

Mesure en continu du benzène par voie optique (InC-Interferometric Correlation). Application aux rejets automobiles

Continuous monitoring of benzene by optical method (InC-Interferometric Correlation). Experimental study of aromatic hydrocarbons vehicle emission

Laura VULCANESCU*, André GALAIS*, Pascal DORLHENE**

Résumé

Nous présentons l'application d'une technique optique de corrélation spectrale à la mesure sélective du benzène dans des mélanges gazeux. La méthode de mesure est décrite ainsi que sa mise en œuvre et l'évaluation d'un prototype au laboratoire. Les résultats obtenus lors d'une étude portant sur les rejets de benzène et autres hydrocarbures aromatiques par un véhicule à moteur sont également présentés.

Abstract

We present the application of an optical spectral correlation method to the selective measurement of benzene in complex gaseous mixture. The method is first described as well as its optimised optical implementation. A prototype monitoring instrument was realised and evaluated. Experimental results for benzene and other aromatic monocyclic hydrocarbons, obtained from a study of exhaust gas emission for a gasoline engine vehicle is then presented.

Introduction

Le Laboratoire d'analyse par spectrométrie optique (LASO) développe depuis plusieurs années une technique d'analyse de gaz basée sur la corrélation spectrale à référence interférométrique (Interferometric Correlation). Cette technique

s'avère adaptée à la détection de molécules présentant un spectre d'absorption à forte composante périodique, ce qui est le cas de nombreux gaz polluants. Les travaux menés au LASO en collaboration avec le Centre de recherche d'Elf Solaize ont démontré la possibilité de détection pour SO_2 , O_2 , NO , NH_3 , NO_2 dans le domaine UV, ainsi que pour HCl et CO dans l'IR [1, 2]. Sur ce principe fonctionnent des analyseurs commerciaux : analyseurs multigaz Perspect UV commercialisés par la société SCI-TEC Instruments, analyseurs SO_2 , multigaz SO_2 - NO - NO_2 , ou analyseurs NO - NO_2 commercialisés par la société française SERES. Une étude, menée en collaboration

* LASO, École Normale Supérieure de Cachan, 61, Av. du Président Wilson, 94230 Cachan.

** Laboratoire de pollution, Renault UET, Sce 60161, 1, allée Cornuel, 91510 Lardy.

avec le Centre de recherche Renault à Lardy, a conduit cette dernière société à réaliser un appareil permettant la mesure instantanée de la consommation d'huile (AMICH) de moteur de véhicules automobiles. Dans cette dernière application, on mesure en continu dans les gaz d'échappement des teneurs de SO_2 limites de 5 ppb.m avec un temps de réponse de 5 s.

L'expérience acquise lors de ce développement, l'intérêt croissant porté à la pollution atmosphérique d'origine automobile, notamment par les hydrocarbures aromatiques [3], le développement d'autres techniques optiques de mesure [4], nous ont incité à tester cette technique d'analyse **InC** pour la mesure spécifique du benzène. Notre objectif était donc de réaliser, d'évaluer et caractériser un analyseur capable de mesurer directement sur gaz d'échappement, en continu, la quantité de benzène émise.

Principe de mesure

Corrélation à référence interférométrique

La technique utilisée [1] est basée sur la mesure par corrélation spectrale de l'absorption du gaz

contenu dans l'échantillon. Un spectrophotomètre mesure le flux lumineux après traversée du mélange gazeux, successivement à travers deux filtres : l'un centré sur les zones d'absorption du gaz cible, l'autre au voisinage de ces zones. La mesure de la différence des flux lumineux permet d'estimer la concentration du gaz cible. L'originalité de l'instrumentation réside dans la façon dont ces deux transmissions spectrales sont élaborées (Figure 1) : on utilise un filtre (large bande, transmission $F(\sigma)$) isolant la région spectrale retenue pour le gaz recherché associé à un filtre spectral cannelé de transmission sinusoïdale, obtenue à l'aide d'un interféromètre modulé, présentant deux états de transmission complémentaires ($T_{\text{interf}}(\sigma) = \frac{1}{2}[1 \pm \cos(2\pi\sigma\Delta_0)]$).

Adaptation au cas du benzène

Le premier choix à faire est celui du domaine spectral d'analyse. Le benzène a dans le domaine proche IR des bandes d'absorption caractéristiques, situées hors des « fenêtres » de transmission de l'atmosphère (interférences avec la vapeur d'eau, le CO_2 , l'ozone, etc.). Les autres hydrocarbures aroma-

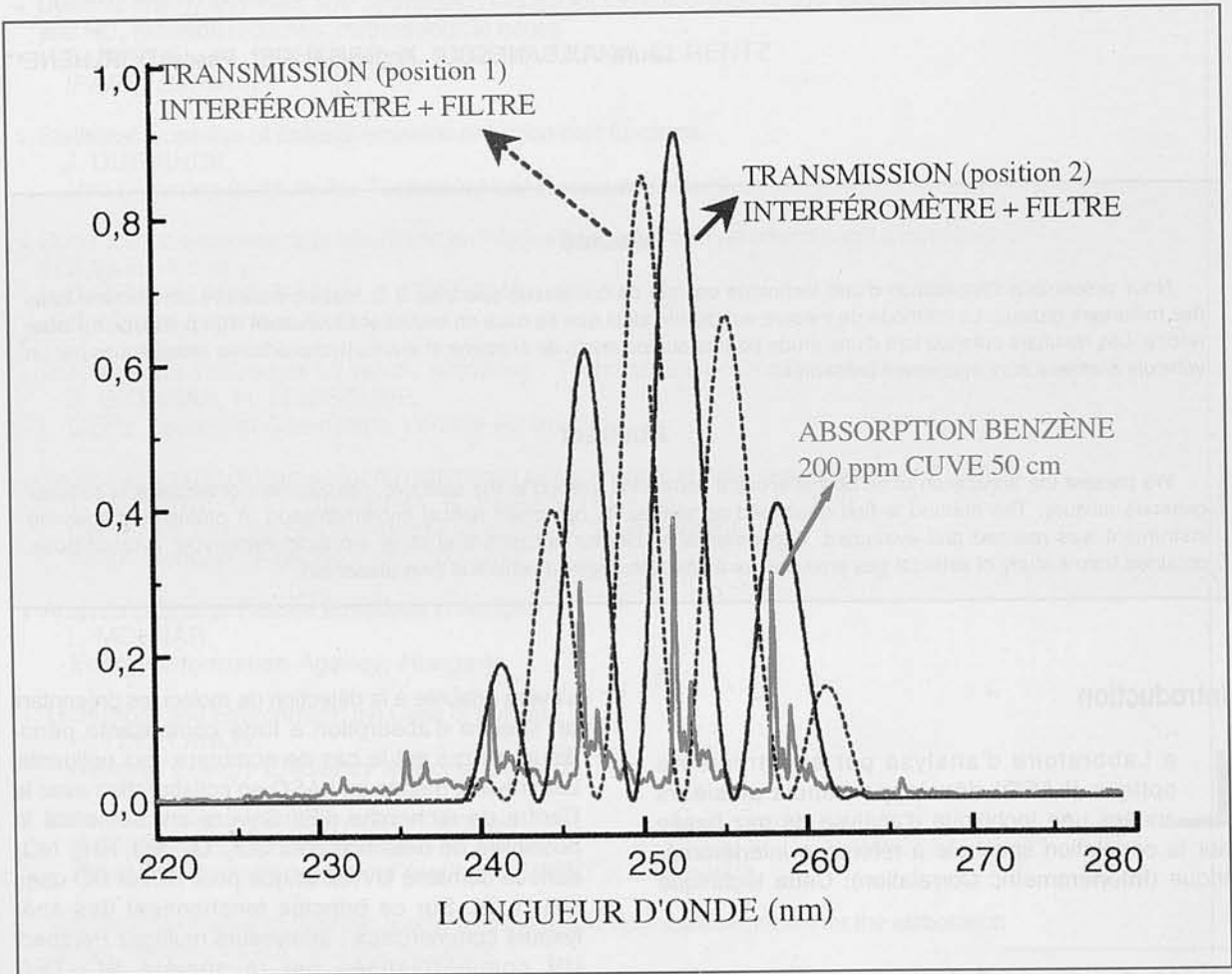


Figure 1.
Spectre d'absorption du benzène et transmission de l'analyseur.
Absorption spectrum of benzene and analyzer transmission.

tiques monocycliques (HA) présentent des spectres rovibroniques semblables, avec de fortes bandes dues aux vibrations de déformation de la liaison C-H. D'autres bandes, d'intensité plus faible, dues à la déformation du cycle benzénique, sont liées au nombre et à la position des substituants, mais peu à leur nature. Les possibilités de discrimination entre HA seront donc réduites et les interférences avec des composants majeurs (H_2O) gênantes dans l'IR.

Au voisinage de 250 nm, C_6H_6 présente un spectre d'absorption fortement périodique. L'enregistrement d'un spectre d'absorption quantitatif (Figure 2) nous permet alors d'estimer les possibilités de détection : la bande d'absorption électronique du benzène est centrée à $\sigma_0 = 40\,000\text{ cm}^{-1}$ (250 nm) et les plus fortes transitions sont en moyenne espacées d'une période $\delta\sigma = 911\text{ cm}^{-1}$.

Une vérification des risques d'interférences montre que, sur le domaine spectral retenu (Figure 3 a, p. 114), le recouvrement de spectre n'a lieu qu'avec des composants minoritaires (le dioxyde de soufre et le formaldéhyde). De plus, nous avons vérifié les possibilités de discrimination pour quelques hydrocarbures dérivés du benzène (Figure 3 b, p. 114). La différence de périodicité ainsi que le décalage des spectres laisse espérer une bonne sélectivité.

Réalisation instrumentale

La mise en œuvre pratique de l'analyseur correspond au schéma de la figure 4, p. 115. Le choix des éléments est optimisé grâce à la modélisation des paramètres optiques d'un tel analyseur. Nous présentons ici les principaux éléments.

- **La source** : une lampe au deutérium de 30 W est utilisée. Sa luminance $L(\sigma)$ couvre parfaitement le domaine UV retenu. Sa durée de vie annoncée est de 4 000 h, les fluctuations du flux émis sont mesurées à 1,5 % du flux moyen.

- **La cuve** où circule le mélange gazeux analysé (transmission $T_{cuve}(\sigma)$) est chauffée et équipée de capteurs de température et pression. Sa longueur (43 cm) répond à des contraintes d'encombrement et de disponibilité : elle pourrait être allongée à 1 m sans limiter le flux lumineux admis par le reste de l'appareil. Le débit minimal d'établissement d'un régime turbulent, garant d'une bonne mesure de la température du gaz, est de 4 l/min.

- **L'interféromètre** est constitué d'une lame biréfringente (biréfringence Δn , épaisseur e) et d'un modulateur photoélastique (amplitude de modulation δ , pulsation ω) disposés entre polariseurs (ici des prismes de Wollaston). Le choix d'un tel montage résulte de sa grande stabilité mécanique et de l'absence de

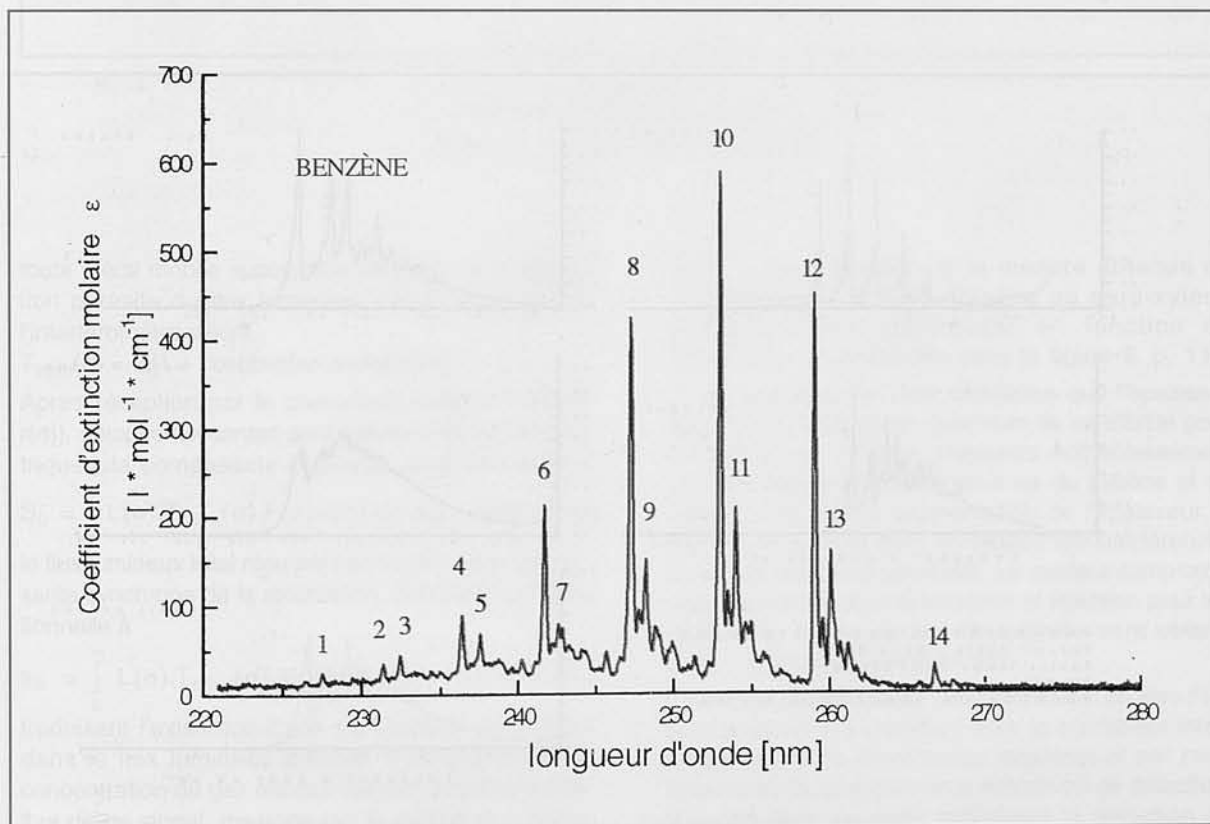


Figure 2.
Coefficient d'extinction molaire du benzène (résolution 0,5 Å).
Molar extinction coefficient for benzene (at 0.5 Å resolution).

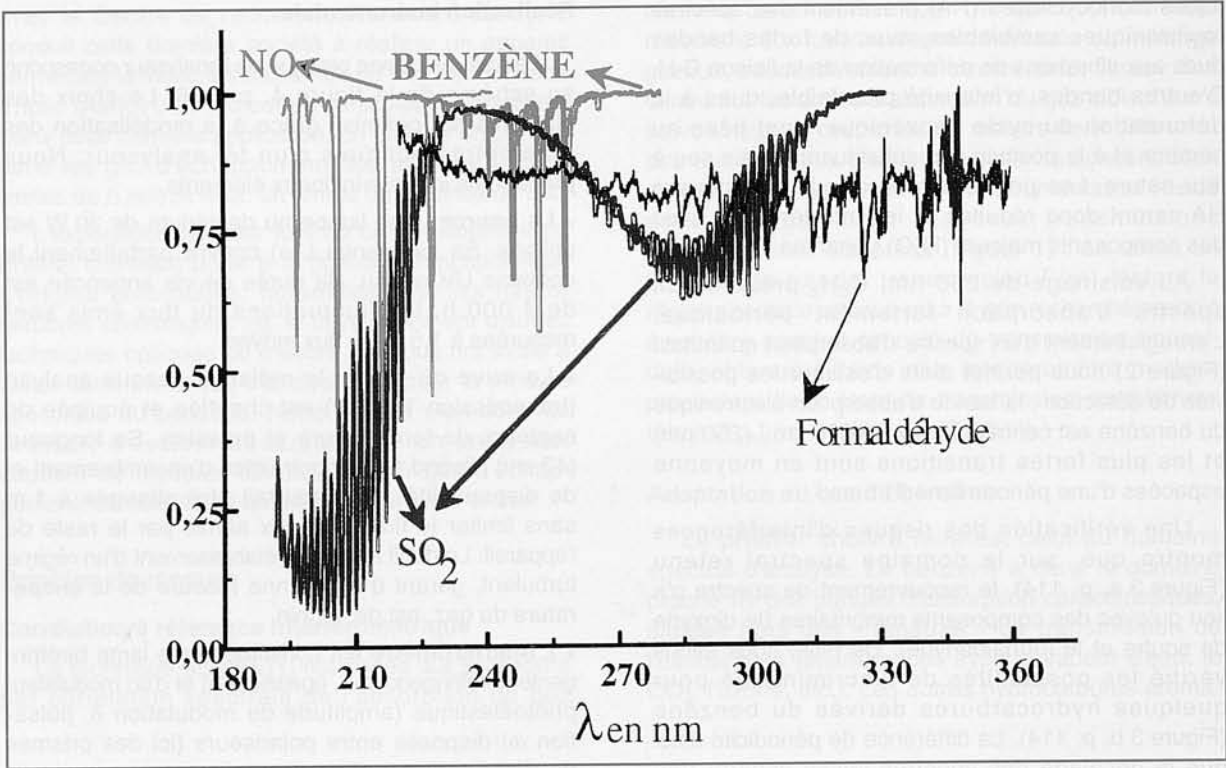


Figure 3 a.
Transmission des gaz polluants dans l'UV.
SO₂ = 500 ppm ; C₆H₆ = 500 ppm ; NO = 900 ppm ; CH₂O $\approx$ 10 000 ppm.
Gaseous pollutants transmission in UV domain.

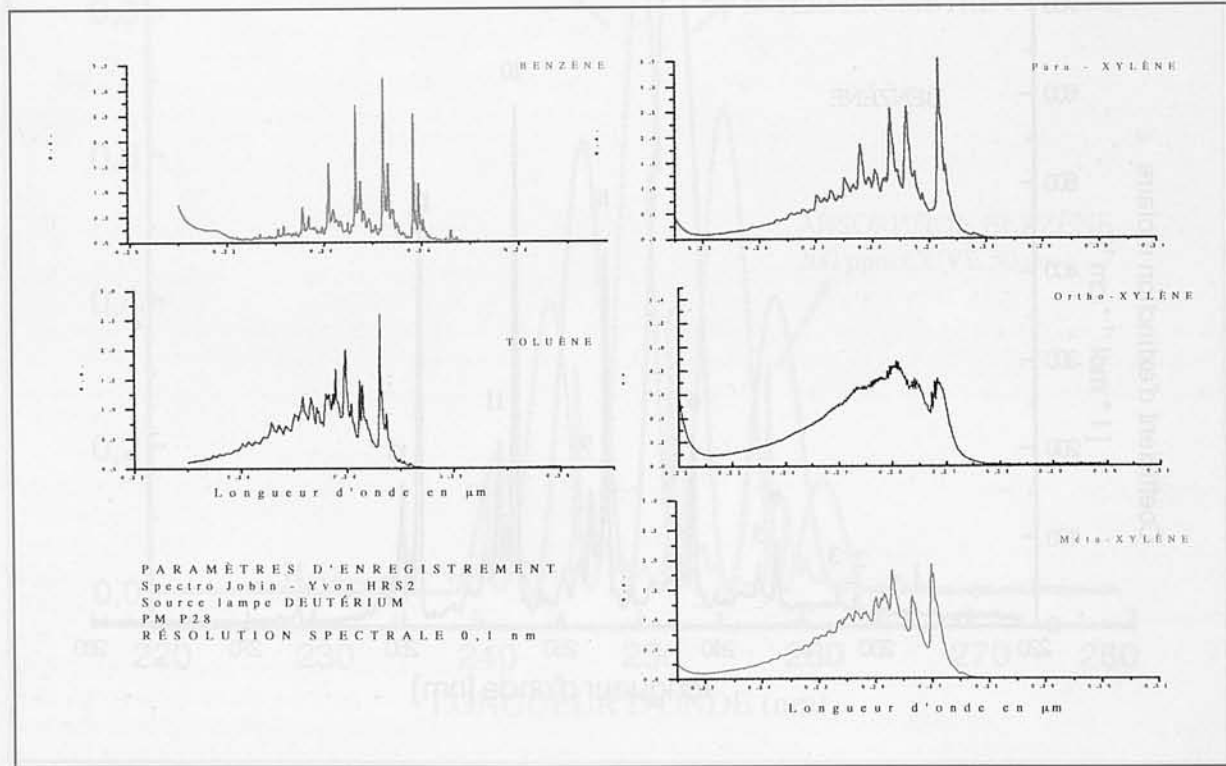


Figure 3 b.
Spectres d'absorption du benzène et des aromatiques mononucléaires mono-, di- et trisubstitués.
Absorption spectra for benzene and aromatic monocyclic hydrocarbons.

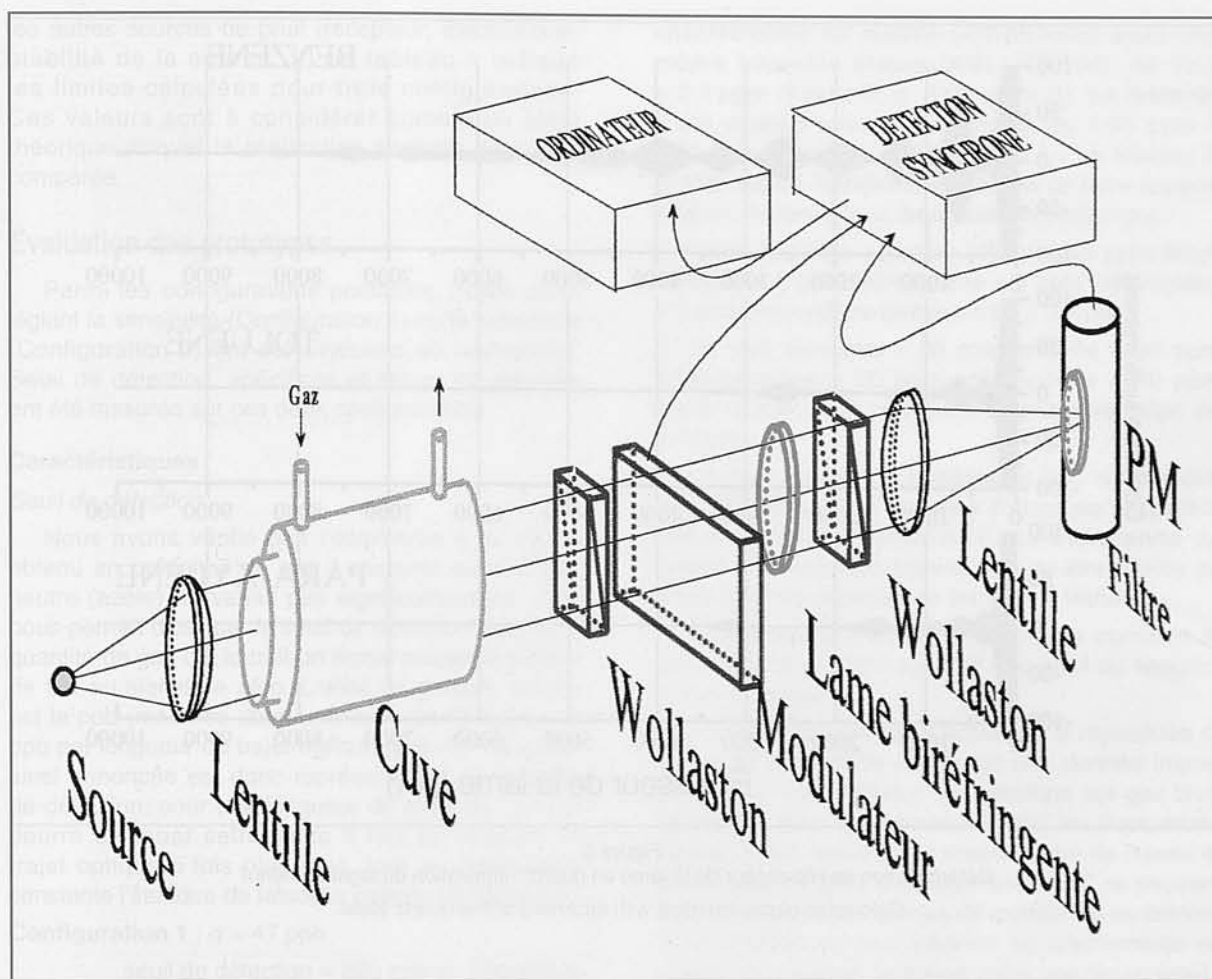


Figure 4.
Schéma synoptique de l'analyseur.
Schematic representation of the analyzer.

toute pièce mobile susceptible de créer une modulation parasite du flux lumineux. La transmission de l'interféromètre s'écrit

$$T_{\text{interf}}(\sigma) = \frac{1}{2}[1 + \cos(2\pi\sigma(\Delta n \cdot e + \delta \sin \omega t))].$$

Après réception par le photomultiplicateur (réponse $r(\sigma)$), deux composantes sont extraites du signal électrique : la composante continue, proportionnelle à

$$S_0 = \int_0^{\infty} L(\sigma) \cdot T_{\text{cuve}}(\sigma) \cdot F(\sigma) \cdot r(\sigma) \cdot d\sigma$$

qui représente le flux lumineux total reçu par l'analyseur. Une composante synchrone de la modulation, d'amplitude proportionnelle à

$$s_{\omega} = \int_0^{\infty} L(\sigma) \cdot T_{\text{cuve}}(\sigma) \cdot \sin(2\pi\sigma \Delta n e) F(\sigma) \cdot r(\sigma) d\sigma,$$

traduisant l'existence d'une composante périodique dans le flux lumineux détecté. L'estimation de la concentration du gaz est donnée par l'amplitude relative de ce signal, mesurée par le rapport $m = s_{\omega}/S_0$. L'épaisseur de la lame biréfringente, qui fixe la position des cannelures du filtre périodique, est donc un paramètre crucial pour les performances de l'ana-

lyseur. La simulation de la mesure obtenue en présence de benzène, toluène ou para-xylène (concentrations identiques) en fonction de l'épaisseur est présentée dans la figure 5, p. 116.

On constate sur cette simulation que l'épaisseur de quartz qui fournit un maximum de sensibilité pour le benzène ($e = 0,65$ mm) n'assurera malheureusement pas une bonne sélectivité vis-à-vis du toluène et du xylène. Une légère augmentation de l'épaisseur, à 0,675 mm, permet alors de réduire les interférences sans trop perdre en sensibilité. Le meilleur compromis entre sensibilité pour le benzène et rejection pour les autres HA mono-, di- ou trisubstitués sera obtenu avec une épaisseur de 6,44 mm.

• **Le filtre passe-bande** : la transmission du filtre $F(\sigma)$ joue aussi un rôle important dans le corrélateur interférométrique. Sa transmission maximale et son profil influencent la sensibilité et la sélectivité de détection. Il existe donc un profil optimisant la détection du benzène dans un mélange gazeux connu. On peut utiliser un filtre interférentiel ou un monochromateur à réseau à faible dispersion. A priori, la transmission

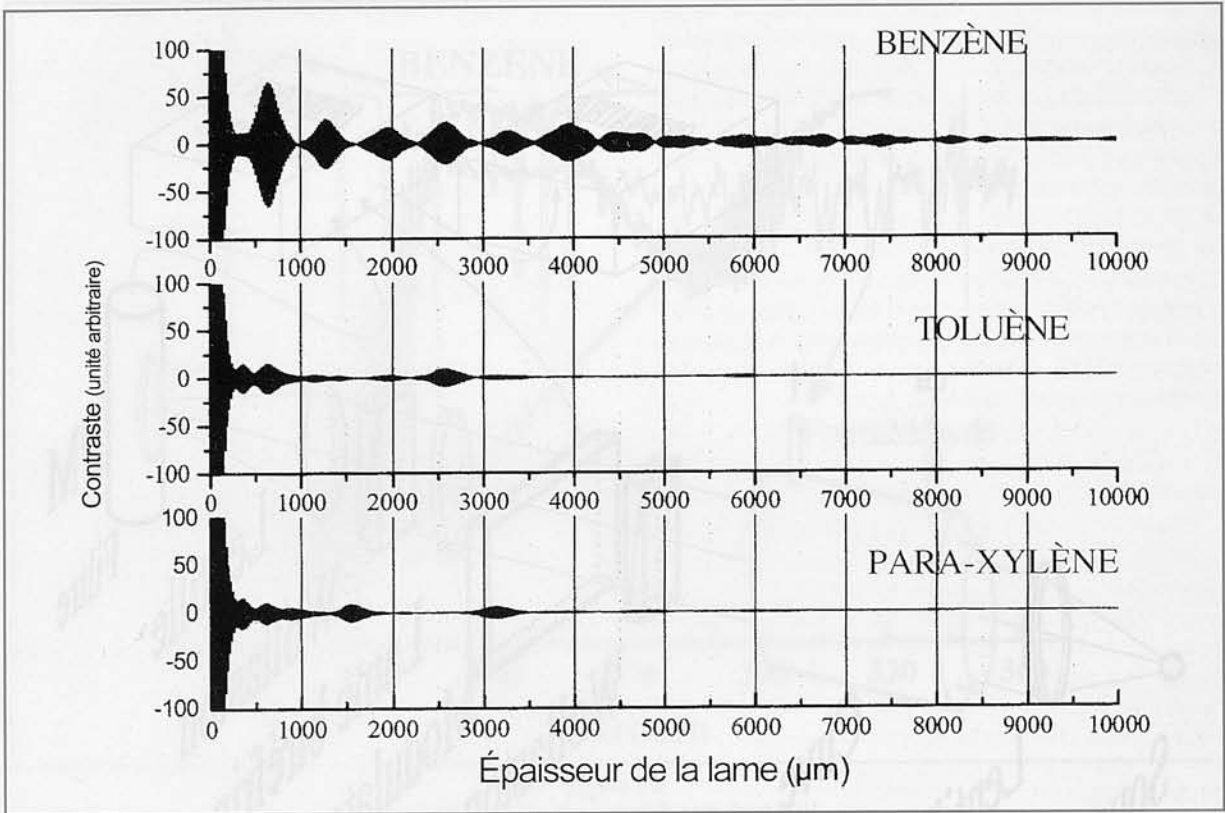


Figure 5.
Détermination de l'épaisseur de la lame en quartz : simulation du signal obtenu.
Calculated signal variation with thickness of the quartz plate.

d'un filtre interférentiel est, dans l'UV proche, supérieure à celle d'un monochromateur, mais les profils réels de transmission s'écartent du profil théorique gaussien ; ils présentent souvent des « épaulements » qui diminuent les performances de l'appareil. Un monochromateur permet d'ajuster position et forme de la bande passante du filtre. Il offre donc l'alternative de mesurer les autres hydrocarbures monocycliques (toluène, o, m, p-xylènes, éthyl-benzène), lesquels ont des bandes spectrales d'absorption décalées par rapport à celle du benzène. Avec deux fentes rectangulaires, le profil de transmission du monochromateur est triangulaire, mais on peut jouer sur ce profil en modifiant la forme des fentes utilisées (apodisation). Pour notre prototype, nous avons ainsi

utilisé un monochromateur H10 JOBIN YVON muni de fentes circulaires.

Limites théoriques

La simulation du signal mesuré par l'analyseur nous ayant permis l'optimisation des paramètres instrumentaux, nous avons cherché à évaluer la limite de détection théorique de tels corrélateurs interférentiels. Cette concentration minimale détectable est définie comme la concentration fournissant un signal moyen supérieur de **six** écarts-types au signal obtenu en l'absence de gaz. Il faut souligner que ce calcul ne fait intervenir comme source de bruit que le bruit de photons associé à un flux moyen constant atteignant le photorécepteur : il dépend du choix des composants optiques (source, filtre, etc.) et néglige d'autre part

Tableau 1.
Limite de détection théorique, pour trois configurations du corrélateur interférentiel.
Theoretical detection limit for three setting-up of the optical parameters.

Épaisseur lame de quartz Forme des fentes	Sensibilité optimisée e = 0,675 mm	Sélectivité optimisée e = 6,44 mm
Fentes rectangulaires $\lambda_0 = 252 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 14 \text{ nm}$	Configuration 1 26 ppb.m	
Fentes circulaires $\lambda_0 = 249 \text{ nm}$, $\Delta\lambda = 12 \text{ nm}$	Configuration 3 34 ppb.m	Configuration 2 40 ppb.m

les autres sources de bruit (récepteur, électronique, stabilité de la source...). Le tableau 1 indique les limites calculées pour trois configurations. Ces valeurs sont à considérer comme un idéal théorique auquel la réalisation pratique peut être comparée.

Évaluation des prototypes

Parmi les configurations possibles, celles privilégiant la sensibilité (Configuration 1) ou la sélectivité (Configuration 2) ont été évaluées au laboratoire. Seuil de détection, spécificité et temps de réponse ont été mesurés sur ces deux configurations.

Caractéristiques

Seuil de détection

Nous avons vérifié que l'écart-type σ du signal obtenu en présence du gaz à mesurer ou d'un gaz neutre (azote) ne variait pas significativement. Ceci nous permet d'estimer le seuil de détection comme la quantité de gaz qui fournit un signal moyen supérieur de 6σ au signal de zéro. L'unité de mesure utilisée est le ppb (mesurée dans une cuve de 43 cm) ou le ppb par longueur de trajet optique (ppb.m) ; la valeur ainsi annoncée est donc représentative de la limite de détection, pour une longueur de cuve de 1 m (on pourra diminuer cette limite 5 fois en utilisant un trajet optique 5 fois plus long, tout en maintenant constante l'étendue de faisceau optique de l'appareil).

Configuration 1 : $\sigma = 47$ ppb

seuil de détection = 280 ppb ou 120 ppb.m

Configuration 2 : $\sigma = 140$ ppb

seuil de détection = 840 ppb ou 360 ppb.m

Spécificité

Les autres gaz susceptibles d'accompagner le benzène dans les gaz d'échappement et de structure semblable sont le toluène et le para-xylène. Nous avons donc estimé globalement la sélectivité des appareils en mesurant la réponse à un mélange benzène, toluène, para-xylène dans le rapport de concentration 1 :5 :3. La spécificité mesure alors la fraction du signal provenant du benzène dans ce mélange.

$$sp = \frac{S_{\text{benzène}} - (S_{\text{toluène}} + S_{\text{p-xylène}})}{S_{\text{benzène}}}$$

Configuration 1 : $sp = 80\%$

Configuration 2 : $sp = 97\%$

Temps de réponse

Une valeur représentative du temps de réponse de l'appareil dépend du temps de balayage de la ligne de mesure et du temps d'intégration choisi. Pour un temps d'intégration de 1 s et un débit de gaz de 6 l.min^{-1} , le temps de montée est de 5,6 s.

Étalonnage

(comparaison avec la spectrométrie de masse)

Une série de mesures préliminaires auprès du banc moteur a comporté l'étalonnage de l'InC et d'un

spectromètre de masse (AIRSENSE) avec une même bouteille étalon (AIR LIQUIDE) de $53,2 \pm 2,7$ ppm (Figure 6, p. 118, point B). La **linéarité** a été vérifiée avec une bouteille de $1,01 \text{ ppm} \pm 0,04$ ppm (figure 6, p. 118, point A). Le tableau 2, p. 118, montre l'excellente **sélectivité** de notre appareil mise en évidence avec deux bouteilles mélanges :

I. 5 ppm benzène + 5 ppm toluène + 5 ppm éthylbenzène + 5 ppm ortho-xylène + 5 ppm méta-xylène + 5 ppm para-xylène (précision de $\pm 0,5$ ppm) ;

II. 30 ppm benzène + 30 ppm toluène + 30 ppm éthylbenzène + 30 ppm ortho-xylène + 30 ppm méta-xylène + 30 ppm para-xylène (précision de ± 3 ppm).

La figure 6 montre la **justesse** de l'InC qui reproduit avec **fidélité** la valeur moyenne donnée par le spectromètre de masse AIRSENSE. La **constance** de l'appareil observée au laboratoire a pu être vérifiée au cours des trois journées de tests chez Renault.

Le tableau 2 montre un écart-type constant et plus faible pour notre appareil que celui du spectromètre de masse.

L'exactitude des deux appareils à reproduire la valeur de la bouteille étalon est une donnée importante pour l'interprétation des résultats sur gaz brut. De même, pour les mesures in situ, les fluctuations rapides observées avec le spectromètre de masse et non présentes dans la mesure avec l'InC ne peuvent être attribuées à un manque de mobilité de ce dernier, mais résultent du bruit inhérent au spectromètre de masse (fluctuations de même ordre que l'écart-type).

Mesures sur banc à rouleaux

Les tests effectués au Centre de recherche Renault, à Lardy, ont permis d'évaluer les possibilités de mesure (dynamique, sensibilité, linéarité et sélectivité) du prototype InC dans le cadre d'une étude des rejets à l'émission de benzène par des véhicules équipés d'un moteur à essence.

Installation et chaîne de mesure

L'installation utilisée correspond au schéma de la figure 7, p. 119.

Le système de prélèvement des gaz appelle les remarques suivantes :

- la possibilité de prélever les gaz avant ou après le catalyseur est fournie grâce à deux piquages soudés sur les tubulures d'échappement du véhicule en test ;
- l'analyseur InC est placé le premier sur la ligne d'analyse, en série avec l'analyseur AIRSENSE, spectromètre de masse multicomposants. Dans cet appareil, le transfert de charge vers les molécules neutres est fait par bombardement avec un faisceau d'ions d'énergie fixée [5]. Dans le cas présent ce type d'appareil ne sépare pas les aromatiques de même masse moléculaire (les o-, m-, p-xylènes et l'éthylbenzène sont détectés ensemble). La précision de la mesure est de 5 % par rapport à la valeur de l'étalon,

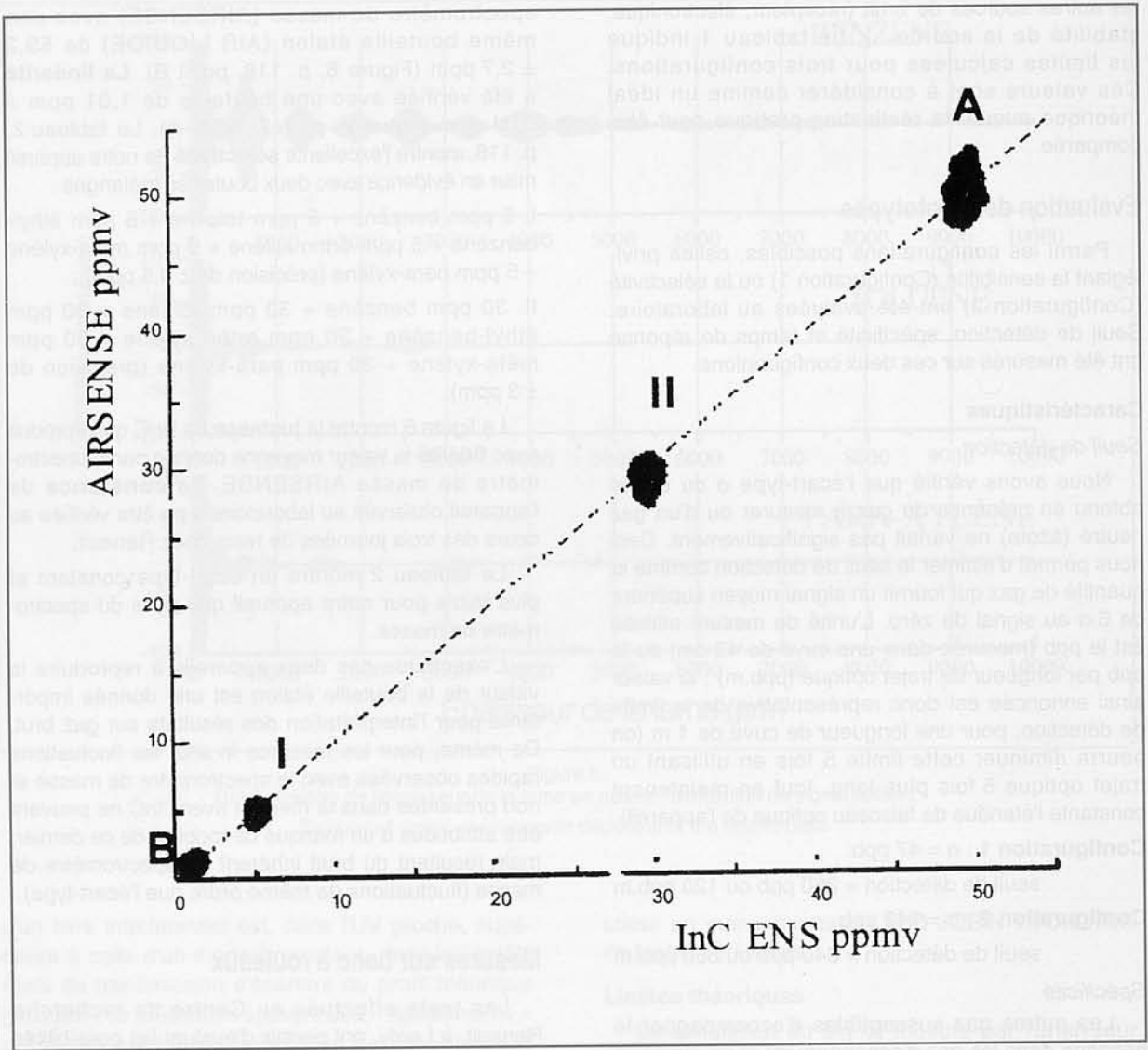


Figure 6.
Comparaison de l'étalonnage de l'appareil InC (méthode : spectrométrie par corrélation interférométrique)
et de l'appareil AIRSENSE (méthode : spectrométrie de masse).
Comparative calibration of the InC (an interferometer correlator) and the AIRSENSE (a mass spectrometer) instruments.

Tableau 2.
Valeurs moyennes et variances mesurées pour les deux appareils ;
l'InC a été étalonné par rapport à la valeur moyenne du AIRSENSE obtenue pour l'étalon de 53 ppm.
(Experimental mean values and standard deviations for the two instruments ;
the calibration value for InC is the mean measurement provided by AIRSENSE with the 53 ppm etalon).

Bouteille étalon (incertitude absolue annoncée par le fournisseur)	AIRSENSE		InC ENS	
	Signal moyen (ppm)	Variance (ppm)	Signal moyen (ppm)	Variance (ppm)
A 53 ± 2,7 ppm	49,61	0,934	49,73	0,36
II mélange à 30 ppm	29,1	0,5	29,51	0,30
I mélange à 5 ppm	4,83	0,25	5,09	0,18
B 1,01 ± 0,1 ppm	1,13	0,18	1,06	0,22

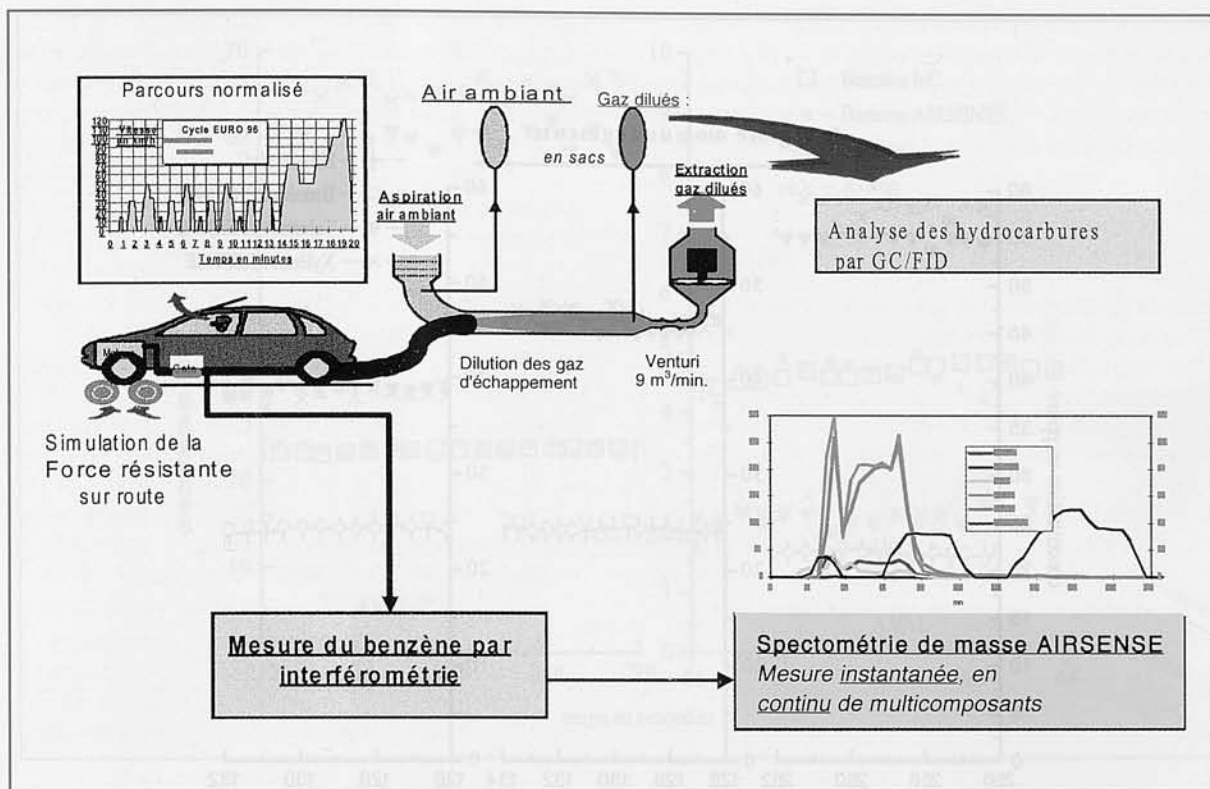


Figure 7.
Système de prélèvement et d'analyse des gaz d'échappement.
Schematic diagram of the test facility for tail-pipe emission studies.
GC : Gas Chromatography ; FID : Flame Ionization Detector.

et une calibration journalière est conseillée pour chaque constituant. Le temps de mesure par composant est de 100 ms. Les mesures présentées concernent le benzène (InC & AIRSENSE), le toluène et le xylène (AIRSENSE) ;

- un système de dilution et de prélèvement par sacs des gaz à l'échappement permet aussi une analyse a posteriori des gaz au laboratoire (GC/FID).

Mesures à vitesse stabilisée (rôle du catalyseur)

Les gaz d'échappement d'un véhicule à essence ont été prélevés en aval et en amont du catalyseur, pour différents régimes moteur et en modifiant aussi la charge de celui-ci (simulation d'une pente).

En régime stabilisé (pour une vitesse constante de 70 km/h) en amont du catalyseur avec l'augmentation du régime moteur, on constate une diminution des émissions de toluène et xylène et une légère croissance des émissions de benzène (réactions de désalkylation favorisant la formation du benzène) (Figure 8, p. 120).

Le rôle du catalyseur apparaît clairement dans les figures suivantes (Figure 9, p. 121). Dans un premier temps (à froid) les hydrocarbures ne sont pas brûlés en totalité en présence du catalyseur (surtout le benzène qui est le plus stable). L'action du catalyseur devient significative dès qu'il atteint sa température optimale de fonctionnement : si au

départ à froid (Figure 9 a, p. 121) on mesure environ 5 ppm de benzène en aval du catalyseur, 4 minutes après, sa concentration est descendue à 3 ppm et elle s'approche de zéro lorsque le catalyseur a atteint sa température de fonctionnement (Figure 9 b, p. 121).

Comportement dynamique

Le comportement en régime dynamique de l'appareil a été examiné en réalisant des cycles de conduite normalisés (cycles MVEG, Motor Vehicle Emission Group) sur le banc à rouleaux. La figure 10, p. 122, présente un exemple d'enregistrement effectué avec l'appareil InC réglé avec une constante de temps d'intégration de 1 s.

Les pics de benzène détectés à chaque début de phase sont dus à des redémarrages du véhicule suite à des calages. Le démarrage à froid est suivi d'une émission importante de benzène (250 ppm), toluène (450 ppm), et de 500 de ppm pour les xylènes et l'éthyl-benzène. Chaque accélération du cycle urbain se fait avec des émissions de 30 à 100 ppm de benzène, sur 5 à 6 secondes, en fonction de la température du catalyseur. Les décélérations produisent le même phénomène. En phase extra-urbaine, pour des vitesses supérieures à 75 km/h l'émission de benzène, toluène, xylènes (BTX) est très faible, voire nulle en aval du catalyseur (Figure 10 a, p. 122).

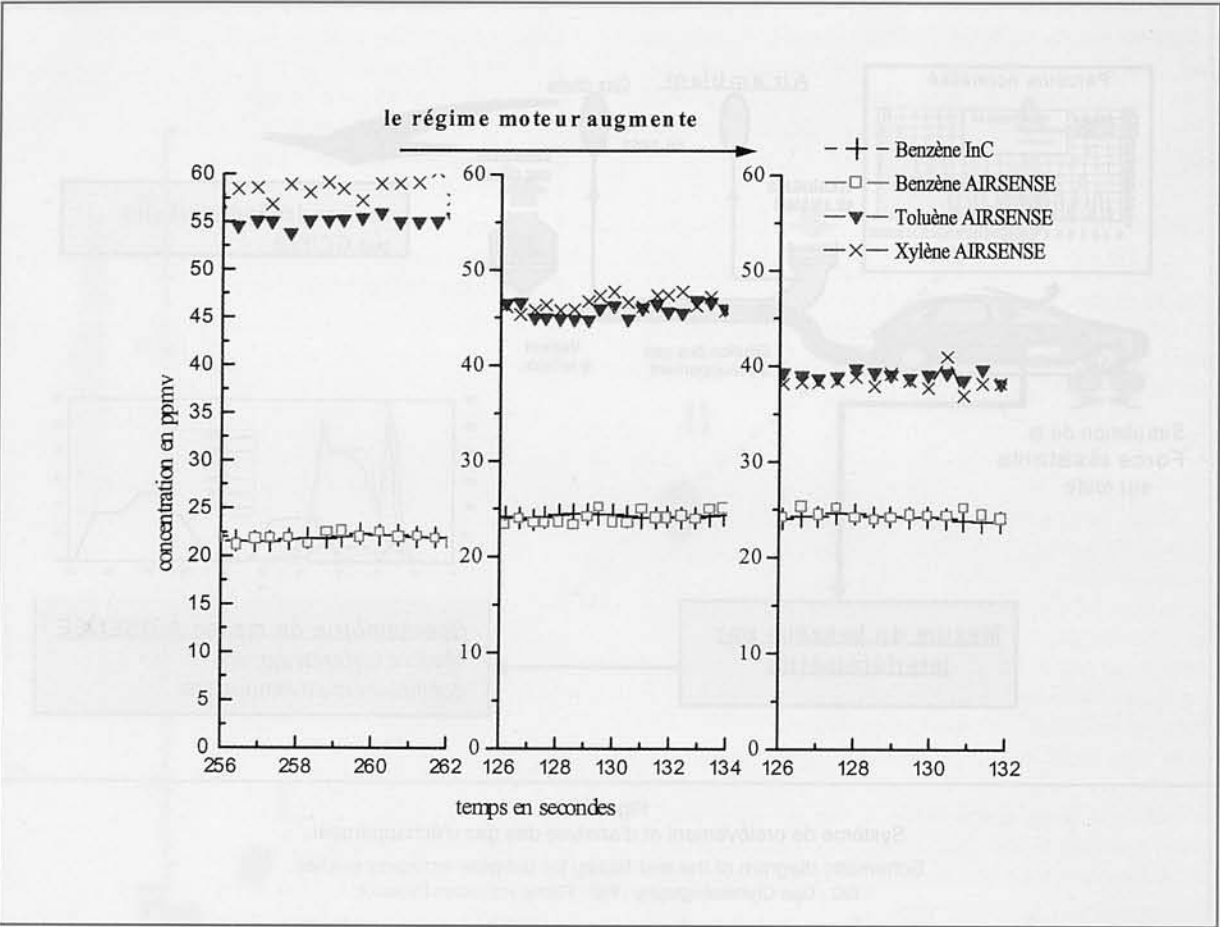


Figure 8.
Prélèvement en amont du catalyseur à vitesse constante (70km/h) pour différents régimes moteur.
Sampling of gasoline car emissions above and below a catalyst, at constant speed and increased running of motor.

Mesure globale

Le cycle MVEG sévérisé a été réalisé avec une constante de temps d'intégration de 1 s pour l'InC, insuffisante pour suivre les variations rapides dues au régime dynamique (Figure 10 b, p. 122). On peut néanmoins remarquer que la valeur de concentration intégrée (mesure globale de la quantité de benzène rejetée lors d'un cycle) est comparable pour les deux appareils de mesure, InC et AIRSENSE. Nous avons alors comparé ces deux méthodes dynamiques avec une mesure globale effectuée par chromatographie

sur des échantillons prélevés par dilution pendant certaines phases du cycle. Le tableau 3 fournit les résultats de concentration moyenne obtenus pour les deux phases du cycle urbain MVEG.

On peut conclure de ce test la bonne validité des mesures quantitatives effectuées sur les gaz d'échappement.

Mesure instantanée

Pour étudier les rejets de benzène lors des régimes transitoires ainsi que pour comparer les

Tableau 3.
Mesure de la quantité de benzène rejetée pour deux phases du cycle urbain MVEG avec trois méthodes en parallèle.
Measurement of benzene emissions for two phases of MVEG cycle by three different methods.

AIRSENSE	InC ENS	Chromatographie gazeuse
9,6 ppm	9,2 ppm	9,8 ppm
4,1 ppm	3,8 ppm	mesure non validée fausse mesure du rapport de dilution

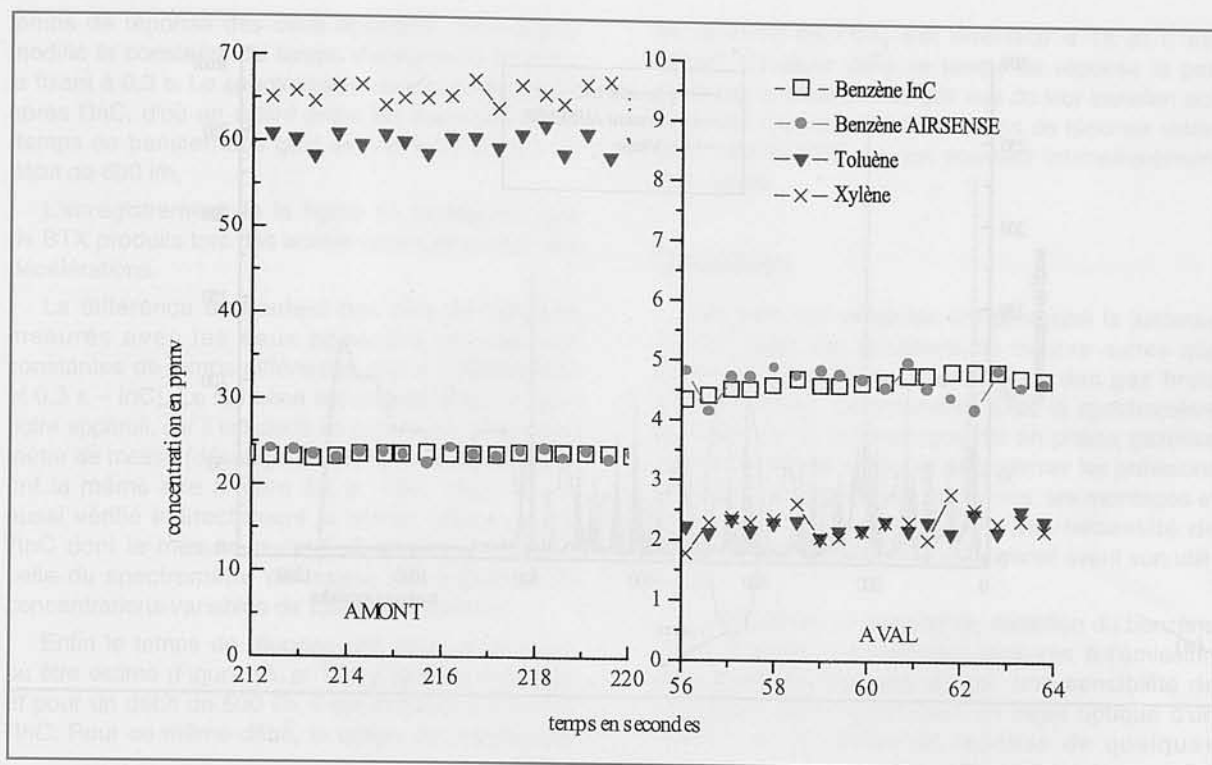


Figure 9 a.
Prélèvement en amont et aval du catalyseur à vitesse constante (70 km/h) – moteur froid, mélange riche.
Sampling of gasoline motor emissions before and after a catalyst, at constant speed - cold engine, rich mixture.

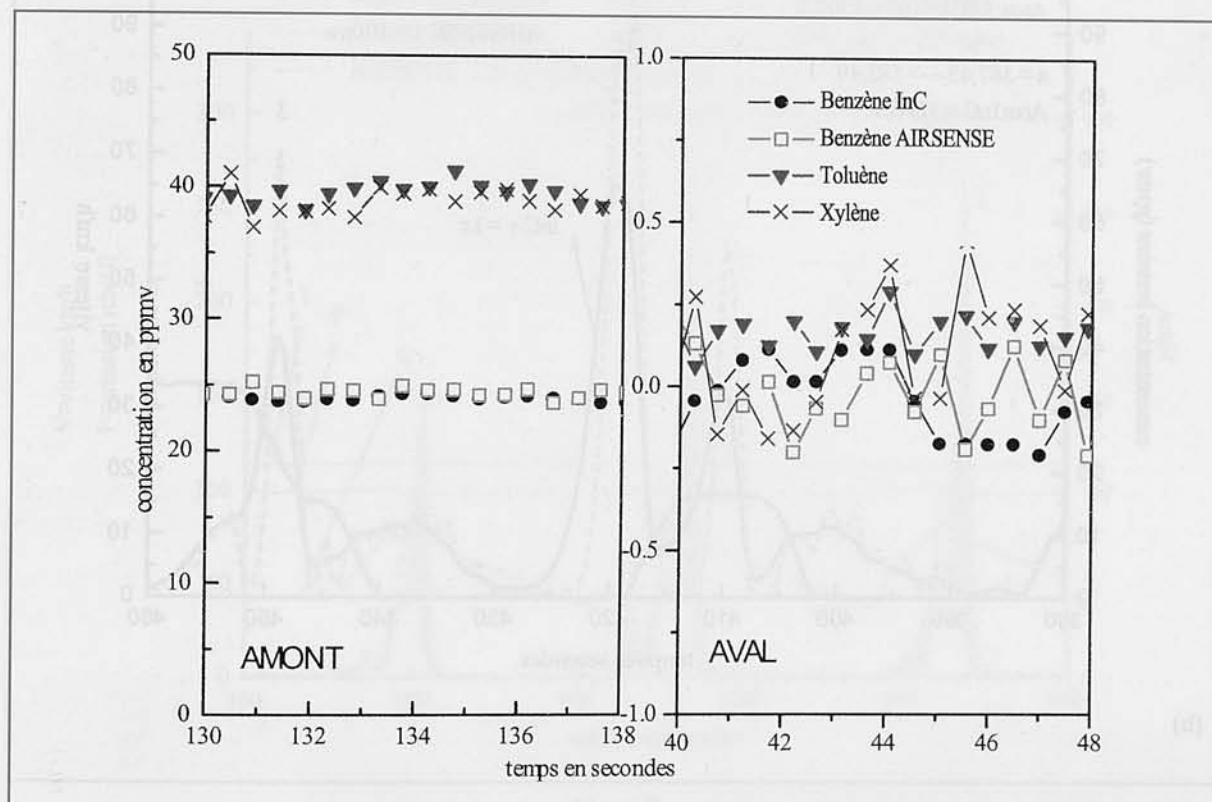


Figure 9 b.
Prélèvement en amont et aval du catalyseur à vitesse constante (70 km/h) – catalyseur chaud.
Sampling of gasoline motor emissions before and after a catalyst, at constant speed - warm catalyst.

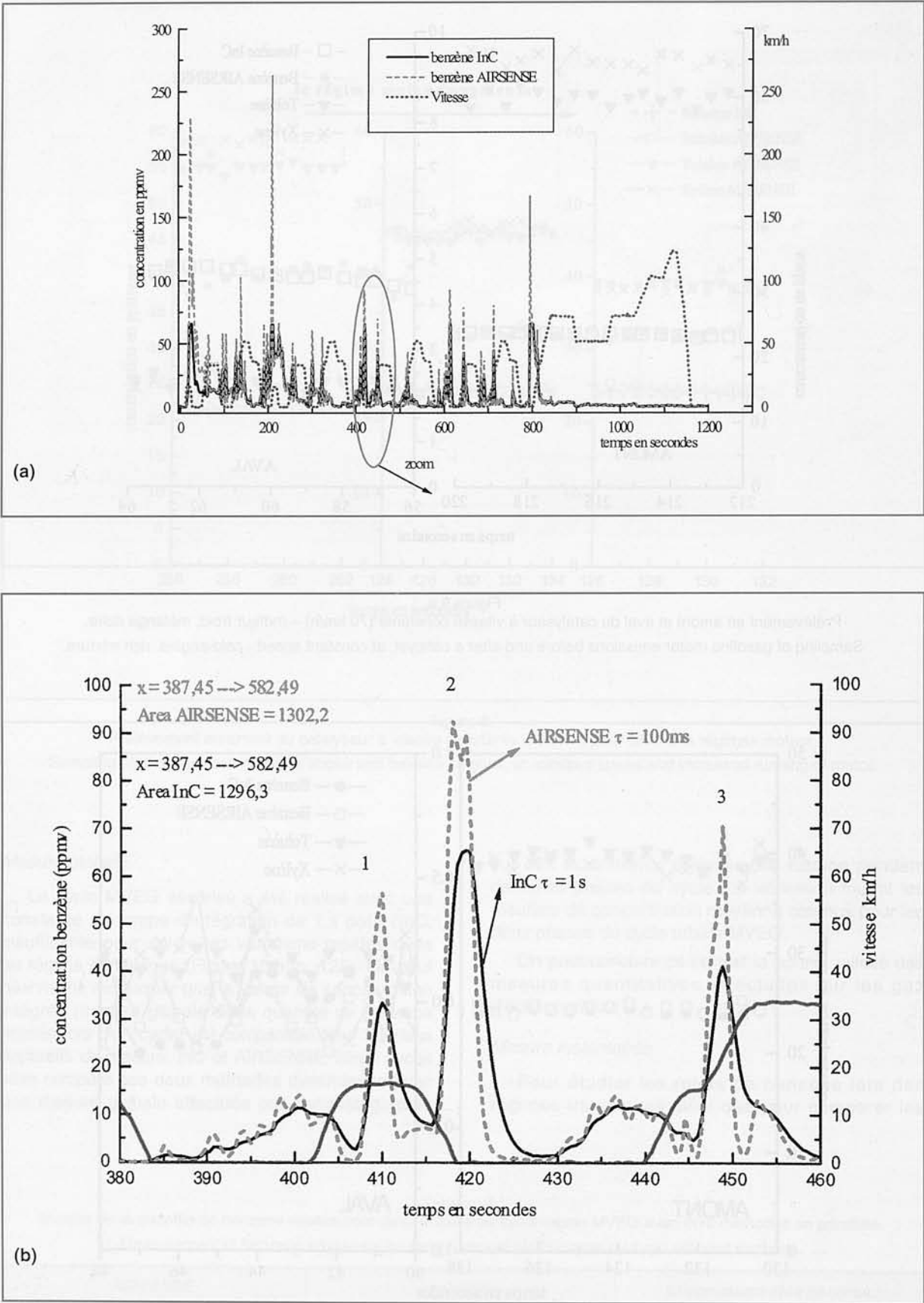


Figure 10.
(a) Cycle MVEG sévéré. Mesure en aval du catalyseur.
(b) Détail : 1. pic dû au démarrage, 2. pic dû à la décélération, 3. pic dû à l'accélération (voir vitesse).
(a) MVEG cycle after catalyst. (b) detail : 1. start up, 2. deceleration, 3. acceleration.

temps de réponse des deux appareils, nous avons modifié la constante de temps d'intégration de l'InC, la fixant à 0,3 s. Le spectromètre de masse est placé après l'InC, d'où un retard entre les deux détections (temps de transfert des gaz) estimé à 0,6 s pour un débit de 600 l/h.

L'enregistrement de la figure 11 montre les pics de BTX produits lors des accélérations et surtout des décélérations.

La différence en hauteur des pics de benzène mesurés avec les deux appareils est liée aux constantes de temps différentes (0,1 s – AIRSENSE et 0,3 s – InC). Le benzène est détecté d'abord avec notre appareil, car il est placé en série avant le spectromètre de masse (décalage de 0,6 s). Les pics intégrés ont la même aire (Figure 12, p. 124). Nous avons aussi vérifié indirectement la bonne sélectivité de l'InC dont la mesure reste parfaitement corrélée à celle du spectromètre de masse, en présence de concentrations variables de toluène et xylènes.

Enfin le temps de réponse des deux appareils à pu être estimé (Figure 13, p. 124) : dans ce montage, et pour un débit de 600 l/h, il est inférieur à 2 s pour l'InC. Pour ce même débit, le temps de remplissage

de la cuve de l'InC est inférieur à 1 s et il est difficile d'évaluer dans ce temps de réponse la part prise par la diffusion des gaz lors de leur transfert aux appareils. Ceci conduit à un temps de réponse voisin pour l'AIRSENSE qui est pourtant intrinsèquement plus rapide.

Conclusion

Les tests sur véhicules ont démontré la justesse de l'InC dans des conditions de mesure autres que celles du laboratoire, en présence des gaz bruts d'échappement. La corrélation avec le spectromètre de masse et la chromatographie en phase gazeuse nous a permis de vérifier et de confirmer les prévisions faites au laboratoire. Les transports, les montages et démontages successifs n'ont pas nécessité de réglages supplémentaires de l'appareil avant son utilisation.

L'InC s'avère un appareil de détection du benzène fiable et sélectif, adapté aux mesures à l'émission avec, dans le montage actuel, une sensibilité de 120 ppb.m (0,4 mg/m³ pour un trajet optique d'un mètre), et un temps de réponse de quelques

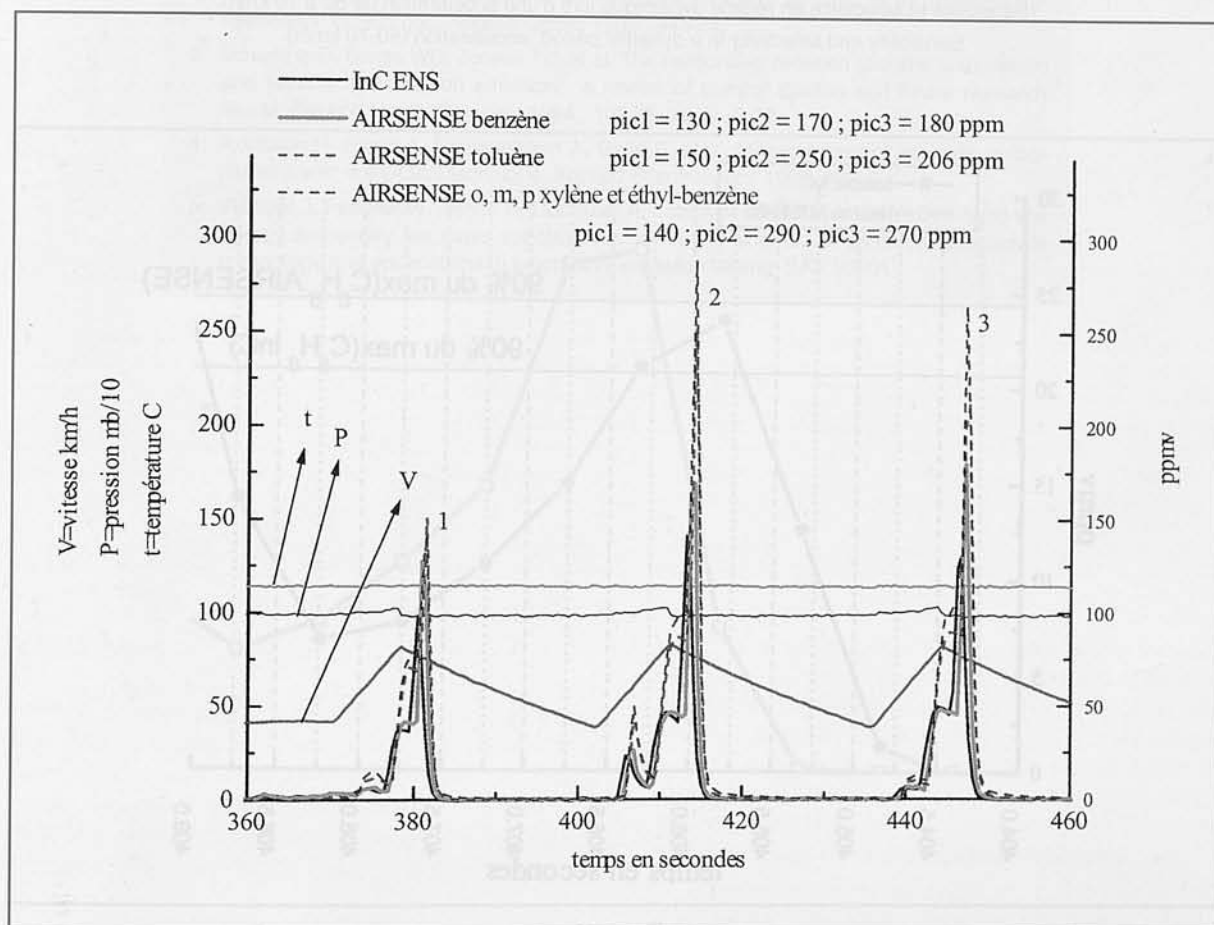


Figure 11.

Comportement du catalyseur pour différents régimes moteur ; accélérations et décélérations cycliques (voir vitesse).

Behavior of the catalyst for various motor speed ; cyclic accelerations and decelerations.

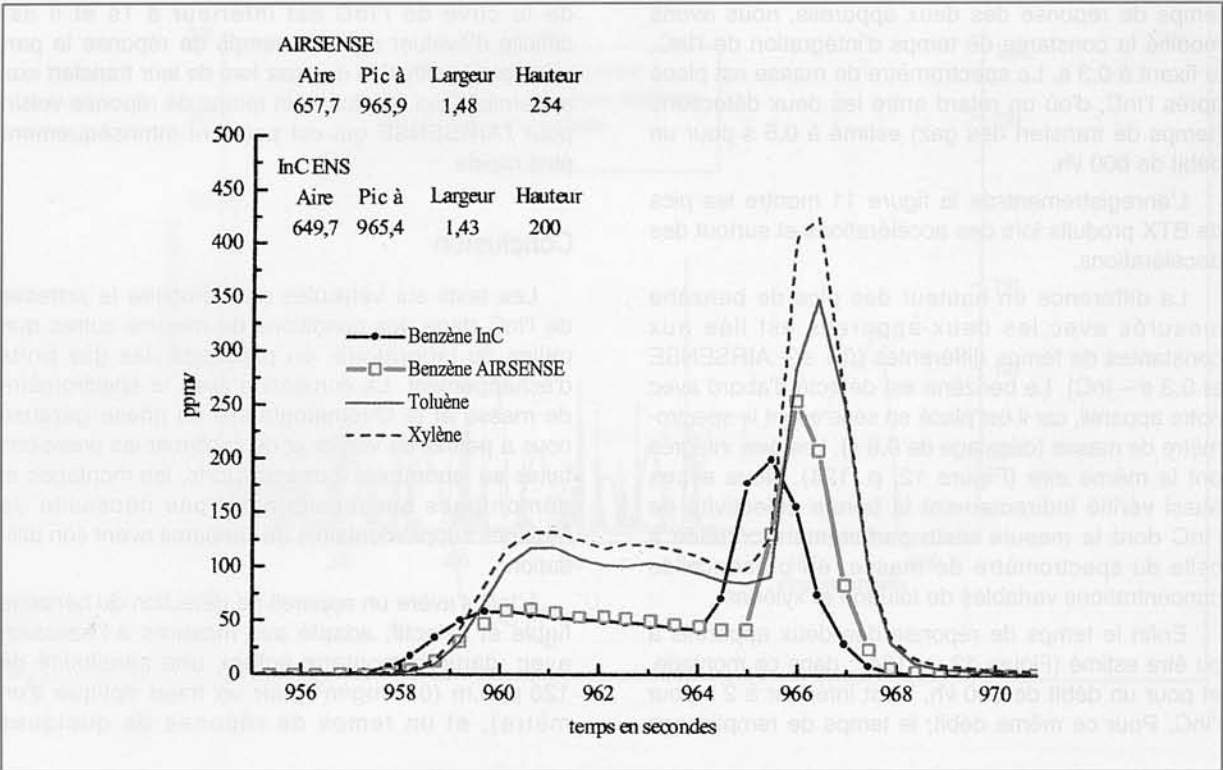


Figure 12.
Sensibilité et sélectivité en régime dynamique lors d'une accélération de 50 à 70 km/h.
Sensibility and selectivity in a dynamic period, acceleration (50-70 km/h).

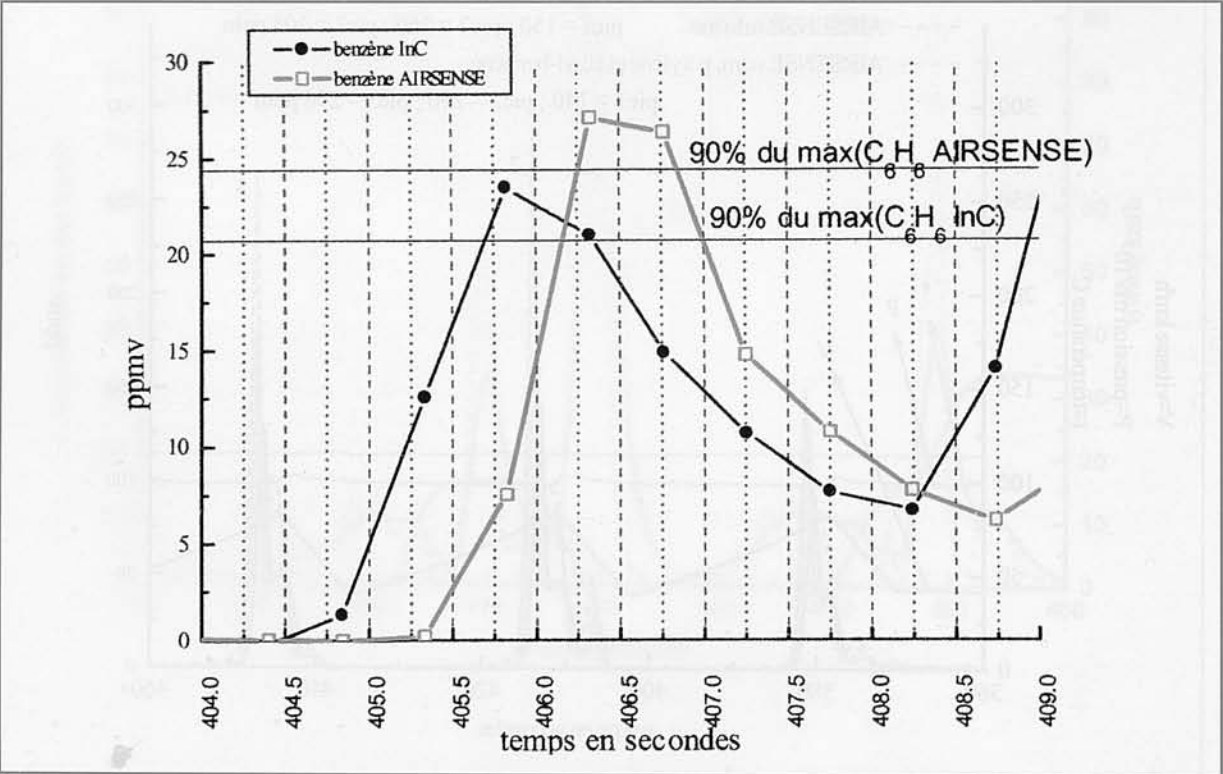


Figure 13.
Temps de réponse.
Zoom sur l'émission lors d'une accélération.
Response time of the two devices InC and AIRSENSE ; detail of emission in an acceleration period.

secondes qui dépend principalement du temps de balayage de la ligne de prélèvement.

Une cuve à trajet multiple (trajet ~ 5 m, $s \approx 25$ ppb) ou une mesure sur des longues distances (trajet ~ 100 m, $s \approx 1$ ppb) permettraient la réalisation d'appareils de mesure à moyen ou long trajet, adaptés donc à une large gamme de concentrations.

Remerciements

Ce travail a bénéficié d'un soutien financier de l'ADEME (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) dans le cadre du projet PRIMEQUAL, du soutien technique du service 0891 du Centre technique de Renault (Lardy) lors des tests, et

s'intègre dans un travail de thèse cofinancé par la société SERES.

Mots clés

Analyseur de pollution. Interférométrie. Rejets automobiles.

Keywords

Pollution monitoring. Interferometry. Vehicle emission.

Références

1. Galais A, Fortunato G, Chavel P. Gas concentration measurement by spectral correlation: rejection of interferent species. *Applied Optics* 1985 ; 24 : 14.
2. Nguyen T, Galais A, Fortunato G. Pollution imagery by optical interferometry: Application to SO_2 gas. *Applied Optics* 1995 ; 34 : 24.
3. Schuetzle D, Siegle WO, Jensen TE, et al. The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emission : a review of current studies and future research needs. *Environ Health Perspect* 1994 ; 102 [Suppl 4] : 3-12.
4. Axelsson H, Eilard A, Emanuelsson A, Galle B, et al. Measurement of aromatic hydrocarbons with the DOAS technique. *Applied Spectroscopy* 1995 ; 49 : 9.
5. Villinger J, Federer W, Resch R, Dornauer A, Lubich M, Sejkora W. SIMS 500-rapid low energy secondary ion mass spectrometer for in line analysis of gaseous compounds technology and applications in automotive emission testing. SAE 932017.

Introduction

La norme européenne relative aux émissions des véhicules (CEV) est une norme qui vise à réduire les émissions de polluants des véhicules. Elle est basée sur des mesures effectuées en laboratoire. En raison des contraintes techniques et des incertitudes inhérentes au processus de mesure, il est difficile de reproduire les conditions réelles de circulation des véhicules.

La norme européenne relative aux émissions des véhicules (CEV) est une norme qui vise à réduire les émissions de polluants des véhicules. Elle est basée sur des mesures effectuées en laboratoire. En raison des contraintes techniques et des incertitudes inhérentes au processus de mesure, il est difficile de reproduire les conditions réelles de circulation des véhicules.

La norme européenne relative aux émissions des véhicules (CEV) est une norme qui vise à réduire les émissions de polluants des véhicules. Elle est basée sur des mesures effectuées en laboratoire. En raison des contraintes techniques et des incertitudes inhérentes au processus de mesure, il est difficile de reproduire les conditions réelles de circulation des véhicules.

* Ecole des Mines de Nantes, 43000 Nantes, France
 0950-4230/2001/010015-06
 © 2001 Société Française de Pollution Atmosphérique