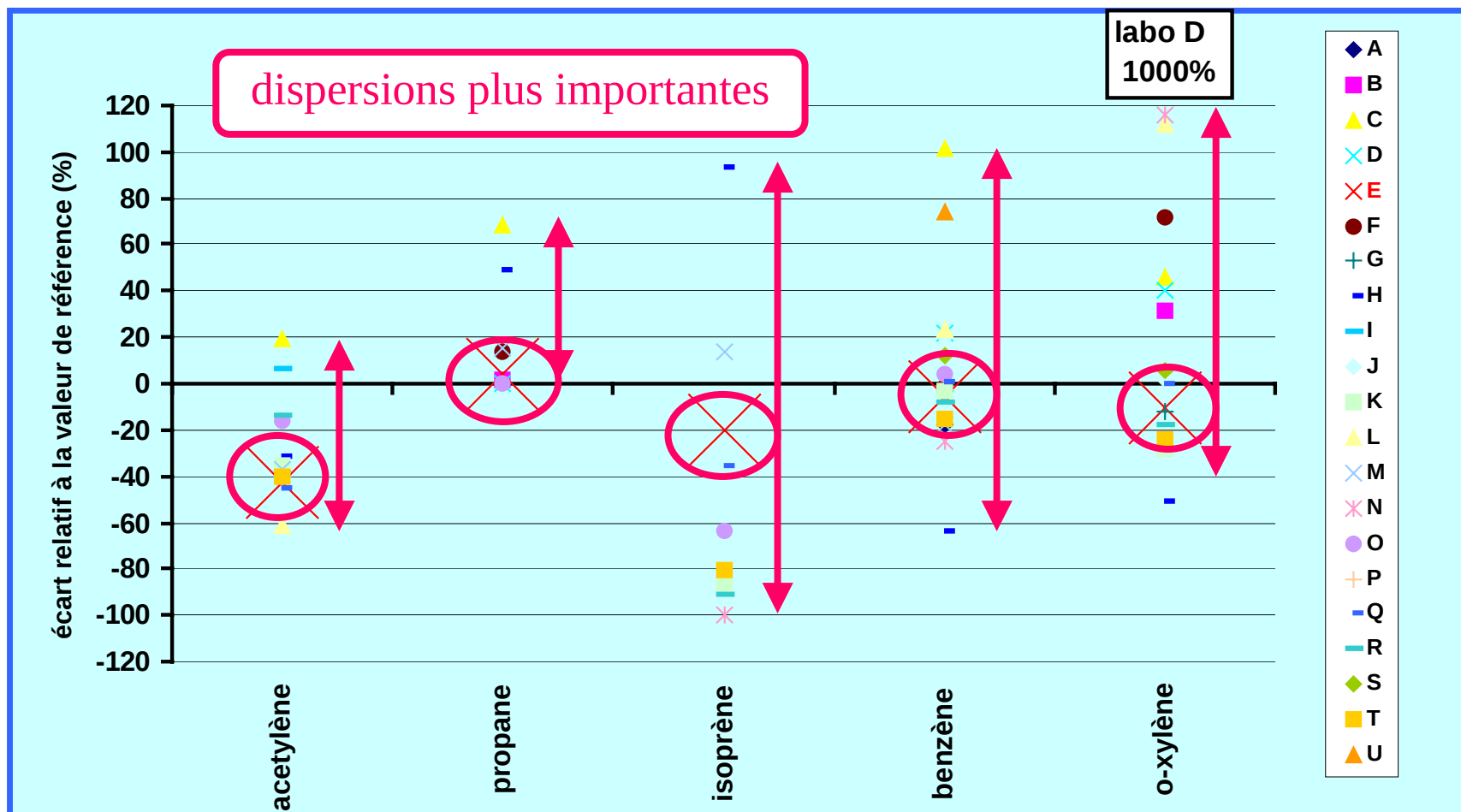
- 21 participants (EMD, INERIS, TNO, NILU ...)
- les teneurs déterminées par le NPL* sont considérées comme la référence
- 2 types d'échantillons gazeux (NPL) *
 - mélange synthétique avec [propène] connue comme référence
 - air ambiant

* National Physical Laboratory (Royaume Uni)

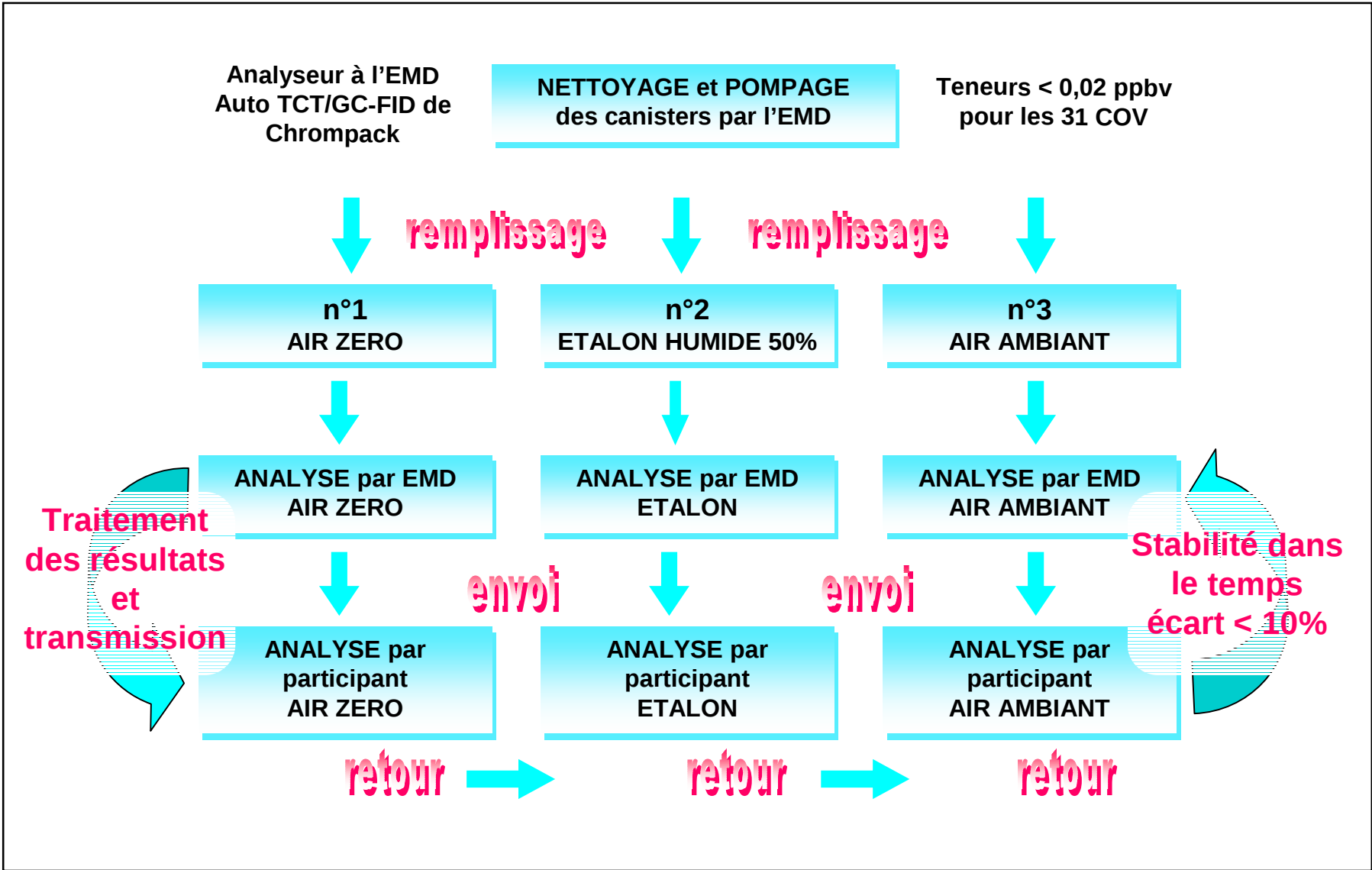
RESULTATS « ETALON »



RESULTATS « AIR AMBIANT »



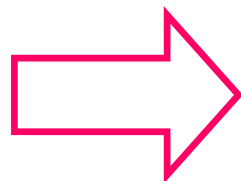
PROTOCOLE



METHODE D'ETALONNAGE

dite « THEORIQUE »

$$C_i = A_i / K_i$$



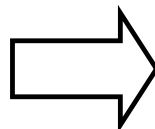
théorie

réponse FID = f (n_i)

$$K_i = \left[K_{\text{référence}} \times \frac{n_i}{n_{\text{référence}}} \right]$$

références:

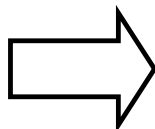
propane (n_{référence} = 3)



FID « légers » + FID « lourds »

propane (n_{référence} = 3)

et benzène (n_{référence} = 6)



FID « lourds »

« AIR ZERO »

Participant	A	B	C	D	EMD	
					min	max
éthane	0.05	< 0,04	< 0,10	-	0.03	0.07
éthylène	0.04	< 0,06	0.07	-	0.02	0.04
propane	<0,01	0.01	< 0,04	-	0.01	0.04
propène	0.02	0.05	0.02	-	<0,01	0.02
trans-2-butène	0.14	0.05	< 0,02	-		<0,01
cis-2-butène	0.01	0.03	< 0,02	-		<0,01
1-pentène	0.01	0.20	< 0,01	-		<0,01
isoprène	0.04	< 0,01	< 0,01	-		<0,01
benzène	0.17	0.02	0.12	1.60		<0,01
toluène	0.05	0.05	0.02	0.30		<0,01
octane	0.03	0.07	< 0,01	-		<0,01
éthylbenzène	0.02	0.07	0.01	0.10		<0,01
m+p-xylènes	0.05	0.10	< 0,02	0.30		<0,01
o-xylène	0.03	0.08	0.01	0.10		<0,01
1,3,5-triMetbenzène	0.01	0.05	0.01	-		<0,01
1,2,4-triMetbenzène	0.03	0.12	< 0,01	-		<0,01
1,2,3-triMetbenzène	0.05	0.05	0.01	-		<0,01

BILAN « AIR ZERO »

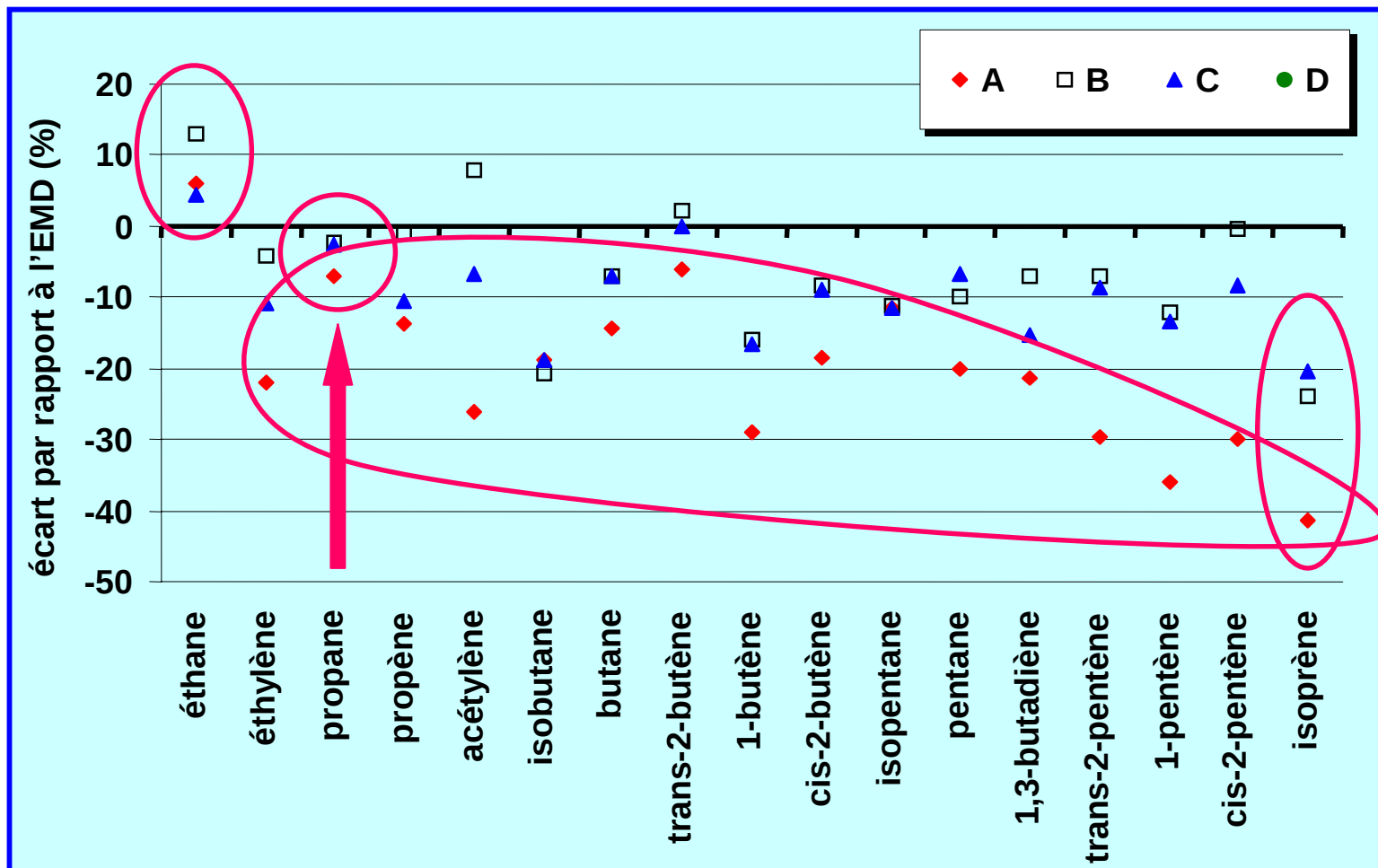
- ✍ 90% DES COV AVEC TENEURS < 0,05 ppb
- ✍ COMPOSES EN QTE NON NEGLIGEABLE
 - ✍ C₂-C₄ : NE PERTURBE PAS ANALYSE
 - ✍ BENZENE: CHAUFFAGE VANNE « VALCO »
- ✍ PROBABLE MISE EN EVIDENCE D'UN EFFET MEMOIRE POUR LES HC LOURDS



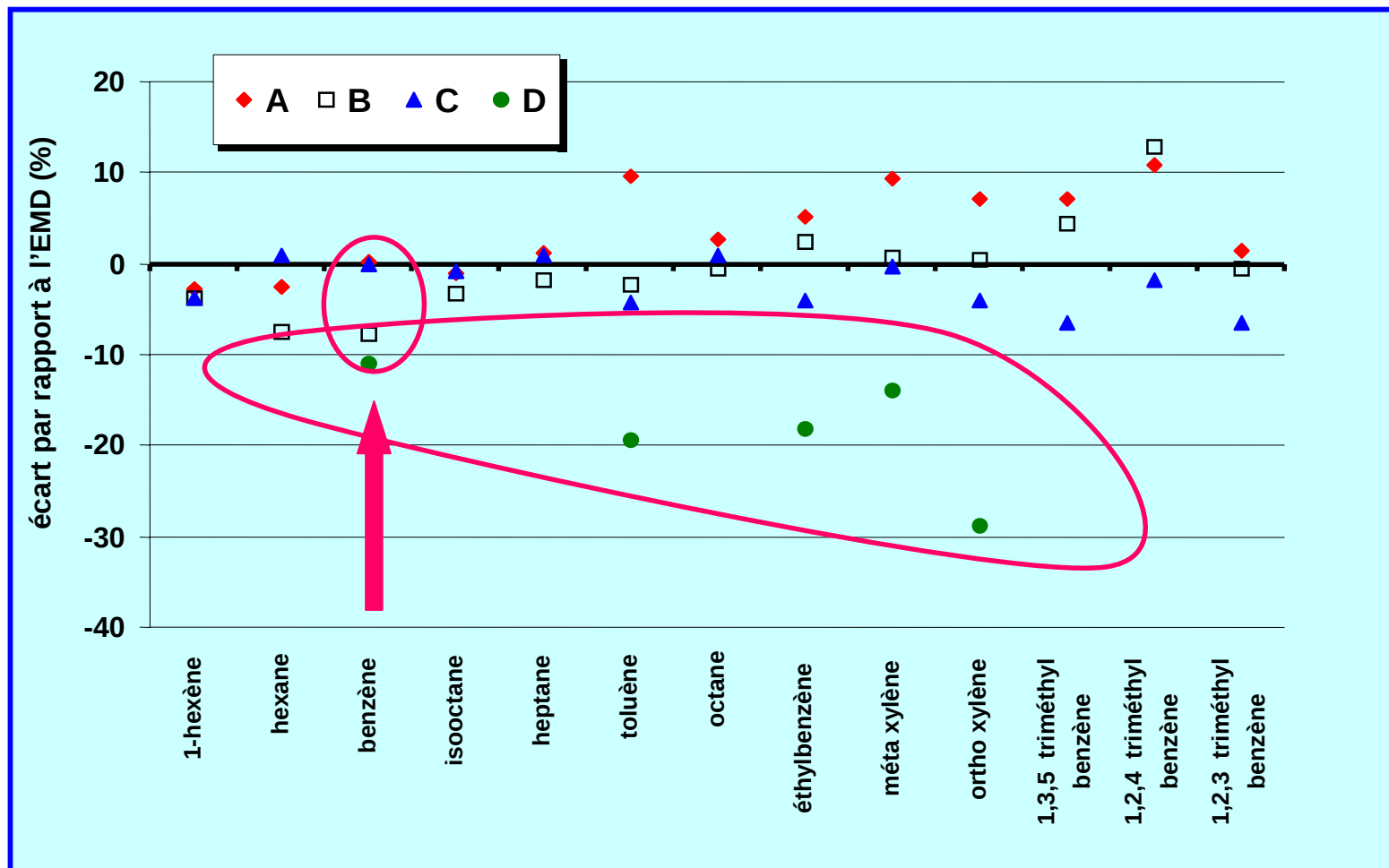
**NON CONTAMINATION DES SYSTEMES ANALYTIQUES
A UNE EXCEPTION PRES**

« ETALON »

FRACTION C₂-C₅



FRACTION C₆-C₉



BILAN « ETALON »

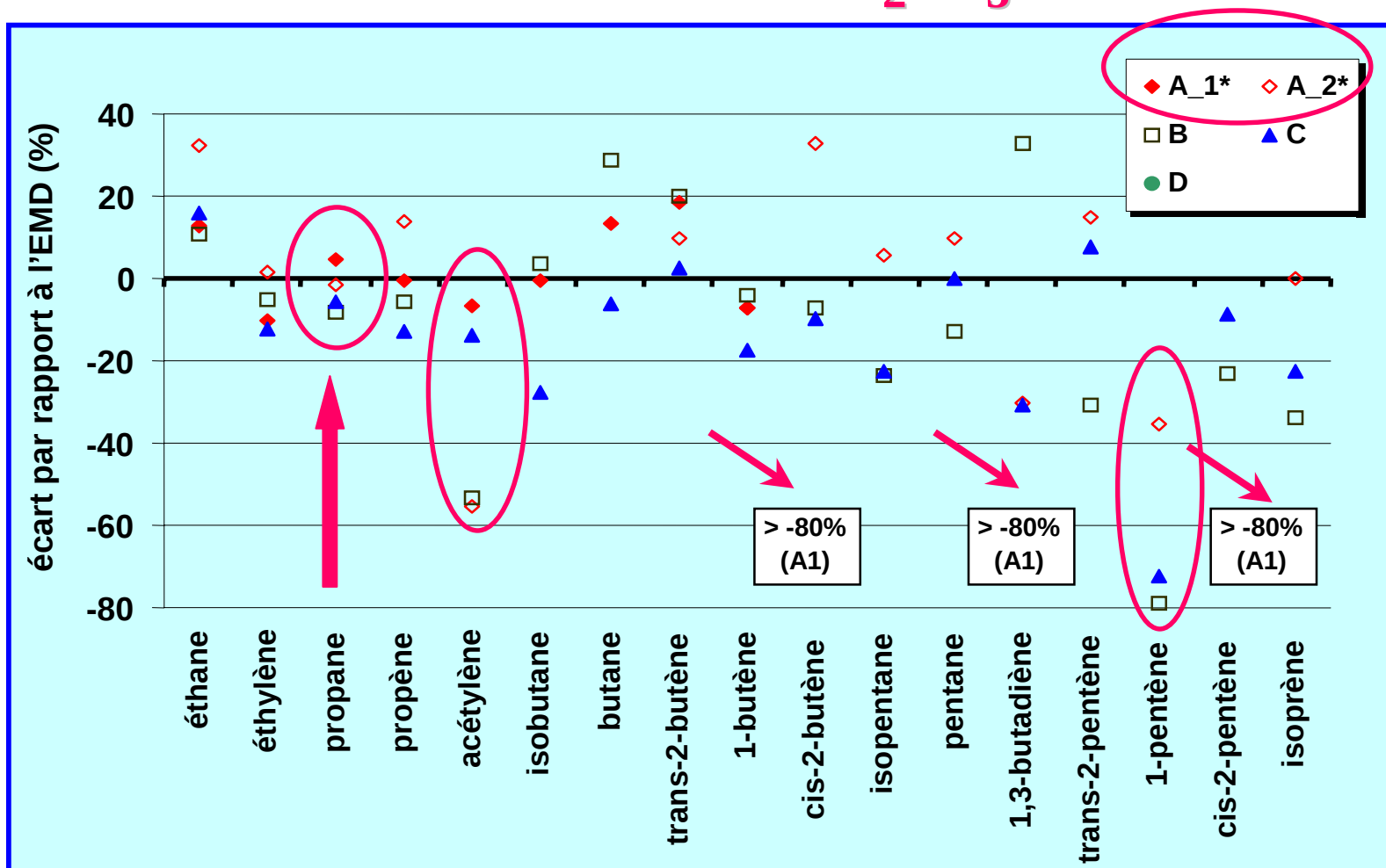
- ✍ ECARTS LES PLUS IMPORTANTS POUR LA FRACTION EN C₂-C₅ PARFOIS $> \pm 20\%$
 - ✍ ISOPRENE : SOUS-EVALUATION SYSTEMATIQUE DE 20% à 40%
 - THERMODEGRADATION ?
 - TEMPERATURE DE CONSIGNE EST-ELLE LA TEMPERATURE REELLE ?
Ex: ETUDE SUR INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR PE
 - ✍ PROPANE (REFERENCE) : 3%
- ✍ FRACTION C₆-C₉ $< \pm 10\%$ (sauf D)
 - ✍ BENZENE (REFERENCE) : 8% (sauf D)



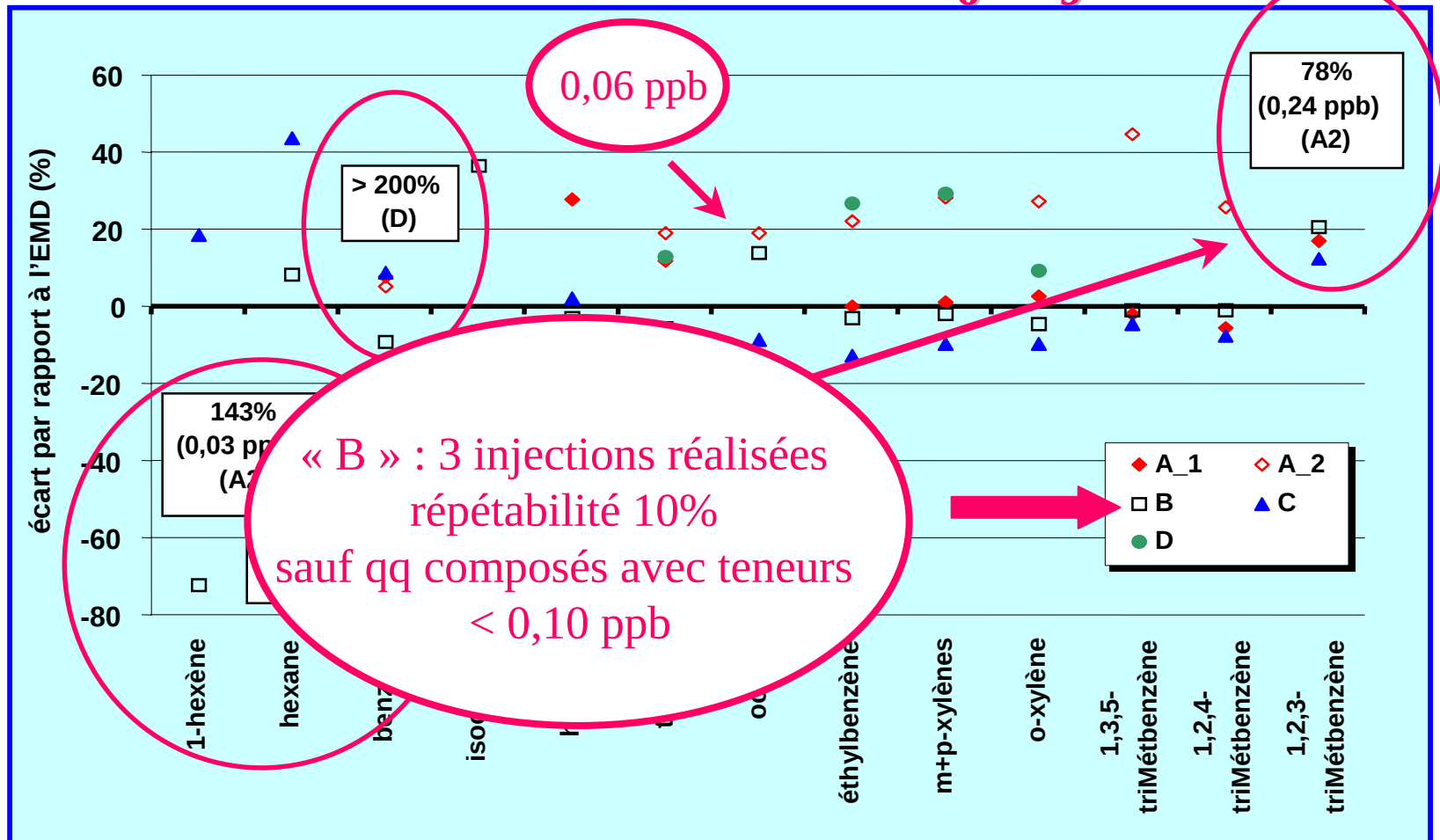
ETALONNAGE CORRECT ET MAÎTRISE

« AIR AMBIANT »

FRACTION C₂-C₅



FRACTION C₆-C₉



BILAN « AIR AMBIANT »

- ✍ DISPERSION DES RESULTATS PLUS GRANDE QUE POUR « ETALON » (GAMMES DES TENEURS PLUS FAIBLES)
- ✍ FRACTION C_2 - C_5 ENTRE -40% et +40% GENERALEMENT
PROPANE (REFERENCE): < 8%
ISOPRENE: -80% (Europe: -100%)
- ✍ FRACTION C_6 - C_9 ENTRE -40% et +40%
BENZENE (REFERENCE) : 12% (sauf D)
- ✍ ECARTS AUGMENTENT QUAND TENEURS DIMINUENT

CONCLUSION

EN GENERAL,

DANS L'ETAT ACTUEL, RESULTATS TRES ENCOURAGEANTS

« AIR ZERO » : PAS DE CONTAMINATION DES SYSTEMES

« ETALON » : ECART < 20% A QQ EXCEPTIONS

- ETALONNAGE CORRECT ET MAÎTRISE
- INTERET DU CONTRÔLE QUALITE

« AIR AMBIANT » : ECARTS PLUS IMPORTANTS

- SURVEILLANCE DES COV SPECIFIQUES POSSIBLE

EN PARTICULIER,

 DES ECARTS SYSTEMATIQUES (Ex.: ISOPRENE)

 EFFET MEMOIRE ?

 REPETABILITE ?

PERSPECTIVES

EN GENERAL,
ORGANISATION D'UNE 2^{ème} CIRCULATION EN 2003

✍ EMD EN TANT QUE REFERENCE (Chrompack) ET EN TANT QUE PARTICIPANT (Perkin Elmer)

✍ PROTOCOLE A FINALISER

✍ IDENTIQUE POUR CHAQUE PARTICIPANT

✍ AU MINIMUM TROIS INJECTIONS/ANALYSE

EN PARTICULIER,

✍ ISOPRENE: ETUDE DE L 'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE THERMODSORPTION