

VALIDATION D'UN BANC DE GÉNÉRATION D'ATMOSPHÈRE POUR LA RÉALISATION D'ÉCHANTILLONS D'UN ESSAI INTER-LABORATOIRES

- Essai comparatif
- Laboratoire
- Échantillon
- Air

► Eddy LANGLOIS, Williams ESTÈVE
INRS, département Métrologie des polluants

VALIDATION OF AN ATMOSPHERE GENERATING BENCH FOR PRODUCING INTER-LABORATORY TEST SAMPLES

Proficiency testing scheme consists in sending samples to participating laboratories for blind testing the pollutant content. Participant performance assessment reliability depends on knowing correctly the "true" or "assigned" value of this content.

A test gas device has been designed and developed with the aim of producing automatically a large number of samples, with a high accuracy of the organic pollutants (benzene, toluene and m-xylene) concentrations. Systems of sampling and online concentration monitoring make use of original technical solutions, which are introduced in this paper.

The paper also describes the device validation data, which confirm performance characteristics compatible with routine use within the scope of proficiency testing scheme.

- Comparative test
- Laboratory
- Sample
- Air

Les essais inter-laboratoires consistent à envoyer à des laboratoires participants des échantillons pour qu'ils en déterminent, en aveugle, la teneur en polluants. De la bonne connaissance de la valeur « vraie » ou « assignée » de cette teneur dépend la fiabilité de l'évaluation de la performance des participants.

Un banc d'essai a été conçu et développé dans l'objectif de fabriquer un grand nombre d'échantillons de manière automatique avec une connaissance précise de la concentration en polluants organiques (benzène, toluène et m-xylène). Les systèmes de prélèvement des échantillons et de suivi en ligne de la concentration dans le banc font appel à des solutions techniques originales qui sont présentées dans cet article.

Les données de validation de ce banc, qui sont également présentées dans cet article, mettent en évidence des performances compatibles avec une utilisation en routine dans le cadre de l'activité accréditée d'organisation d'essais inter-laboratoires.

Depuis le milieu des années 80, l'INRS organise des essais inter-laboratoires afin d'évaluer la performance des laboratoires qui réalisent des prélèvements atmosphériques et des analyses dans le cadre de l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques. Initialement conçus pour répondre à des exigences réglementaires dans le cadre des agréments ministériels, ces essais se sont révélés être un outil pratique et indispensable dans le cadre de l'évaluation et de l'amélioration des performances des laboratoires. L'organisation et la réalisation de ces essais ont considérablement évolué au cours de ces dernières années pour mieux répondre aux exigences des différents référentiels qualité [1, 2].

Jusqu'en 2001, en ce qui concerne les substances organiques, et plus précisément les composés aromatiques monocycliques, les essais consistaient en la réalisation de prélèvements par les laboratoires participants, d'échantillons

dans une atmosphère étalon générée dans un banc d'essai [3]. Ce type d'organisation offrait l'avantage d'évaluer la compétence globale des laboratoires à la fois pour le prélèvement et pour l'analyse. En revanche, en raison des contraintes d'organisation, la périodicité du contrôle par participant était de trois ans, durée incompatible avec les exigences de l'assurance qualité.

En 2002, nous avons révisé ce système d'évaluation et les essais ALASCA (Aptitude des laboratoires pour l'analyse des substances chimiques dans l'air) ont été mis en place. Dans cette nouvelle configuration, le laboratoire de l'INRS assure le prélèvement des échantillons. Ainsi, chaque participant reçoit, trois fois par an, quatre échantillons, pour lesquels il doit déterminer les concentrations en benzène, toluène et xylène (BTX). Cette mise en place implique la maîtrise du processus de prélèvement d'atmosphère, l'augmentation significative de la fréquence des essais, l'évaluation et l'optimisation de l'incertitude

associée à la fabrication d'échantillons destinés à ces essais.

L'originalité des essais ALASCA réside dans le fait que les valeurs assignées des échantillons, c'est-à-dire les valeurs de concentrations que les participants doivent trouver, sont déterminées par une méthode différente et indépendante de la méthode pour laquelle les participants sont évalués. En effet, dans de nombreux essais, la valeur assignée est déterminée par le calcul de la médiane ou la moyenne des résultats des participants ou d'une partie des participants. Ce type d'exploitation ne permet pas de mettre en évidence un éventuel biais de la méthode ou de la population étudiée.

Dans cet article, nous présentons un banc de génération d'atmosphères qui a été conçu, réalisé et validé de manière à répondre aux exigences techniques et organisationnelles de la fabrication d'échantillons destinés aux essais interlaboratoires (cf. *Figure 1*). Nous présentons successivement les choix techniques qui ont été fait pour répondre aux différentes contraintes, puis les résultats de la validation de ce dispositif.

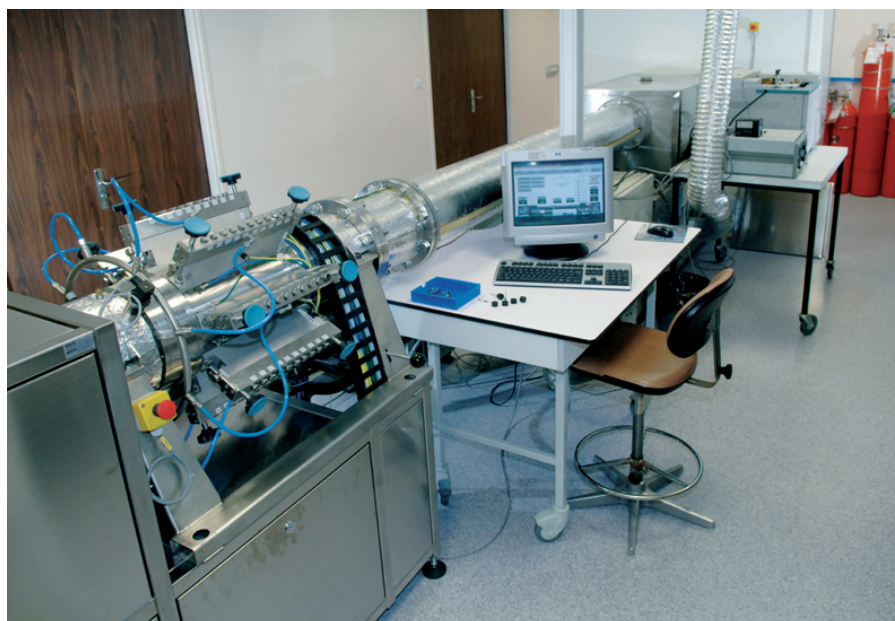
DESCRIPTION DES SOLUTIONS TECHNIQUES RETENUES

La fabrication des échantillons est réalisée à partir d'une atmosphère contrôlée à teneur en polluants connue avec précision. Un volume connu de cette atmosphère est prélevé au travers d'un tube contenant un support adsorbant de charbon actif. La connaissance de la concentration de l'atmosphère et du volume prélevé permet de calculer la quantité de polluant présente sur le support. C'est cette grandeur que les participants déterminent dans le cadre des essais d'aptitude.

L'évaluation des incertitudes sur les valeurs assignées lors de la fabrication des échantillons sur un banc de génération met en évidence deux contributions majeures. La première se situe au niveau de l'étalonnage du chromatographe en ligne qui détermine la concentration réelle dans le banc. La seconde est due à la relative instabilité du débit

FIGURE 1

Banc de génération d'atmosphères multi-prélèvements par cols soniques
Atmosphere generating device for sonic throat-based multisampling



des prélèvements. Bien que le principe de base du nouveau banc de génération d'atmosphère reste inchangé par rapport aux bancs de génération précédemment développés à l'INRS, sa mise en œuvre fait appel à des technologies nouvelles. Nous avons porté un effort particulier sur ces deux points critiques que sont le système de suivi de la concentration en ligne par chromatographie et le prélèvement sur support adsorbant.

PRODUCTION D'AIR ET GÉNÉRATION DE POLLUANT

Un courant principal d'air, dont le débit est compris entre 5 et 15 m³/h, est asséché, filtré et refroidi à une température de 2°C avant de pénétrer dans le banc.

L'air est réchauffé par deux colliers chauffants asservis par une sonde de température située dans l'enceinte d'exposition, la gamme de travail varie entre 15 et 25°C. Cet air est ensuite humidifié par injection contrôlée de vapeur d'eau générée par un four de vaporisation alimenté en eau par un débitmètre massique liquide. Ce débitmètre est dimensionné pour humidifier l'air entre 30 % et 70 % d'humidité relative, sur toute la gamme de débit avec une précision de 10 %.

Un courant d'air sec secondaire, plus faible (entre 1 et 5 ml/min), balaie une cellule de vaporisation qui est alimentée en polluant liquide par un pousse seringue et est injecté dans le débit d'air principal. Un système de chicane assure le mélange en régime turbulent.

Le débit total d'air parcourt une conduite équipée d'une double enveloppe qui maintient la température de l'air et alimente une enceinte d'exposition où les prélèvements sont réalisés. La pression à l'intérieur de la conduite est maintenue à une valeur légèrement inférieure à la pression atmosphérique de manière à prévenir toute fuite vers l'extérieur due à un défaut d'étanchéité. L'ensemble des appareils de mesure et de contrôle est relié à un automate présentant une interface informatisée sur PC.

LE PRÉLÈVEMENT SUR BANC PAR COL SONIQUE

Sur un banc de génération classique, le prélèvement des échantillons est réalisé à l'aide de pompes volumétriques individuelles qui n'offrent pas une stabilité compatible avec la précision requise. L'impact de leurs fluctuations n'est pas significatif lors de prélèvements sur site industriel du fait de l'importance des

autres contributions à l'incertitude : les variations spatiales et temporelles de concentration ou encore la stratégie de prélèvement. En revanche, dans le cadre des prélèvements destinés à l'évaluation de la performance de laboratoires, cette contribution devient relativement importante. De plus, l'utilisation de pompes contraint l'opérateur à contrôler les débits pour chaque pompe avant et après prélèvement, cette opération répétée un très grand nombre de fois – entre 200 et 300 – par essai devient rapidement consommatrice de temps et source d'erreur.

Un col sonique est un orifice d'écoulement dans une conduite. Lorsque le ratio de pression entre l'amont et l'aval de cet orifice atteint une certaine valeur, le fluide qui le traverse s'écoule à la vitesse du son. Au-delà de ce ratio de pression, le fluide ne peut plus être accéléré et son débit massique devient constant [4]. Pour de l'air sec, la valeur de ce ratio de pression est égal à 1,8. Il existe donc deux manières d'utiliser un col sonique pour contrôler un débit. La première consiste à maintenir la pression amont du col à une valeur supérieure à 1,8 fois la pression en aval et le débit aval est constant. La seconde consiste à maintenir une pression en aval inférieure à 1,8 fois à la pression amont pour fixer un débit d'aspiration. C'est ce deuxième principe qui est utilisé pour réaliser les prélèvements atmosphériques (cf. *Encadré*).

Dans les conditions de pression et de température en amont du col, le débit volumique ne dépend plus que de la racine carrée de la température absolue en amont du col :

$$Q = m \cdot \frac{RT}{PM}$$

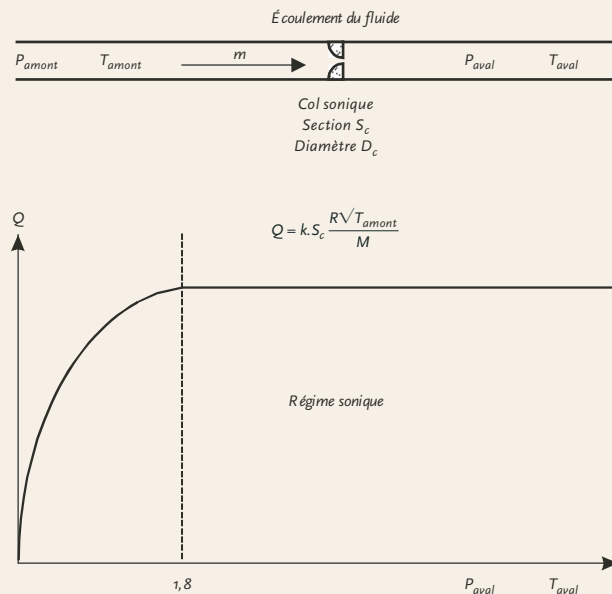
$$Q_{amont} = k \cdot S_c \cdot \frac{P_{amont}}{\sqrt{T_{amont}}} \cdot \frac{RT_{amont}}{P_{amont}M}$$

$$Q_{amont} = k \cdot S_c \cdot \frac{R\sqrt{T_{amont}}}{M}$$

Le débit n'est donc plus issu d'une action mécanique, comme dans le cas des pompes, soumises à des variations de fonctionnement mais il résulte d'une loi physique. Les seuls paramètres qui peuvent faire varier ce débit sont le diamètre du col et la température du fluide en amont du col. Ces propriétés en ont fait un dispositif de prélèvement et de contrôle de débit extrêmement performant [5, 6, 7].

ENCADRÉ

Principe de fonctionnement d'un col sonique



Avec :

Q = Débit volumique de l'air.

k = Coefficient de proportionnalité.

$R = (8,314510 \pm 0,000070)^1 \text{ J.mol}^{-1}$.

K = Constante des gaz parfaits.

M = Masse molaire en kg.mol^{-1} .

Les cols soniques retenus pour cette étude sont fournis par LEE COMPANY, société spécialisée dans la micro mécanique et les micro débits. En effet, il existe de nombreux fournisseurs de cols soniques, mais très peu traitent des débits inférieurs à 1 litre par minute. La taille des orifices devient, dans ce cas, inférieure à une centaine de micromètres et les techniques de perçage mécanique conventionnelles ne sont plus adaptées. De plus, la miniaturisation permet un gain de place et facilite donc l'automatisation. Ces cols soniques sont normalement destinés à des écoulements de gaz dans des tubes, il a donc fallu réaliser des adaptateurs en téflon afin de les intégrer de manière étanche dans le système de prélèvement (cf. *Figure 2*).

Le débit en régime sonique n'est stable que si le diamètre du col reste constant. Les sources de variation de ce diamètre sont principalement la dilatation du matériau, totalement négligeable dans les conditions d'utilisation, et la présence de particules de faible taille au niveau de l'orifice [8]. Afin de prévenir un empoussièrlement parasite, des

filtres métalliques de porosité égale à 10 μm sont placés entre le col et l'échantillon.

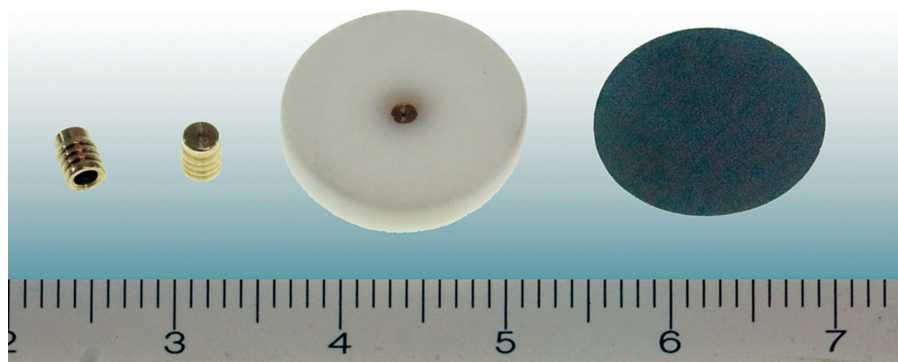
Les huit rampes de prélèvement comportent chacune dix cols soniques, ce qui porte la capacité de prélèvement à 80 échantillons par génération d'atmosphère. Les supports de prélèvement sont placés dans des crayons porte-échantillons dont la géométrie est modulable en fonction des caractéristiques de ces supports.

La mise en route et l'arrêt du prélèvement sont contrôlés par l'ouverture d'une vanne-tiroir située entre l'échantillon et l'atmosphère. L'efficacité du système de prélèvement est conditionnée par la qualité de son étanchéité. Un test pneumatique de fuite au niveau du logement de l'échantillon est réalisé séquentiellement toutes les deux minutes lors du prélèvement.

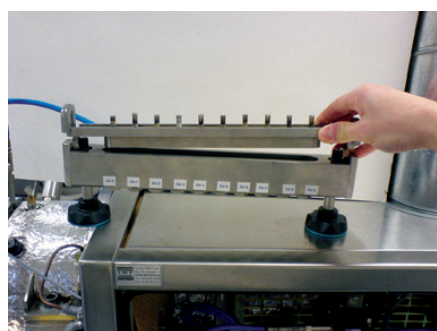
Un module de mesure permet une vérification rapide des débits des dix cols d'une même rampe (cf. *Figure 3*).

FIGURE 2

Cols soniques bruts (Lee Company) et dans une pastille en téflon, filtre métallique de porosité 10 µm (échelle en centimètres)
 Teflon® disc-contained sonic throats (Lee Company) - 10 µm porosity metal filter (scale in cm)

**FIGURE 3**

Mesure des débits des cols soniques à l'aide du module adaptable
 Measuring sonic throat flows using the adaptable module



LE SUIVI EN LIGNE DE LA CONCENTRATION

La valeur de la concentration en polluant dans l'atmosphère du banc de génération doit être déterminée avec précision à l'aide d'une méthode indépendante. Pour cela, une fraction aliquote de l'atmosphère est prélevée et analysée par chromatographie en phase gazeuse. Le système actuellement utilisé sur les bancs d'essai prélève l'air directement dans l'atmosphère au travers d'une boucle d'échantillonnage. Le volume compris dans la boucle est injecté de manière séquentielle dans un chromatographe en phase gazeuse au rythme d'une analyse toutes les cinq minutes. La justesse du résultat est conditionnée par la qualité de l'étalonnage du chromatographe. Le système dyna-

mique d'échantillonnage existant est décrit sur la *Figure 4*.

La concentration atmosphérique en polluant mesurée dépend de la pression. Par conséquent, si les conditions de pression diffèrent entre l'étalonnage et l'échantillonnage, l'absence de mesure ou de régulation de pression dans le banc entraîne un biais. L'intégration d'un système de lecture et d'enregistrement de la pression au niveau la boucle d'échantillonnage s'avère indispensable pour permettre l'extrapolation de l'étalonnage à n'importe quelles conditions de pression.

Le signal fourni par le détecteur FID est directement proportionnel à la concentration massique en substance i présente dans la boucle de prélève-

ment du chromatographe (cf. *Figure 5*). L'étalonnage du chromatographe est réalisé à l'aide de bouteilles étalons dont la concentration est donnée en ppm volume. Les deux types de concentration sont liées par la relation suivante :

$$C_{mg/m^3(i)} = C_{ppm(i)} \cdot \frac{M(i)}{V_{m(i)}}$$

Avec :

$C_{mg/m^3(i)}$ et $C_{ppm(i)}$: concentrations massique et volumique pour le composé i ;

$M(i)$: masse molaire du composé i ;

$V_{m(i)}$: volume molaire du composé i dans les conditions de pression et de température du prélèvement.

L'hypothèse des gaz parfaits peut être appliquée dans les conditions de pression et de température de travail, le volume molaire peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$C_{mg/m^3(i)} = \frac{C_{ppm(i)} \cdot P_{prel} \cdot M_i}{R \cdot T_{prel}}$$

avec :

T_{prel} , P_{prel} , les valeurs de la température et de la pression dans la boucle lors du prélèvement. La température de la boucle d'injection est contrôlée, et la pression est considérée comme constante au cours du temps. En remplaçant le terme constant par la valeur K , il vient :

$$C_{mg/m^3(i)} = K \cdot C_{ppm(i)}$$

L'aire du pic détecté est proportionnelle à la concentration massique, il vient donc :

$$Aire = A \cdot C_{ppm(i)} + B$$

Avec A et B les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine obtenue par étalonnage. L'hypothèse de constance de la température est facilement vérifiable car la vanne de prélèvement, ainsi que toutes les lignes de transferts entre les appareils sont thermostatées à $\pm 1^\circ\text{C}$. En revanche, l'hypothèse de constance de la pression est plus critiquable. En effet, la pression dans le banc est légèrement inférieure à la pression atmosphérique dans le local de génération, or cette pression varie d'un jour à l'autre et n'est donc pas identique dans les conditions d'étalonnage et dans les conditions d'analyse. L'autre inconvénient de ce système est qu'il faut disposer d'autant

FIGURE 4

Schéma du suivi en ligne de la concentration

Online concentration monitoring diagram

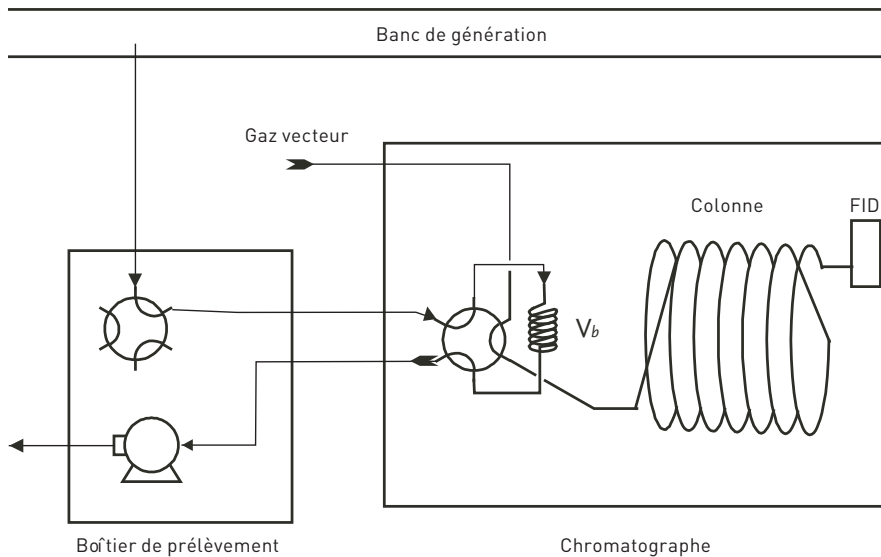
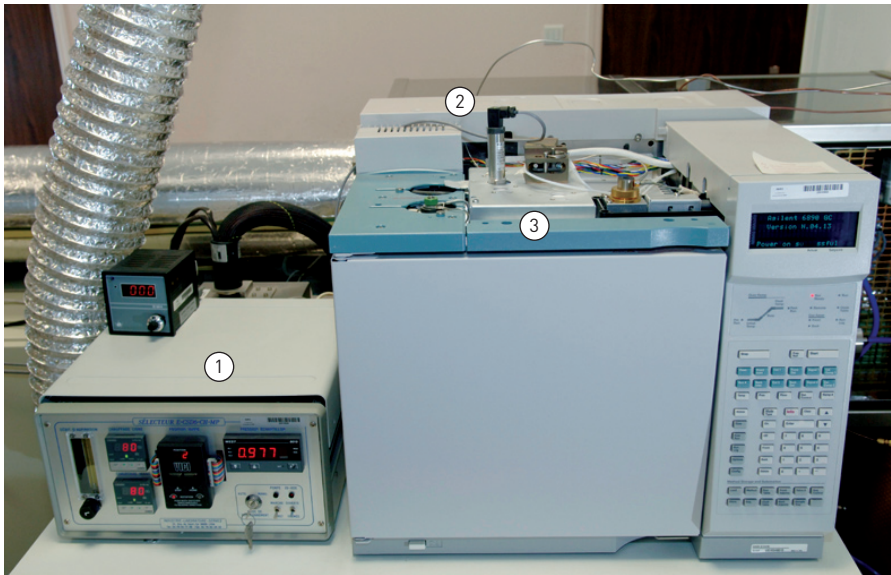


FIGURE 5

Chromatographe utilisé pour la détermination en ligne des concentrations

(1 : boîtier de prélèvement ; 2 : capteur de pression ; 3 : boucle d'injection)

Chromatograph used for online concentration determination (1: sampling chamber; 2: pressure gauge; 3: injection loop)



de bouteilles étalons que de point d'étalonnage.

L'intégration d'un capteur de pression à proximité de la boucle d'injection permet d'obtenir la valeur de la pression de prélèvement, l'équation qui lie les concentrations peut donc se simplifier de la manière suivante :

$$C_{\text{mg}/\text{m}^3(i)} = K' \cdot C_{\text{ppm}(i)} \cdot P_{\text{prel}}$$

En tenant compte de la relation de proportionnalité entre l'aire et la concentration massique, il vient :

$$\text{Aire} = A' \cdot (C_{\text{ppm}(i)} \cdot P_{\text{prel}}) + B'$$

Dans ces conditions, le principe de la quantification est le suivant : la valeur d'aire du pic est proportionnelle au produit de la concentration en ppm du gaz analysé dans la boucle et de la pression dans la boucle. Dans le cas de l'étalonnage, il devient possible, à partir d'une seule bouteille étalon, de réaliser plusieurs points d'étalonnage en injectant à des pressions différentes. Pour l'analyse, la valeur de l'aire du pic correspond à une valeur du produit concentration, pression. La lecture de la pression au moment de l'injection permet de calculer la concentration en ppm dans la boucle et donc dans le banc. Le logiciel de pilotage du boîtier d'échantillonnage gère la saisie de la pression, transmet la valeur au logiciel du chromatographe et corrige le résultat directement pour fournir le résultat en ppm.

RÉSULTATS

ÉTALONNAGE DU CHROMATOGRAPHE

Un étalonnage a été réalisé à l'aide de trois bouteilles étalons de concentrations différentes fabriquées et distribuées par la société Air Liquide. Ces mélanges sont réalisés par gravimétrie et l'incertitude de fabrication est de 5 %. La justesse du processus d'étalonnage dépend de la justesse des concentrations dans ces bouteilles. Aussi, ces concentrations sont vérifiées par analyse au laboratoire (cf. Figure 6). Des prélèvements sur tubes de charbon actif sont réalisés à l'aide de débitmètre et chronomètres raccordés à des étalons primaires. Les tubes sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse, de manière simultanée avec des tubes étalons en BTEX de l'Institute for reference materials and measurements (BCR-562)[9]. Les concentrations annoncées par le fabricant sont validées par deux tests statistiques de comparaison de moyenne, les résultats de la validation des bouteilles utilisées sont présentés dans le *Tableau I*.

Les droites d'étalonnage pour le benzène, le toluène et le m-xylène, réalisées à partir des trois bouteilles pour lesquelles les concentrations ont été validées, sont données sur les *Figures 7-a, 7-b et 7-c* respectivement. Chaque bouteille est représentée sur ce graphique par un type de point - carré, losange et

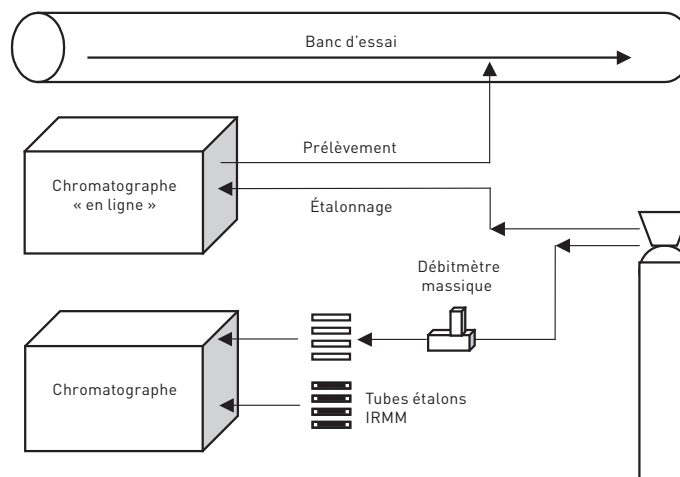
cerle - et une couleur. Les points pleins et en gras sur ces figures représentent les injections à pression atmosphérique, l'étalonnage réalisé sur un système sans capteur de pression se limiterait donc à ces seuls points. Les autres points sont les injections réalisées à des valeurs de pression de détenteur différentes, déterminées grâce à l'insertion du capteur de pression. Ces points s'alignent avec les trois précédents avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99 et confirment donc l'apport d'information que représente la lecture de pression.

Pour illustrer cet apport et valider la zone de linéarité de l'étalonnage, les droites ont été réalisées respectivement pour les injections issues d'une bouteille unique - en l'occurrence, la bouteille B3 pour illustrer cet exemple - et des 3 bouteilles étalons. Des quantifications ont ensuite été effectuées à partir de ces droites d'étalonnage pour des valeurs d'aires choisies.

Les résultats obtenus avec les deux droites sont très proches pour les trois substances lorsque la quantification est faite dans la plage d'étalonnage restreinte à une seule bouteille. Par contre, l'extrapolation de la quantification en dehors de cette plage conduit à des biais plus importants (cf. *Résultats en gras dans le Tableau II*). Il est donc important, pour un étalonnage à partir d'une bouteille unique, de restreindre le domaine de quantification à la plage d'étalonnage. Pour des quantifications sur une plage de concentrations étendue, il devient impératif d'effectuer un étalonnage à l'aide de plusieurs bouteilles étalons.

FIGURE 6

Principe de vérification des concentrations en benzène, toluène et xylène dans les bouteilles étalons
Principle of benzene, toluene and xylene concentrations verification in standard reference cylinders



VALIDATION AÉRAULIQUE DU BANC

La phase de validation aéraulique a pour objectif de vérifier la qualité de la régulation et la stabilité du système de production d'air dans les conditions limites d'utilisation. Pour chaque expérimentation de validation, des enregistrements de température de l'air dans le banc, de pressions (atmosphérique et interne), d'humidité relative et de débit d'air ont été réalisés en continu.

Le plan de validation aéraulique est consigné sur le *Tableau III*.

Un exemple d'enregistrement d'expérience de validation aéraulique, ainsi

que les variations des paramètres observées au cours des générations effectuées sont donnés sur la *Figure 8* et dans le *Tableau IV*.

Le paramètre présentant les plus fortes variations est l'humidité relative. Ce paramètre n'est pas critique dans le contexte de la fabrication d'échantillons pour les essais ALASCA. Les autres paramètres sont parfaitement régulés sur les valeurs de consignes, avec une précision sur la valeur moyenne toujours inférieure à 1 %, conforme au cahier des charges qui a été établi.

TABLEAU I

Résultats de la validation des 3 bouteilles étalons par l'analyse
Analysis-based validation results for 3 standard reference cylinders

		Benzène (ppm)			Toluène (ppm)			Xylène (ppm)		
Bouteille B1	Certificat	[0,976...	1,006	...1,036]	[9,652...	9,95	...10,249]	[9,768...	10,07	...10,372]
	Analyse	[0,925...	0,98	...1,028]	[9,404...	9,93	...10,456]	[9,491...	10,02	...10,552]
Bouteille B2	Certificat	[2,946...	3,006	...3,066]	[20,217...	20,63	...21,043]	[19,806...	20,21	...20,614]
	Analyse	[2,762...	2,92	...3,071]	[18,936...	20,00	...21,054]	[18,559...	19,60	...20,635]
Bouteille B3	Certificat	[2,934...	2,994	...3,054]	[36,760...	37,51	...38,260]	[36,221...	36,96	...37,699]
	Analyse	[2,789...	2,95	...3,101]	[34,996...	36,95	...38,910]	[34,411...	36,34	...38,259]

TABLEAU II

Concentrations déterminées respectivement à partir des droites de régression linéaire obtenues par l'étalonnage avec toutes les bouteilles (B1 et B3 pour le benzène ; B1, B2 et B3 pour le toluène et le m-xylène) et avec la seule bouteille B3
 Concentrations determined from linear regression lines obtained by calibration using all standard reference cylinders (B1 and B3 for benzene; B1, B2 and B3 for toluene and m-xylene) and one cylinder B3 respectively

	Aire	Bouteilles utilisées pour l'étalonnage		Biais
		B1, B2, B3	B3	
Benzène	5	1,9 ppm	2,1 ppm	6,7 %
	15	5,7 ppm	5,6 ppm	-0,9 %
Toluène	50	17,3 ppm	18,9 ppm	8,4 %
	200	65,1 ppm	64,5 ppm	-0,9 %
m-Xylène	100	29,8 ppm	31,0 ppm	3,7 %
	250	73,4 ppm	72,7 ppm	-1,0 %

TABLEAU IV

Variances calculées sur les paramètres auto-régulés du banc de génération d'atmosphère
 Calculated variances for automatically controlled parameters on the atmosphere generating device

Expérimentation	Humidité	Température	P banc	P atmo	Débit d'air
A	12,98 %	0,72 %	0,16 %	0,10 %	0,05 %
B	6,14 %	0,94 %	0,15 %	0,11 %	0,03 %
C	8,48 %	0,70 %	0,26 %	0,10 %	0,80 %
D	10,53 %	0,67 %	0,81 %	0,08 %	0,05 %
E	4,92 %	0,94 %	0,26 %	0,07 %	0,07 %
F	9,17 %	1,23 %	0,75 %	0,10 %	0,20 %
G	2,40 %	1,32 %	0,13 %	0,09 %	0,04 %
H	5,86 %	1,26 %	0,30 %	0,15 %	0,29 %

TABLEAU V

Valeurs moyennes et variabilité des concentrations mesurées en ligne dans le banc
 Mean values and variability of concentrations measured online on device

Génération de 135 minutes	Benzène	Toluène	Xylène
Concentration moyenne mesurée en ligne (ppm)	1,016	5,860	6,649
Écart type (ppm)	0,017	0,075	0,084
CV (%)	1,63	1,27	1,24

TABLEAU III

Plan de validation aéroulrique
 Aerolic validation plan

Humidité relative/Température/ ΔP	Débit d'air (m ³ /h)		
	5	10	15
30 % / 18°C / 0,05 bar	A		
30 % / 25°C / 0,03 bar			B
50 % / 20°C / 0,03 bar	C		
50 % / 20°C / 0,05 bar	D	E	F
70 % / 18°C / 0,02 bar			G
70 % / 25°C / 0,02 bar	H		

STABILITÉ DES CONCENTRATIONS

Après avoir validé le suivi en ligne et la stabilité aéroulrique du banc, une génération d'atmosphère en BTX est réalisée afin d'évaluer la stabilité des concentrations en polluants. Les valeurs moyennes mesurées en ligne par le chromatographe étalonné pendant 155 minutes sont données dans le *Tableau V* et reportées sur la *Figure 9*. Les fluctuations des valeurs mesurées sont faibles, de l'ordre de 1,5 %, elles sont dues aux variations de la concentration dans l'atmosphère mais aussi à la variabilité du moyen d'analyse.

VALIDATION DU PRÉLÈVEMENT PAR COLS SONIQUES

Le prélèvement de BTX par cols soniques a fait l'objet d'une validation en deux étapes : dans un premier temps, l'absence d'influence de la pression en amont des cols soniques (pression interne du banc) sur le débit de prélèvement a été vérifiée ; et dans un second temps, des prélèvements de BTX ont été effectués sur des tubes de charbon actif. Les concentrations en BTX déterminées à partir du dosage de ces tubes ont ainsi pu être comparées aux concentrations assignées (concentrations obtenues par le suivi chromatographique en ligne).

Variation de la pression interne du banc

Afin de valider que la pression en amont du col sonique n'a pas d'influence sur le prélèvement, trois séries de prélèvements ont été effectuées sur

une même rampe - 10 cols soniques - pour des valeurs différentes de pression interne du banc. Nous définissons la grandeur ΔP comme la différence entre la pression atmosphérique et la pression interne du banc. Les résultats obtenus pour le benzène pour ces trois valeurs de ΔP (i.e. 0,02 bar, 0,05 bar et 0,1 bar) sont reportés dans le *Tableau VI* et sur la *Figure 8*. Les concentrations en BTX, déterminées à partir de l'analyse des tubes de charbon actif à l'aide d'une méthode analytique classique par GC-FID (méthode de référence norme NF X43-267), montrent une très grande homogénéité de l'ensemble des prélèvements. L'écart type sur les 10 prélèvements simultanés est inférieur à 1 % pour une valeur de pression interne donnée.

Il apparaît donc clairement que la valeur de la pression en amont des cols soniques n'a pas d'influence sur les quantités de BTX prélevées. L'écart type global obtenu sur l'ensemble des concentrations en BTX dosés sur les tubes, soit 3 séries de 10 prélèvements chacune, est de l'ordre de 3 % pour les 3 substances. Le *Tableau VI* illustre parfaitement cette faible dépendance à la pression de génération dans le cas du benzène.

Prélèvements

Enfin, le fonctionnement du banc a été validé dans son ensemble : étalonnage du chromatographe et prélèvements sur une rampe (10 cols soniques). L'expérience a été effectuée pour deux valeurs de concentrations couvrant la plage d'utilisation des essais ALASCA. Les concentrations déterminées à partir du dosage des BTX prélevés sur des tubes de charbon actif ont alors été comparées aux valeurs assignées, obtenues à l'aide du suivi chromatographique en ligne. Préalablement à cette expérience, le chromatographe a été étalonné à l'aide de 3 bouteilles étalons de concentrations en BTX respectives (1-10-10) ppm, (3-20-20) ppm et (3-40-40) ppm.

Ces prélèvements ont révélé un très bon accord entre les concentrations dosées et assignées (cf. *Tableau VII*). Le biais moyen relevé entre la concentration dosée et la concentration en ligne ($C_{\text{dosée}}/C_{\text{ligne}}$) est inférieur à 3 %, et n'excède pas 3,5 % si l'on considère chaque col indépendamment. Le prélèvement du col 5 pour la concentration basse présente un biais égal à 5,7 % pour

FIGURE 7

Exemple de droites d'étalonnage obtenues pour le benzène (a), le toluène (b) et le m-xylène (c) à partir de bouteilles étalons B1 (cercles bleus), B2 (carrés rouges) et B3 (losanges verts) de concentrations respectives en BTX (1-10-10) ppm, (3-20-20) ppm et (3-40-40) ppm

Example of calibration curves obtained for benzene (a), toluene (b) and m-xylene (c) from standard reference cylinders B1 (blue circles), B2 (red squares) and B3 (green diamonds) containing (1-10-10) ppm, (3-20-20) ppm and (3-40-40) ppm BTX concentrations respectively

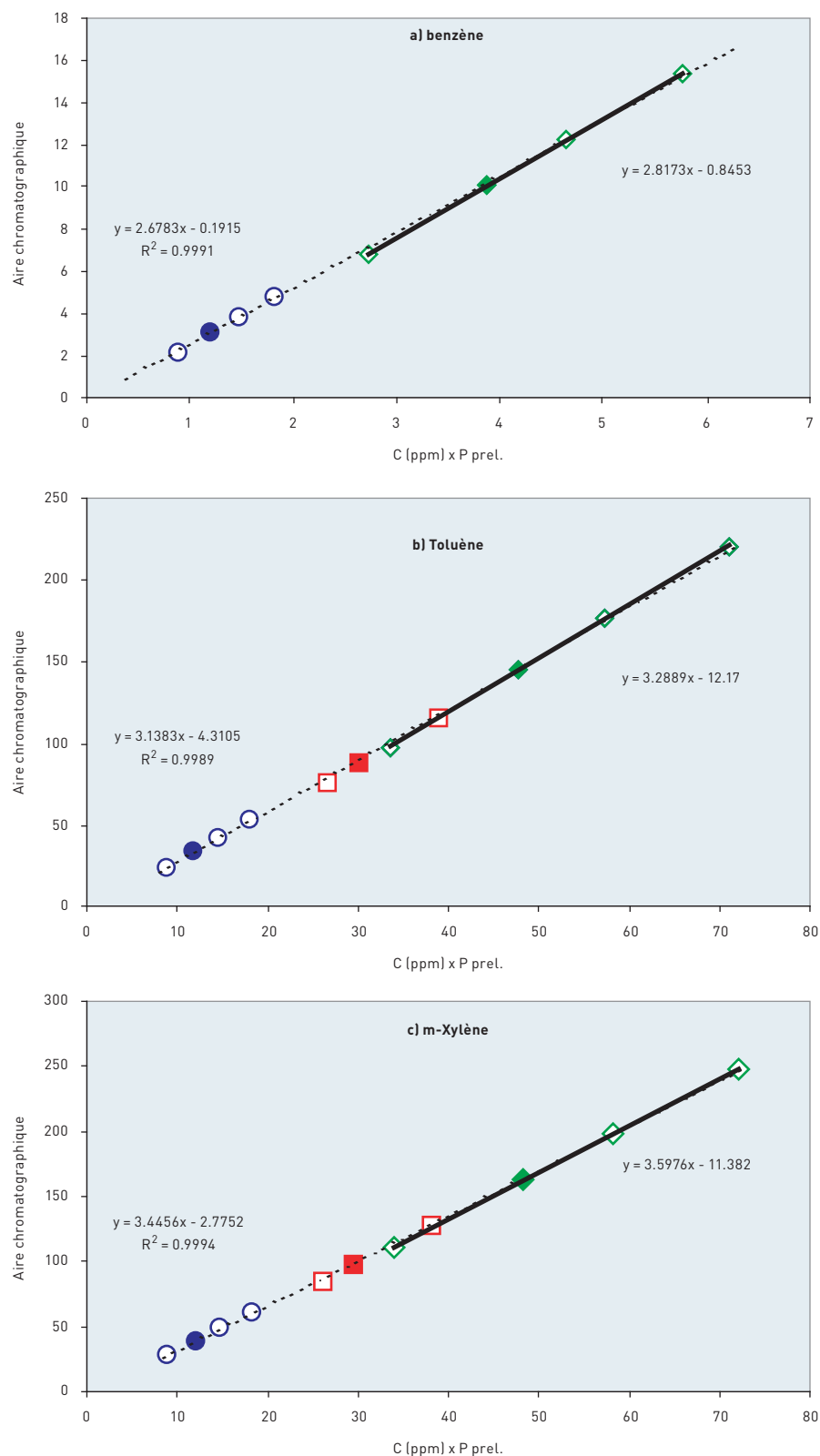


FIGURE 8

Exemple d'enregistrement d'expérience de validation aéraulique (expérience E du plan de validation)

Example of aerolic validation experience record (experience E on validation plan)

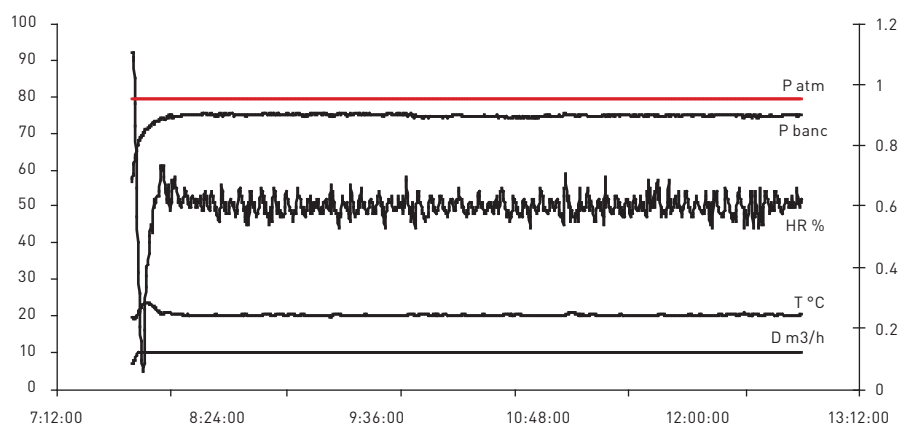
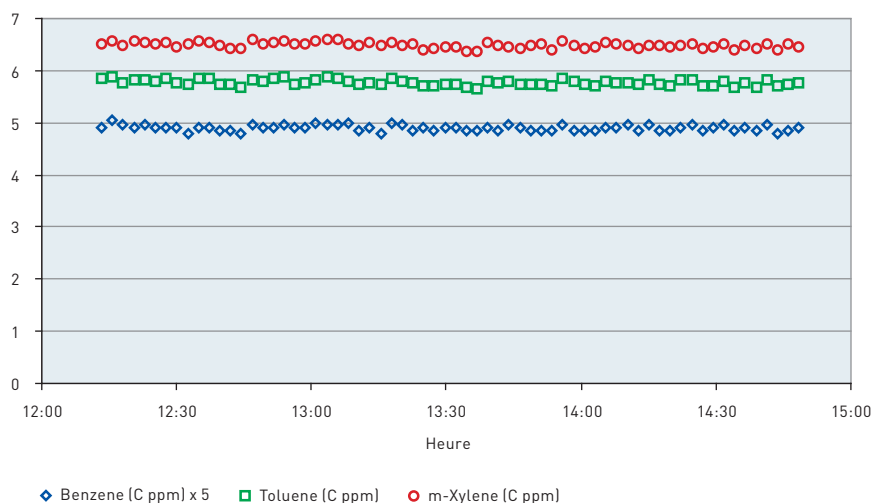


FIGURE 9

Variation des concentrations en benzène, toluène et m-xylène mesurées en ligne dans le banc

Variation in benzene, toluene and m-xylene concentrations measured online on device



le benzène. Ce biais a probablement pour origine l'analyse chromatographique, car les biais pour le toluène et le xylène sont, pour ce même échantillon, proches de ceux observés pour les autres échantillons. Cette valeur de 5,7 % reste cependant compatible avec l'incertitude type associée à l'analyse.

De la même manière, aucune différence significative n'a été observée pour les biais $C_{dosée}/C_{ligne}$ entre les gammes de concentrations basse et haute. Le système se comporte de manière identique sur toute la gamme de concentrations utilisées lors des essais ALASCA.

Enfin, une fois les prélèvements validés sur une rampe entière, des prélèvements simultanées sur les 8 rampes ont été effectués. L'opération a consisté à installer 5 tubes de charbon actif dans chaque rampe, soit une voie de prélèvement sur 2, et à effectuer des prélèvements pour une atmosphère de concentrations basses en BTX. Pour chaque rampe, les moyennes des concentrations déterminées à partir du dosage des BTX prélevés sur les tubes de charbon actif ont été comparées aux valeurs assignées, et sont reportées dans le *Tableau VIII*.

Comme pour la série d'expériences précédentes sur une seule rampe,

TABLEAU VI

Concentrations en benzène obtenues par dosage des tubes de charbons actifs pour différentes valeurs de la pression interne du banc

Benzene concentrations obtained by analyzing active charcoal tubes for different device internal pressure values

Col sonique	Concentration obtenue par dosage des tubes (ppm)		
	$\Delta P = 0,02$ bar	$\Delta P = 0,05$ bar	$\Delta P = 0,1$ bar
0	1,44	1,43	1,49
1	1,43	1,40	1,48
2	1,44	1,42	1,47
3	1,45	- *	1,50
4	1,45	1,42	1,49
5	1,44	1,42	1,48
6	1,44	1,42	1,47
7	1,45	1,42	1,48
8	1,44	- *	1,49
9	1,44	1,42	1,48

* Tubes non exploitables analytiquement.

* Tubes unusable for analysis.

les prélèvements révèlent un très bon accord entre les concentrations dosées et les valeurs assignées pour le benzène et le toluène (i.e. < 1 %). Le biais $C_{dosée}/C_{ligne}$ pour le m-xylène s'avère sensiblement supérieur pour cette série d'expériences, tout en restant inférieur à 5 %. Les écarts constatés étant toujours inférieurs aux incertitudes associées à la méthode d'analyse, la technique de prélèvement peut être considérée comme parfaitement fiable.

CONCLUSION

Ce nouveau banc de génération d'atmosphères développé par l'INRS, dont l'objectif est d'augmenter les performances et la précision sur les échantillons réalisés, est actuellement entièrement validé et opérationnel. Ce nouveau dispositif répond parfaitement aux contraintes techniques et exigences pratiques fixées lors de sa conception.

La capacité de réalisation d'échantillons a été plus que quadruplée par

rapport aux dispositifs utilisés jusqu'à : 80 prélèvements simultanés contre 18 auparavant. D'autre part, cette capacité accrue s'accompagne d'un gain considérable de la précision sur la connaissance de la concentration des échantillons réalisés grâce, notamment, à l'emploi de technologies nouvelles dans le cadre de ce type de dispositifs. La substitution des pompes de prélèvement par les cols soniques constitue un apport considérable car elle permet d'obtenir une incertitude très faible sur les débits de prélèvement. Par ailleurs, le pilotage automatique et la régulation des paramètres de génération permettent d'obtenir des générations très stables et, donc, des prélèvements d'une grande précision.

D'autre part, la justesse de la détermination de la concentration en ligne (concentration réelle en polluant qui constitue la valeur assignée dans le cadre des essais ALASCA) est un paramètre essentiel. Ainsi, l'intégration d'un capteur de pression au niveau de la boucle d'échantillonnage du chromatographe permet de déterminer la concentration en ligne de manière précise, grâce à un étalonnage lui-même beaucoup plus précis sur une gamme de concentrations plus étendue.

Le dossier technique de ce dispositif et de sa validation a été soumis au Cofrac (Comité français d'accréditation) dans le cadre de l'accréditation liée à l'organisation des essais d'aptitude interlaboratoires ALASCA. Ce banc pourra ainsi être utilisé dès la campagne 2007.

Enfin, des travaux complémentaires sont actuellement en cours pour permettre de réaliser des prélèvements sur d'autres supports d'intérêt en hygiène industrielle (tubes de désorption thermique, par exemple). Le prélèvement d'autres substances réglementées (aldéhydes sur tubes de gel de silice imprégnée de 2, 4-DNPH, par exemple) est également en cours d'étude. La modularité de ce banc, imaginée dès sa conception, devrait permettre de proposer ces nouveaux essais d'aptitude dans un avenir proche.

TABLEAU VII

Biais observés entre les concentrations (en ppm) en ligne et les concentrations obtenues par le dosage des BTX prélevés sur tubes de charbon actif sur une des huit rampes de prélèvement (a : gamme de concentrations basses ; b : gamme de concentrations hautes)

Biases observed between online concentrations (ppm) and concentrations obtained by analyzing BTXs sampled on active charcoal tubes on 1 of the 8 sampling lines (a: low concentration range; b: high concentration range)

a)	Benzène			Toluène			m-Xylène			
	Cols	C _{ligne}	C _{dosée}	Biais	C _{ligne}	C _{dosée}	Biais	C _{ligne}	C _{dosée}	Biais
0		1,348	1,304	-3,2 %	8,065	7,919	-1,8 %	8,235	8,009	-2,7 %
1		1,348	1,301	-3,5 %	8,065	7,909	-1,9 %	8,235	8,031	-2,5 %
2		1,348	1,304	-3,2 %	8,065	7,934	-1,6 %	8,235	8,064	-2,1 %
3		1,348	1,307	-3,0 %	8,065	7,949	-1,4 %	8,235	8,129	-1,3 %
4		1,348	1,323	-1,8 %	8,065	8,041	-0,3 %	8,235	8,170	-0,8 %
5		1,348	1,271	-5,7 %	8,065	7,906	-2,0 %	8,235	8,074	-2,0 %
6		1,348	1,306	-3,1 %	8,065	7,928	-1,7 %	8,235	8,070	-2,0 %
7		1,348	1,317	-2,3 %	8,065	7,975	-1,1 %	8,235	8,115	-1,5 %
8		1,348	1,329	-1,4 %	8,065	8,058	-0,1 %	8,235	8,192	-0,5 %
9		1,348	1,340	-0,5 %	8,065	8,145	1,0 %	8,235	8,294	0, %
Moyennes		1,348	1,310	-2,8 %	8,065	7,976	-1,1 %	8,235	8,115	-1,5 %

b)	Benzène			Toluène			m-Xylène			
	Cols	C _{ligne}	C _{dosée}	Biais	C _{ligne}	C _{dosée}	Biais	C _{ligne}	C _{dosée}	Biais
0		2,646	2,601	-1,7 %	15,924	15,632	-1,8 %	16,473	16,088	-2,3 %
1		2,646	2,615	-1,2 %	15,924	15,740	-1,2 %	16,473	16,185	-1,7 %
2		2,646	2,630	-0,6 %	15,924	15,867	-0,4 %	16,473	16,260	-1,3 %
3		2,646	2,636	-0,4 %	15,924	15,881	-0,3 %	16,473	16,254	-1,3 %
4		2,646	2,663	0,6 %	15,924	16,048	0,8 %	16,473	16,316	-1,0 %
5		2,646	2,626	-0,8 %	15,924	15,849	-0,5 %	16,473	16,316	-1,0 %
6		2,646	2,627	-0,7 %	15,924	15,809	-0,7 %	16,473	16,213	-1,6 %
7		2,646	2,630	-0,6 %	15,924	15,888	-0,2 %	16,473	16,292	-1,1 %
8		2,646	2,670	0,9 %	15,924	16,049	0,8 %	16,473	16,530	0,3 %
9		2,646	2,687	1,5 %	15,924	16,176	1,6 %	16,473	16,620	0,9 %
Moyennes		2,646	2,639	-0,3 %	15,924	15,894	-0,2 %	16,473	16,307	-1,0 %

TABLEAU VIII

Biais observés entre les concentrations (en ppm) en ligne et les concentrations moyennes obtenues par dosage des BTX prélevés sur tubes de charbon actif sur les 8 rampes (gamme de concentrations basses)

Biases observed between online concentrations (ppm) and mean concentrations obtained by analyzing BTXs sampled on active charcoal tubes on 1 of the 8 sampling lines (low concentration range)

Rampe	Benzène			Toluène			m-Xylène		
	C ligne	C dosée moy	Biais	C ligne	C dosée moy	Biais	C ligne	C dosée moy	Biais
1	1,37	1,37	0,0%	8,01	8,06	0,6%	8,97	8,63	-3,8%
2	1,37	1,37	-0,1%	8,01	8,05	0,5%	8,97	8,63	-3,8%
3	1,37	1,36	-1,0%	8,01	8,00	-0,1%	8,97	8,56	-4,5%
4	1,37	1,36	-0,4%	8,01	8,03	0,3%	8,97	8,55	-4,7%
5	1,37	1,36	-1,0%	8,01	8,00	-0,1%	8,97	8,56	-4,6%
6	1,37	1,37	0,3%	8,01	8,08	0,8%	8,97	8,59	-4,3%
7	1,37	1,36	-0,8%	8,01	8,01	0,0%	8,97	8,54	-4,8%
8	1,37	1,34	-2,1%	8,01	7,88	-1,7%	8,97	8,39	-6,5%
Moyennes	1,37	1,36	-0,7%	8,01	8,01	-0,0%	8,97	8,55	-4,6%

Remerciements

Les auteurs souhaitent remercier Yves Morèle et Catherine Lefèvre pour le soutien technique et la réalisation des analyses ainsi que le service Études et réalisations mécaniques de l'INRS, en particulier Bruno Lacroix, pour sa contribution technique lors de la conception et la réalisation de ce banc de génération d'atmosphère.

Reçu le : 03/09/2007

Accepté le : 06/09/2007

BIBLIOGRAPHIE

[1] GUIDE – ISO/IEC 43-1 : Essais d'aptitude des laboratoires par intercomparaison - Partie 1 : développement et mise en oeuvre des systèmes d'essais d'aptitude, 1997.

[2] LAB-CIL-REF-02 – Organismes de comparaisons interlaboratoires, exigences pour l'accréditation. Document COFRAC - Section Laboratoires, révision 00., 2002.

[3] CASTEL B., LEFEVRE C., DELCOURT J., SANDINO J.P. – Détermination du benzène par échantillonnage passif - Essais interlaboratoires. Cahiers de notes documentaire - Hygiène et sécurité du travail, 1998, 171, pp. 139-146.

[4] MIDOUX N. – Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. Tec et Doc, 1993, 514 p.

[5] WILLIAMS F.W., STONE J.P., EATON H.G. – Personal atmospheric gas sampler using the critical orifice concept. Anal. Chem., 1976, 48, 2, pp. 442-445.

[6] ZIMMERMAN N.J., REIST P.C. – The Critical Orifice Revisited: A Novel Low Pressure Drop Critical Orifice. American Industrial Hygiene Association journal, 1984, V45, 5, pp. 340-344.

[7] WANG X., ZHANG Y. – Development of a Critical AirFlow Venturi for Air Sampling. Journal of Agricultural Engineering Research, 1999, 73, 3, pp. 257-264.

[8] BIGNELL N., CHOI Y.M. – Thermal effects in small sonic nozzles. Flow Measurement and Instrumentation, 2002, 13, 1-2, pp. 17-22.

[9] RISSE U., FLAMMENKAMP E., KETTRUP A., VANDENDRIESSCHE S. – Certification of contents of aromatic hydrocarbons in charcoal tubes - CRM 562. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363, 1, pp. 33-37.