



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Mesure du benzène 4/5 Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par trois méthodes (analyseur automatique de BTEX, tube actif et tube passif Radiello)

Hervé PLAISANCE et Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS

Novembre 2008

Version finale



PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'École des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Énergie, de l'Écologie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

ECOLE DES MINES DE DOUAI

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

**Mesure du benzène 4/5
Comparaison des mesures de benzène réalisées sur
un site industriel par trois méthodes (analyseur
automatique de BTEX, tube actif et tube passif
Radiello)**

CONVENTION : 0001190

Hervé PLAISANCE et Nadine LOCOGE
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS
Novembre 2008

SOMMAIRE

Résumé	7
1. Objectif et description de l'étude	8
2. Matériels et méthodes	8
2.1. Méthode de mesure du benzène à l'aide du tube Radiello	8
2.2. Méthode de mesure du benzène à l'aide d'un prélèvement actif sur cartouche de Carbopack X	12
2.3. Analyseur automatique BTEX Chromatotec/FID	15
3. Conditions durant les périodes d'exposition	16
4. Résultats	18
4.1. Répétabilité des mesures	19
4.2. Comparaisons des méthodes de mesure (analyseur/échantillonneur passif/tube actif)	21
4.3. Incertitudes des mesures des tubes actifs et des échantillonneurs passifs	25
4.4. Tests complémentaires sur la méthode passive	27
5. Conclusion	29
6. Références bibliographiques	30

Résumé

Ce rapport d'activité présente les résultats d'évaluation sur site du tube passif Radiello et d'une méthode par prélèvement actif sur Carbopack X pour la mesure du benzène. 15 séries de mesures de 7 jours (8 en été et 7 en hiver) ont été réalisées à l'aide des tubes passifs Radiello et des prélèvements actifs à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord et comparées aux valeurs de deux analyseurs automatiques BTEX Chromatotec/FID mis en parallèle. Concernant la méthode par prélèvement actif, les résultats montrent un bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques. Le principal défaut de cette méthode est la dérive du débit d'aspiration (mesuré en début et en fin d'échantillonnage) qui a dépassé la limite de 5 % recommandée dans la norme NF EN 14662-1 (2005) dans 1 cas sur 6. La fidélité de la méthode reste assez moyenne ($CV_{\text{moyen}} = 7,7 \%$) en comparaison avec celles des deux autres méthodes. L'incertitude étendue de la mesure par tube actif se stabilise à 20 % pour des concentrations en benzène supérieures à l'UAT ($3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Concernant la méthode par tube passif Radiello, les mesures estivales sont en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques (incertitude élargie de 30 % à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation liée à la présence d'eau dans la cartouche d'adsorbant analysée. Les périodes hivernales ont été marquées par des conditions météorologiques assez particulières (faibles températures $< 10^\circ\text{C}$ combinées à des humidités élevées $> 80\%$) qui ont été propices à des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif. Les essais ont montré que ces dépôts étaient à l'origine de cette forte sous-estimation.

L'EMD proposera au programme 2010 du LCSQA de réaliser une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition de manière à approfondir ces observations. On recherchera ensuite des conditions analytiques (splits) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons exposés.

1. Objectif et description de l'étude

Ces travaux ont eu pour objectif de comparer les performances de trois méthodes de mesure du benzène (analyseur on line, tube actif et tube passif) sur un site industriel présentant des niveaux de concentration élevés en benzène. Cet exercice suit le cadre défini dans le Guide pour la démonstration d'équivalence des méthodes de mesure (au moins 4 sites tests, 2 méthodes de référence placées sur site, 8 périodes d'exposition de 1 semaine pour chaque site, 6 tubes passifs par site et par période et au moins 20% des valeurs de concentration en benzène supérieures à l'UAT ($3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)). Un premier site test (la station L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord) fut retenu pour tester en parallèle les trois méthodes de mesure en visant des concentrations supérieures à $3,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Des mesures de température, pression, humidité relative et vitesse et direction du vent furent réalisées sur le site pendant les périodes d'échantillonnage. Des caractéristiques de performance pour la méthode par tube passif, ainsi que les écarts de mesure obtenus entre les différentes méthodes sont présentés et analysés. Les résultats fournis concernent 8 séries consécutives de prélèvement (d'une semaine chacune) réalisées en été (du 14 mai au 9 juillet 2008), et 7 en hiver (du 23 octobre au 11 décembre 2008).

2. Matériels et méthodes

2.1. Méthode de mesure du benzène à l'aide du tube Radiello

L'échantillonnage du benzène est réalisé à l'aide du tube Radiello qui est constitué d'une membrane poreuse en polyéthylène de forme cylindrique (code 120-2), dans laquelle est insérée au moment du prélèvement une cartouche (code 145) contenant du Carbograph 4 (adsorbant).

L'échantillonnage du benzène s'effectue par diffusion à travers une membrane poreuse jusqu'à une surface de piégeage. Cet échantillonnage n'implique aucun mouvement actif de l'air. Quand l'échantillonneur est exposé, un gradient de concentration s'établit entre l'air à l'extérieur du tube (où $C=C_{\text{air}}$) et l'air en contact avec la surface de l'adsorbant (où C tend vers 0 sous l'effet de l'adsorption du composé sur le matériau adsorbant). Ce différentiel de concentration va entraîner une diffusion du composé à travers la membrane poreuse, de la zone la plus

concentrée en benzène (air ambiant) vers la surface de l'adsorbant où ils sont captés et accumulés. La symétrie radiale de l'échantillonneur lui confère des débits d'échantillonnage élevés de plusieurs dizaines de $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Une procédure de conditionnement de ce tube à adsorption fut proposée dans le rapport LCSQA 2003. Elle consiste en un balayage du tube à adsorption par de l'air zéro sec à un débit de 10 à 30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et à une température de 290°C. La durée du conditionnement est d'au moins 24 heures. Les essais menés sur les blancs ont montré que la masse en benzène était en moyenne de 5 ng et qu'elle correspondait à une quantité résiduelle présente sur la cartouche et non extraite par le conditionnement.

Les cartouches d'adsorbant préalablement conditionnées furent conservées avant le prélèvement à température ambiante dans des tubes à essai en verre hermétiquement fermés par des bouchons en plastique. Après l'exposition, les cartouches d'adsorbant (code 145) furent replacées dans leur tube à essai fermé hermétiquement et conservées à 4°C. La durée de conservation a été au maximum de 4 semaines (cf. conclusions du rapport LCSQA-EMD 2003 (Plaisance et al. 2003)).

La durée de prélèvement retenu pour cet échantillonneur fut de 7 jours.

La quantité de benzène échantillonnée sur la cartouche est thermodésorbée à l'aide d'une unité Turbomatrix Perkin Elmer, puis séparée en chromatographie en phase gazeuse et quantifiée par un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires utilisées pour le dosage du benzène sont données dans le tableau 1. L'analyse d'une série de 7 cartouches de Carbograph 4 dopées et certifiées en benzène par le National Measurement Institute a montré que l'efficacité de désorption n'était pas significativement différente de 100 % (Plaisance, 2007) avec les conditions analytiques citées ci-dessous (Tableau 1).

Tableau 1. Conditions pour l'analyse du benzène avec la cartouche Radiello Carbograph 4 (code 145).

Turbomatrix	Type de cartouche	Cartouche de Carbograph 4 dans un tube à désorption Perkin Elmer
	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)
	Vanne A	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 30,5 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 10 min Débit de désorption : 35 mL/min Débit d'inlet split : 10 mL/min Température de désorption : 350°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 10 min Débit d'outlet split : 10 mL/min Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s
Ligne de transfert		Température : 250°C
Chromatographe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (3 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min
	Détecteur FID	Débit H ₂ (mL/min) : 35 Débit air (mL/min) : 350 Température (°C) : 250

L'analyse du tube permet de déterminer la masse en benzène échantillonnée ($m_{\text{benzène}}$) par le tube Radiello au cours de l'échantillonnage. L'étalonnage a été réalisé en analysant des cartouches préalablement conditionnées chargées avec des masses connues de benzène. Le mode de chargement des cartouches est celui du dopage par voie gazeuse d'un mélange étalon comprimé en bouteille dont la concentration en benzène est certifiée. Des détails sur cette validation de cet étalonnage sont donnés dans le rapport LCSQA-EMD 2003 (Plaisance et al., 2003).

La concentration en benzène dans les conditions d'exposition du tube est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1^{ère} loi de Fick, qui s'applique à tout type d'échantillonneur passif :

$$C = \frac{(m_{\text{benzène}}) \times 10^3}{D_{\text{éch}} \times t} \quad [1]$$

$m_{\text{éch}}$: masse de composé échantillonnée sur la cartouche exposée (ng),

C : concentration du composé i dans l'air pendant l'exposition ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le benzène ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),

t : durée du prélèvement (min).

Trois débits d'échantillonnage (Tableau 2) furent utilisés pour déterminer les concentrations en benzène à l'aide du tube Radiello :

- Un débit d'échantillonnage constant égal à $27,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ obtenu en chambre d'exposition pour un prélèvement de 7 jours dans des conditions standard d'exposition ($C_{\text{benzène}} = 5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, HR=50%, T= 20°C et un vitesse du vent de $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),
- Un débit d'échantillonnage modélisé complet établi à partir d'un programme d'essais en chambre d'exposition couvrant différentes conditions d'exposition (Pennequin et al. 2005). Cette équation permet de prendre en compte les effets des facteurs environnementaux influençant significativement le débit d'échantillonnage du benzène,
- Un débit d'échantillonnage modélisé simplifié retenu dans le guide de recommandations établi par le GT « Surveillance du benzène ».

Tableau 2 : Débits d'échantillonnage (en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) utilisés pour les tubes Radiello avec des durées d'exposition de 7 jours.

Débit d'échantillonnage constant ($D_{\text{éch-const}}$)	27,9
Débit d'échantillonnage modélisé complet ($D_{\text{éch-modèle complet}}$)	$31,9 - 0,18 \times T - 0,02 \times C_{\text{benzène}}$
Débit d'échantillonnage modélisé simplifié ($D_{\text{éch-modèle simplifié}}$)	$31,4 - 0,18 \times T$

T : température moyenne sur la période de prélèvement en °C, $C_{\text{benzène}}$: concentration mesurée du benzène en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène est ramenée dans les conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée:

$$C_{P,T} = C \times \frac{101,3}{P_{atm}} \times \frac{\bar{T}}{293} \quad [2]$$

$C_{P,T}$: la concentration en benzène ramenée aux conditions standard de température et de pression ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),

$\overline{P_{atm}}$: la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),

\bar{T} : la température moyenne lors du prélèvement (K).

2.2. Méthode de mesure du benzène à l'aide d'un prélèvement actif sur cartouche de Carbopack X

Un volume mesuré d'échantillon d'air est aspiré à un débit contrôlé de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ au travers d'un tube en acier inoxydable (de diamètre interne = 5 mm et de longueur = 89 mm), contenant 500 mg de Carbopack X de granulométrie 40-60 mesh. La durée de prélèvement est de 7 jours pour un volume total d'environ 100 L. Les molécules de benzène sont retenues par adsorption sur le Carbopack X. La ligne d'échantillonnage comprend le tube d'adsorbant relié en série à un régulateur de débit massique (RDM) et une pompe. Deux préleveurs automatiques (UMEG et SYPAC) intégrant cette ligne d'échantillonnage ont été installés sur le site test et utilisés pour réaliser les prélèvements actifs sur tube à adsorbant.

Avant le prélèvement, les tubes d'adsorbant sont conditionnés selon la procédure proposée dans le rapport LCSQA 2007 (Locoge et al., 2007). Elle consiste en un balayage du tube d'adsorption par de l'air zéro sec à un débit de 10 à $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et à une température de 300°C. La durée du conditionnement est d'au moins 24 heures. Des analyses de tubes ainsi conditionnés ont montré des quantités résiduelles de benzène en moyenne de 2 ng.

Les tubes à adsorption sont fermés avec des bouchons Swagelok à chacune des extrémités et conservés à température ambiante. Des essais réalisés par le LCSQA (cf. rapports LCSQA 2007 et 2008 (Locoge et al. 2007 ; 2008)) montrent que les tubes de Carbopack X peuvent se conserver sur des durées de 3 mois avant et après le prélèvement.

Le débit d'échantillonnage est mesuré au début et à la fin de chaque période de prélèvement à l'aide d'un débitmètre à piston de graphite raccordé à l'étalon national.

La quantité de benzène piégée sur la cartouche est thermodésorbée à l'aide d'une unité Turbomatrix Perkin Elmer, puis quantifiée en chromatographie en phase gazeuse munie d'un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires utilisées pour le dosage du benzène sont regroupées dans le tableau 1. Pour thermodésorber quantitativement le benzène sur la cartouche de Carbopack X, il a été nécessaire d'augmenter la température de la désorption primaire à 400°C et de rallonger sa durée (15 minutes). L'analyse d'une série de 14 tubes de Carbopack X dopés et certifiés en benzène par le National Measurement Institute a montré que l'efficacité de désorption était de 100 % (Locoge et al., 2007) avec les conditions analytiques citées ci-dessous (Tableau 3).

Compte tenu des travaux antérieurs conduits sur site (environnement extérieur), il apparaît nécessaire de repérer le sens d'échantillonnage de l'air dans le tube. La thermodésorption sera effectuée dans le sens contraire du sens d'échantillonnage.

Tableau 3. Conditions pour l'analyse du benzène sur le tube rempli de 500 mg de Carbopack X.

Turbomatrix	Type de tube	500 mg de Carbopack X dans un tube à désorption Perkin Elmer
	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)
	Vanne A	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 30,5 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 15 min Débit de désorption : 35 mL/min Débit d'inlet split = 0 mL/min Température de désorption : 400°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 10 min Débit d'outlet split : 4,5 mL/min Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s
Ligne de transfert		Température : 250°C
Chromato-graphe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB
		Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (3 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min
DéTECTEUR FID	Débit H ₂ (mL/min)	35
	Débit air (mL/min)	350
	Température (°C)	250

L'étalonnage a été réalisé en analysant des cartouches préalablement conditionnées chargées avec des masses connues de benzène. Le mode de chargement des cartouches est celui du dopage par voie gazeuse d'un mélange étalon comprimé en bouteille dont la concentration en benzène est certifiée par le LNE. On adopte ici la même méthode d'étalonnage que celle utilisée pour l'analyse des cartouches Radiello.

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène doit être ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K). Comme le dispositif utilisé pour effectuer le prélèvement est équipé d'un

régulateur de débit massique (RDM), les débits d'échantillonnage mesurés au début ou à la fin de la période de prélèvement ont été convertis aux conditions standard par l'application des relations suivantes :

$$\varphi_{start, std} = \varphi_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}} \quad \text{et} \quad \varphi_{end, std} = \varphi_{end} \times \frac{P_{end}}{101,3} \times \frac{293}{T_{end}} \quad [3]$$

Avec :

$\varphi_{start, std}$ et $\varphi_{end, std}$: les débits d'échantillonnage mesurés respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement ramenés dans les conditions standard (293 K et 101,3 kPa) (ml/min),

φ_{start} et φ_{end} : le débit d'échantillonnage mesuré respectivement au début et à la fin de la période de prélèvement aux conditions réelles de température et de pression du site (ml/min),

P_{start} et P_{end} : la pression réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement (kPa),

T_{start} et T_{end} : la température réelle de l'air durant les mesurages du débit d'échantillonnage respectivement au début et à la fin du prélèvement (K).

La concentration en benzène est exprimée dans les conditions standard de 101,3 kPa et 20°C (293 K) en appliquant la relation suivante :

$$C_{std} = \frac{m_{benzène} \times 10^6}{\left(\frac{\varphi_{start, std} + \varphi_{end, std}}{2} \right) \times t} \quad [4]$$

C_{std} : concentration en benzène exprimée dans les conditions standard ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

$m_{benzène}$: masse de benzène échantillonnée sur le tube d'adsorbant (en μg),

t: durée de prélèvement (en min),

2.3. Analyseur automatique BTEX Chromatotec/FID

Il s'agit d'un analyseur automatique compact assurant la préconcentration, la thermodésorption et l'analyse des BTEX d'un échantillon d'air.

Il est constitué d'un piège rempli d'un adsorbant (Carbotrap) adapté à la mesure de BTEX qui assure la préconcentration des composés à température ambiante. Ce

piège est ensuite chauffé à 380°C et les COV sont injectés directement dans la colonne chromatographique. Il s'agit d'une colonne apolaire de 30 m de long et 0,28 mm de diamètre qui assure l'élution de l'ensemble des composés en moins de 15 minutes.

L'échantillonnage de l'air à un débit d'environ 50mL.min⁻¹ est assuré par une pompe externe à l'analyseur et la régulation du débit est assurée par un orifice critique. Le pas de mesure est quart-horaire et la durée d'échantillonnage est de 12 minutes chaque quart d'heure.

Les gaz nécessaires au fonctionnement de cet analyseur sont l'hydrogène (gaz vecteur pour assurer l'élution des COV dans la colonne chromatographique et également d'alimentation du FID), l'air pour assurer l'alimentation du détecteur à ionisation de flamme.

Cet analyseur est associé à un PC qui permet d'une part la programmation des différents paramètres de fonctionnement de l'analyseur mais qui permet également la récupération et l'archivage des résultats.

3. Conditions durant les périodes d'exposition

8 séries d'exposition consécutives ont été réalisées en période estivale (du 14 mai au 9 juillet 2008) et 7 en hiver (du 23 octobre au 11 décembre 2008) à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord. Pour chaque exposition de 7 jours, 6 tubes Radiello, 6 prélèvements actifs sur cartouche de carbopack X (une cartouche sur chacun des deux préleveurs UMEG et deux cartouches sur chacun des deux préleveurs Sypac) et 2 analyseurs BTEX Chromatotec furent placés en parallèle sur le site. Les conditions environnementales obtenues durant les périodes d'exposition sont regroupées dans le tableau 4. Il est à noter que plus de 60% des concentrations moyennes en benzène sont supérieures à l'UAT (3,5 µg.m⁻³), ce qui respecte les prescriptions du Guide pour la démonstration d'équivalence (plus de 20% des valeurs supérieures à l'UAT). Par ailleurs, on peut remarquer que des conditions météorologiques sont assez contrastées entre les deux périodes. En été, des températures moyennes de 15 à 20 °C et une humidité relative proche de 70%. Alors que la période hivernale est marquée par la combinaison de températures

basses (en moyenne inférieures à 10 °C et passant en dessous de 0°C) et d'humidités relatives très élevées (de l'ordre de 85-90 % en moyenne).

Tableau 4. Conditions durant les périodes d'exposition.

dates des expositions	T (°C) (min_max)	HR (%) (min_max)	Pression (hPa)	Vitesse du vent (m.s ⁻¹)	Pluviométrie (mm.m ⁻²)	Concentration moyenne en benzène des analyseurs BTEX (µg.m ⁻³)
Période estivale						
Du 14 au 21 mai 2008	15 (6_26)	68 (24_96)	980	1,9	27,5	3,54
Du 21 au 28 mai 2008	17 (10_25)	70 (42_94)	981	1,6	7,1	0,83
Du 28 mai au 4 juin 2008	19 (10_26)	73 (42_94)	983	1,7	10,9	3,93
Du 4 au 11 juin 2008	17 (11_27)	78 (34_95)	986	1,5	19,9	0,84
Du 11 au 18 juin 2008	13 (5_22)	71 (36_94)	984	1,4	13,2	4,84
Du 18 au 25 juin 2008	20 (12_29)	65 (32_94)	987	1,5	6,2	7,68
Du 25 juin au 2 juil 2008	20 (10_30)	64 (29_93)	989	1,5	0	3,27
Du 2 au 9 juil 2008	18 (8_32)	70 (33_93)	983	1,8	10,9	10,86
Période hivernale						
Du 23 au 30 oct 2008	7 (-1_15)	86 (51_95)	986	1,2	9,2	3,97
Du 30 oct au 6 nov 2008	9 (4_16)	85 (58_96)	980	1,5	11,4	2,50
Du 6 au 13 nov 2008	9,5 (3_15)	82 (63_95)	988	2,5	5,7	5,85
Du 13 au 20 nov 2008	6 (0_11)	87 (53_96)	994	1,3	0	8,15
Du 20 au 27 nov 2008	2 (-4_9)	86 (55_94)	980	2,1	15,3	4,52
Du 27 nov au 4 dec 2008	1,5 (-2_7)	86 (69_95)	971	1,8	8,8	6,9
Du 4 au 11 dec 2008	2,5 (-4_7)	90 (76_95)	980	1,8	22,4	4,5

4. Résultats

Le tableau 5 regroupe l'ensemble des résultats des trois méthodes de mesure pour les quinze semaines d'exposition. Deux résultats sont reportés pour les prélèvements actifs, l'un correspond à la moyenne de tous les tubes analysés et l'autre à la moyenne des échantillons dont le débit entre le début et la fin du prélèvement n'a pas varié de plus de 5 % (Critère de qualité à respecter mentionné dans la norme NF EN 16662-1 (2005)). Il est à noter que 17 % des prélèvements ont présenté une dérive du débit de plus de 5% entre le début et la fin du prélèvement.

Un assez bon accord est obtenu entre les mesures des trois méthodes pour la période estivale avec des écarts plus importants dans les quatre premières séries où les concentrations étaient inférieures ou égales à $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Par contre, les résultats pour la période hivernale sont marqués par des mesures de tubes passifs qui sont fortement sousestimées. Les chromatogrammes de ces échantillons présentent tous un pic négatif autour de 4 minutes d'analyse caractéristique de la présence d'eau arrivant au détecteur. Pour certaines de ces analyses, une extinction de la flamme du FID fut observée. Ces problèmes d'analyse sont liés à des conditions météorologiques assez particulières (faibles températures $< 10^\circ\text{C}$ combinées à des humidités élevées $> 85\%$). Ce point sera développé dans les paragraphes qui suivent. Notons que les tubes Radiello n'ont jamais été testés dans ces conditions lors de nos essais en chambre d'exposition (Plaisance et al., 2002) puisque ces dernières dépassent les gammes de température et d'humidité relative qui sont recommandées dans les normes sur l'évaluation des échantillonneurs passifs (NF EN 14662-4 (2005) et NF EN 13528 (2003)), à savoir $10 \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ et $20 \leq \text{HR} \leq 80\%$. D'autre part, compte tenu des faibles écarts obtenus entre les mesures des tubes Radiello avec les différents débits d'échantillonnage, nous avons décidé d'exploiter dans la suite du rapport seulement les mesures obtenues avec le débit d'échantillonnage modélisé complet.

Tableau 5. Ensemble des mesures de benzène obtenues à l'aide de trois méthodes mises en parallèle pour les quinze expositions de 7 jours.

dates des expositions	2 Analyseurs BTEX ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Préleveurs actifs Ensemble des mesures ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Préleveurs actifs présentant une dérive du débit < 5% ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Tubes Radiello avec débit constant ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Tubes Radiello avec débit modèle simplifié ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Tubes Radiello avec débit modèle complet ($\mu\text{g.m}^{-3}$)
Période estivale						
Du 14 au 21 mai 2008	A :3,58 B :3,50	3,69 ± 0,41 (n=6)	4,12 (n=2)	5,23 ± 0,16 (n=6)	5,05 ± 0,16 (n=6)	4,97 ± 0,16 (n=6)
Du 21 au 28 mai 2008	A :0,89 B :0,77	1,18 ± 0,22 (n=6)	1,24 ± 0,18 (n=5)	2,06 ± 0,15 (n=6)	2,02 ± 0,14 (n=6)	1,85 ± 0,14 (n=6)
Du 28 mai au 4 juin 2008	A :- B :3,93	3,75 ± 0,50 (n=5)	4,13 ± 0,23 (n=3)	4,54 ± 0,14 (n=6)	4,52 ± 0,14 (n=6)	4,44 ± 0,14 (n=6)
Du 4 au 11 juin 2008	A :0,9 B :0,79	1,17 ± 0,27 (n=6)	1,39 ± 0,20 (n=3)	1,61 ± 0,10 (n=6)	1,58 ± 0,10 (n=6)	1,53 ± 0,10 (n=6)
Du 11 au 18 juin 2008	A :4,96 B :4,73	4,70 ± 0,13 (n=6)	4,70 ± 0,13	5,46 ± 0,29 (n=6)	5,23 ± 0,28 (n=6)	5,08 ± 0,27 (n=6)
Du 18 au 25 juin 2008	A :8,03 B :7,32	7,31 ± 0,16 (n=6)	7,26 ± 0,12 (n=5)	8,11 ± 0,36 (n=6)	8,14 ± 0,36 (n=6)	8,02 ± 0,36 (n=6)
Du 25 juin au 2 juil 2008	A :3,23 B :3,30	3,11 ± 0,27 (n=6)	3,15 ± 0,28 (n=5)	3,71 ± 0,19 (n=6)	3,71 ± 0,19 (n=6)	3,67 ± 0,18 (n=6)
Du 2 au 9 juil 2008	A :11,0 B :10,7	9,97 ± 1,29 (n=6)	9,97 ± 1,29 (n=6)	11,70 ± 0,54 (n=4)	11,54 ± 0,53 (n=4)	11,26 ± 0,52 (n=4)
Période hivernale						
Du 23 au 30 oct 2008	A :3,88 B : 4,06	4,05 ± 0,19 (n=6)	4,05 ± 0,19 (n=6)	0,96 ± 0,04 (n=5)	0,89 ± 0,04 (n=5)	0,81 ± 0,04 (n=5)
Du 30 oct au 6 nov 2008	A : 2,50 B : -	2,73 ± 0,35 (n=6)	2,60 ± 0,23 (n=5)	0,55 ± 0,02 (n=6)	0,51 ± 0,02 (n=6)	0,47 ± 0,02 (n=6)
Du 6 au 13 nov 2008	A : 5,88 B : 5,81	6,08 ± 0,91 (n=4)	5,59 ± 0,41 (n=3)	0,97 ± 0,07 (n=5)	0,90 ± 0,07 (n=5)	0,85 ± 0,07 (n=5)
Du 13 au 20 nov 2008	A : 8,37 B : 7,94	7,91 ± 0,50 (n=4)	7,68 ± 0,35 (n=3)	4,37 ± 0,28 (n=6)	4,01 ± 0,25 (n=6)	3,87 ± 0,25 (n=6)
Du 20 au 27 nov 2008	A : 4,35 B : 4,70	3,98 ± 0,07 (n=6)	3,98 ± 0,07 (n=6)	0,67 ± 0,09 (n=5)	0,60 ± 0,08 (n=5)	0,56 ± 0,08 (n=5)
Du 27 nov au 4 déc 2008	A : 6,90 B :6,44	5,84 ± 0,11 (n=6)	5,84 ± 0,11 (n=6)	1,14 ± 0,29 (n=5)	1,02 ± 0,26 (n=5)	1,02 ± 0,26 (n=5)
Du 4 au 11 déc 2008	A : 4,59 B : 4,46	4,20 ± 0,10 (n=3)	4,20 ± 0,10 (n=3)	2,36 ± 1,26 (n=6)	2,12 ± 1,13 (n=6)	1,98 ± 1,09 (n=6)

4.1 Répétabilité des mesures

La répétabilité des mesures des trois méthodes a été évaluée en calculant le coefficient de variation pour des séries de multiplets comprenant un nombre

supérieur ou égal à 5 et par l'estimation de l'incertitude intra-méthode proposé dans le Guide pour la démonstration d'équivalence des méthodes de mesure et dont la définition est rappelée ci-dessous :

Quand le nombre de mesures par période d'exposition est égal à 2 (cas des mesures réalisées par les analyseurs BTEX), l'incertitude intra-méthode est :

$$w_{bs} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,1} - y_{i,2})^2}{2n\bar{y}^2}} \quad [5]$$

Où $y_{i,1}$ et $y_{i,2}$ sont les résultats des mesures faites en parallèle pour une période d'exposition i ,

\bar{y} : moyenne de l'ensemble des résultats des mesures faites avec la méthode,

n : nombre des séries de 2 mesures.

Quand le nombre de mesures par période d'exposition est supérieur à 2 (cas des échantillonneurs passifs et des tubes actifs), l'incertitude se définit par :

$$w_{bs} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^p (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n(p-1)\bar{y}^2}} \quad [6]$$

Où p : nombre de multiplets par série d'exposition,

n : nombre de séries d'exposition,

$y_{i,j}$: résultat de la $j^{\text{ème}}$ mesure pour la $i^{\text{ème}}$ période d'exposition,

\bar{y}_i : moyenne des résultats pour la $i^{\text{ème}}$ période d'exposition.

Les résultats sont présentés dans le tableau 6 pour les trois méthodes de mesure.

Tableau 6. Résultats de la répétabilité des mesures de benzène pour les méthodes.

	CV moyen %	Incertitude intra-méthode w_{bs} %
Echantillonnage passif	5,0 min-max : 3,1 – 7,5 (7 séries estivales complètes de p=6 tubes)	5,4 (7 séries estivales complètes de p=6 tubes)
Echantillonnage actif sur tube d'adsorbant	7,7 min-max : 1,6 – 12,9 (9 séries de p ≥ 5 tubes)	11,3 (5 séries complètes de p=6 tubes)
Analyseur BTEX	-	4,3 (13 séries complètes de p=2 mesures dupliquées)

On obtient globalement une répétabilité assez satisfaisante pour les trois méthodes de mesure du benzène. Les coefficients de variation sont ponctuellement plus élevés pour la méthode d'échantillonnage actif. Ce résultat est à relativiser, compte tenu du plus faible nombre de séries de mesures réalisées. L'incertitude intra-méthode dépasse pour les trois techniques de mesure la valeur limite de 3% préconisée dans le Guide de démonstration d'équivalence pour une méthode de mesure du benzène.

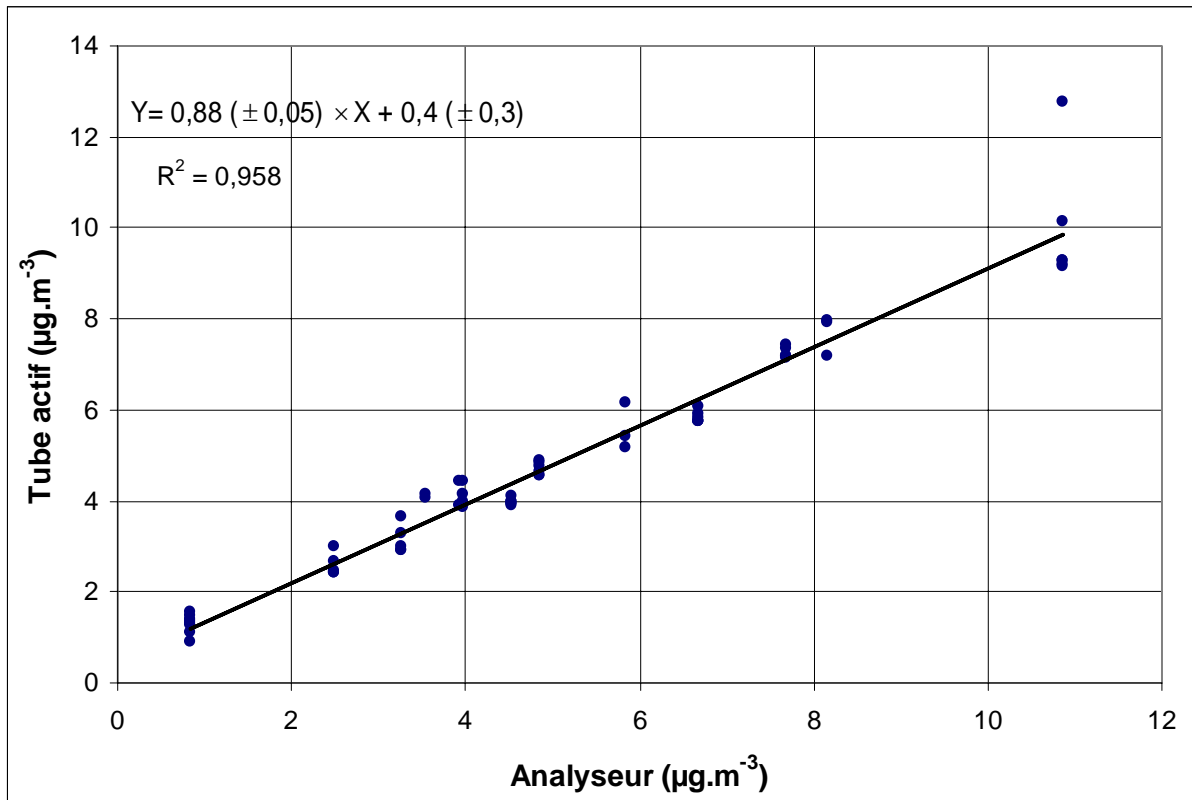
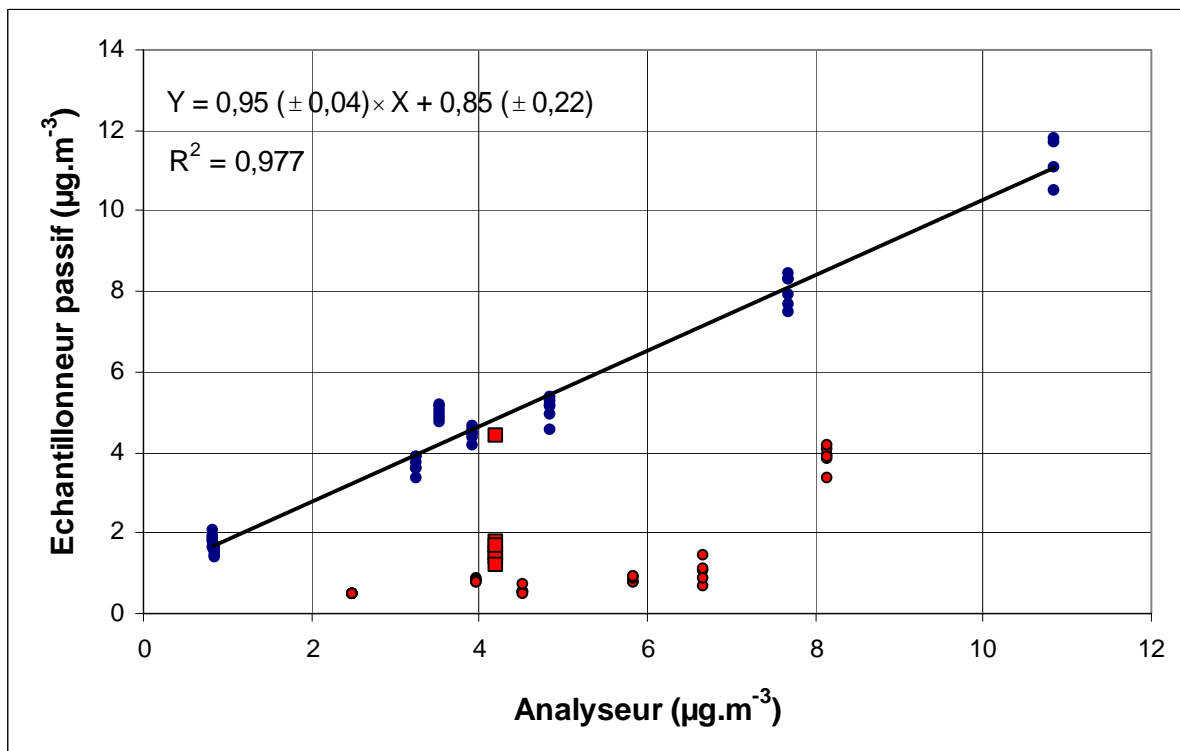
4.2 Comparaisons des méthodes de mesure (analyseur/échantillonneur passif/tube actif)

Les concentrations en benzène obtenues par les trois méthodes de mesure sont comparées entre elles. Pour cela, une régression orthogonale, technique préconisée par le Guide de démonstration d'équivalence, est appliquée pour établir une relation linéaire entre les séries de mesures de deux méthodes. Il est supposé que la relation entre les séries de mesures des deux méthodes peut être décrite par une équation linéaire de la forme :

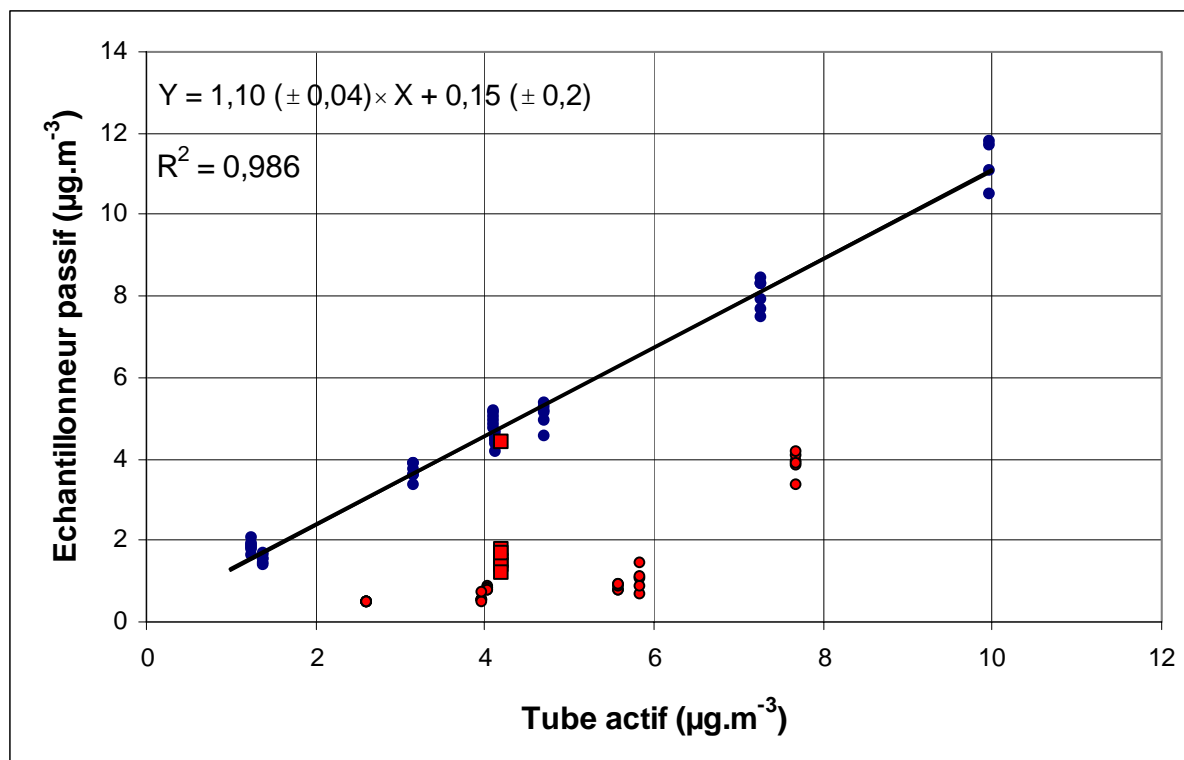
$$y_i = a + b \times x_i \quad [7]$$

Où x_i est une valeur de la 1^{ère} méthode de mesure et y_i la valeur associée correspondante à la 2^{ème} méthode de mesure.

Ces comparaisons, ainsi que les droites obtenues par la régression orthogonale, sont présentés sur les figures 1 a-c.

a**b**

La droite de régression de la figure ci-dessus est établie uniquement avec les données de la période estivale (points bleus).

C

La droite de régression de la figure ci-dessus est établie uniquement avec les données de la période estivale (points bleus).

Figure 1 : Comparaisons des concentrations en benzène mesurées à l'aide du tube Radiello, du tube actif et de l'analyseur automatique BTEX.

a : Comparaison tube actif / analyseur ; b : Comparaison tube passif / analyseur et c : Comparaison tube passif / tube actif.

Les points rouges correspondent aux valeurs des séries hivernales. Les carrés rouges correspondent aux valeurs de la dernière série hivernale du 4 au 11 décembre 2008.

Une forte corrélation ($R^2 > 0,95$) est obtenue entre les mesures de benzène réalisées par les tubes actifs et celles obtenues avec les analyseurs BTEX (figure 1a). La pente de la droite ($b=0,88$) est significativement différent de 1 à un niveau de confiance de 95%. De même, l'ordonnée à l'origine de la droite de régression est significativement différent de 0 ($a=0,4$). Les mesures des tubes actifs ont donc tendance à être inférieures à celles des analyseurs de -5 à -15 % pour les niveaux de concentration en benzène supérieurs à $6 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Les comparaisons relatives aux échantillonneurs passifs (figures 1b et 1c) présentent des résultats assez contrastés avec une bonne adéquation des mesures avec celles des deux autres méthodes pour les expositions estivales et une forte

sous-estimation des valeurs sans lien avec celles des analyseurs et des tubes actifs pour les périodes hivernales. Ayant constaté que cette sous-estimation était associée à la présence d'une quantité d'eau sur la cartouche d'adsorbant, les tubes passifs de la dernière série du 4 au 11 décembre 2008 ont été analysés avec une méthode en appliquant un ratio d'inlet split d'environ 3 (division de l'échantillon entre la cartouche et le piège de préconcentration), c'est-à-dire un débit d'inlet split de $70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Cet inlet split avait pour objectif de réduire la quantité d'eau transférée au préconcentrateur et donc celle arrivant dans une deuxième étape au détecteur. Il est à noter que l'outlet split (division de l'échantillon entre le piège de préconcentration et le chromatographe) n'a pas été modifié pour cette dernière série d'analyse. Avec la méthode classique d'analyse décrite dans le tableau 1, c'était seulement 13,8 % de l'échantillon présent sur la cartouche qui était transféré au détecteur. Avec l'application de cet inlet split, c'est seulement 4,3 % de l'échantillon qui atteint effectivement le détecteur. D'après les résultats de cette dernière série, seule une valeur sur les 6 tubes passifs analysés retrouve un niveau comparable aux mesures des analyseurs et des tubes actifs (autour de $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), tandis que les cinq autres valeurs sont toujours marquées par une forte sous-estimation ($C \leq 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Il semble qu'un inlet split de 3 ne soit pas suffisant pour réduire la quantité d'eau transférée au détecteur FID. Par contre, les droites de régression établies entre les valeurs des tubes passifs et celles des deux autres méthodes pour les périodes estivales montrent une assez bonne correspondance ($R^2 > 0,95$) malgré le faible nombre de données. L'examen des équations des deux droites montre un écart significatif de l'ordonnée à l'origine pour la régression entre les analyseurs et les échantillonneurs passifs ($a=0,85$). Ceci traduit que les valeurs des capteurs passifs sont supérieures à celles des analyseurs pour des concentrations inférieures à $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Le nombre des expositions n'est pas suffisant pour en conclure une véritable tendance.

4.3 Incertitudes des mesures des tubes actifs et des échantillonneurs passifs

Le Guide de démonstration d'équivalence propose également une évaluation de l'incertitude de la mesure basée sur les résultats de la régression orthogonale

(équation 7 et figure 1a-b) entre une méthode candidate et une méthode de référence. Nous considérons ici l'analyseur comme la méthode de référence et estimons les incertitudes des mesures des deux autres méthodes : l'échantillonnage passif et le prélèvement actif sur tube de Carbopack X. L'incertitude étendue de la mesure candidate $U(y)$ pour des mesures individuelles est calculée en utilisant l'équation [8] :

$$U(y) = k \cdot u_{c,r}(y) = k \sqrt{\frac{\left(\frac{RSS}{n-2}\right) - u^2(x_i) + [a + (b-1)x_i]^2}{y^2}} \quad [8]$$

Avec $RSS = \sum (y_i - a - b x_i)^2$ la somme des résidus résultant de la régression orthogonale (équation 7), n : le nombre de paires de comparaison (méthode candidate/méthode de référence), y : la concentration moyenne d'un multiplet de la méthode candidature, $u(x_i)$: l'incertitude aléatoire de la méthode de référence pour la mesure individuelle x_i et k : le facteur d'élargissement de l'incertitude (pris égal à 2). Dans les calculs, l'incertitude aléatoire de la méthode de référence fut prise égale à 4 %, conformément aux résultats trouvée et reportée dans le paragraphe 4.1. Comme présentée sur la figure 2, l'incertitude étendue de la mesure par tube actif se stabilise au alentours de 20 % pour des concentrations en benzène supérieures à l'UAT ($3,5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Pour la mesure par échantillonnage passif, seules les expositions estivales ont été considérées. Son incertitude étendue (calculée sur une série restreinte d'expositions) tend à être inférieure à 30 % au-delà de la valeur limite de $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

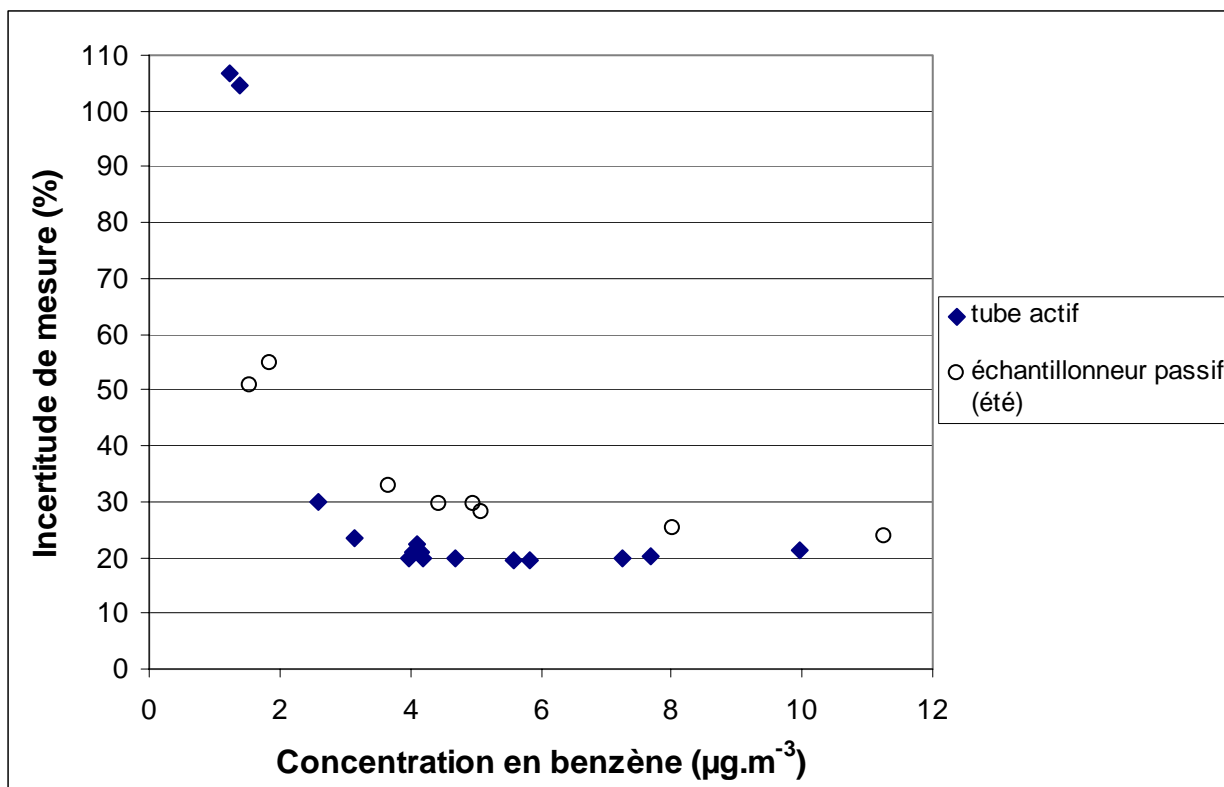


Figure 2 : Evolutions des incertitudes élargies des mesures du tube actif et de l'échantillonneur passif Radiello en fonction de la concentration en benzène.

4.4 Tests complémentaires sur la méthode passive

Lors de la dernière série (allant du 4 au 11 décembre 2008), deux autres modes d'exposition des échantillonneurs passifs (autres que celui utilisé dans les séries précédentes, à savoir le placement des tubes passifs dans la boîte de protection Radiello) ont été testés. On cherche à confirmer, par l'analyse de ces quelques échantillonneurs passifs, que la sous-estimation des mesures hivernales des tubes passifs a comme origine le dépôt d'eau sur l'échantillonneur. Cette dernière série a donc comporté :

- 2 tubes Radiello placés dans un abri fermé servant de zone de stockage de matériels à la station L'Hôpital-Mairie,
- 3 tubes Radiello placés dans la boîte de protection cylindrique Passam, dispositif plus fermé que la boîte de protection Radiello,
- 6 tubes Radiello placés dans la boîte de protection Radiello.

Tous les échantillons ont été analysés par la même méthode en appliquant un ratio d'inlet split de 3 comme décrit précédemment. Les résultats sont présentés sur la figure 3. Les tubes Radiello placés dans l'abri fermé retrouvent des valeurs en accord avec celles des analyseurs ($4,5-5,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), alors que les échantillonneurs dans les boîtes de protection Radiello et Passam donnent toujours des valeurs sousestimées à l'exception d'une. De plus, les chromatogrammes de ces échantillons dans les boîtes de protection présentent tous un pic négatif autour de 4 minutes d'analyse caractéristique de la présence d'eau. A l'inverse aucun pic négatif à 4 minutes n'apparaît pour les deux échantillons placés dans l'abri de la station. Ces résultats confirment que les valeurs sousestimées de tubes Radiello observées pour les essais en période hivernale sont liées à un dépôt d'eau (givre, rosée,..) sur l'échantillonneur qui aurait atteint la cartouche d'adsorbant. Les boîtes de protection ne semblent pas être efficaces pour éviter l'introduction d'eau dans l'échantillon.

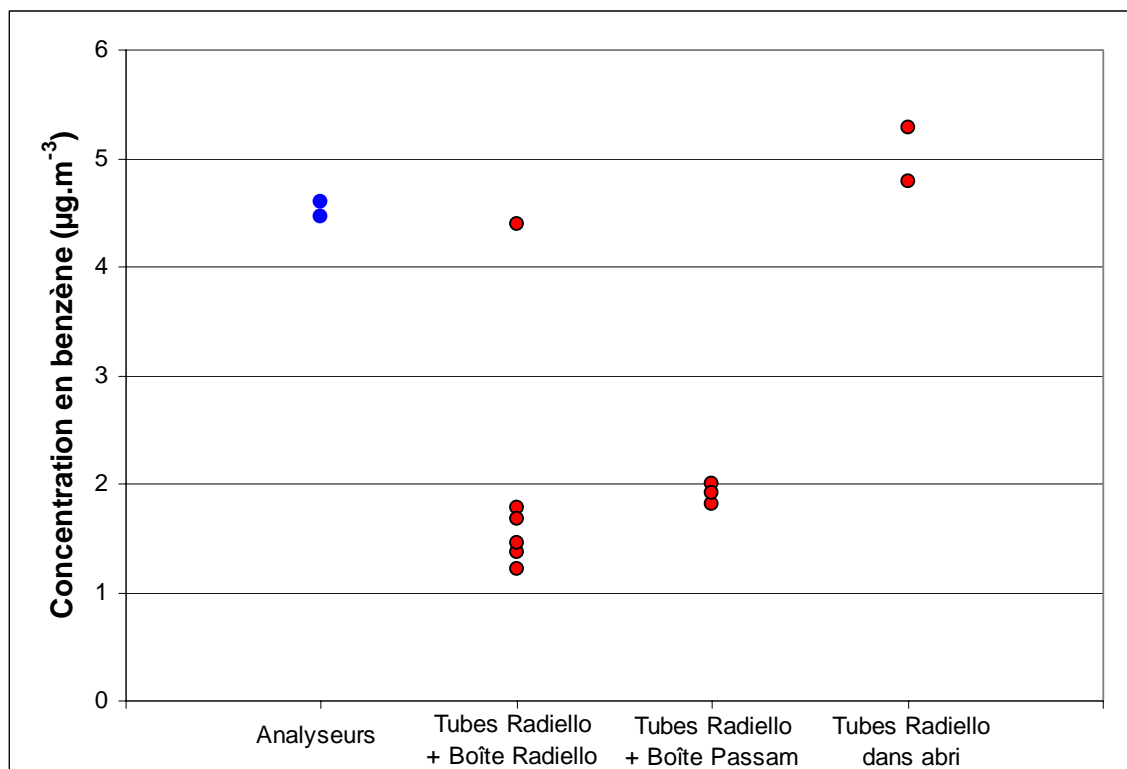


Figure 3 : Comparaisons des mesures de tubes Radiello exposés selon différents modes avec les valeurs des deux analyseurs.

5. Conclusions

Ce rapport d'activité présente les résultats d'essais d'évaluation sur site du tube passif Radiello et d'une méthode par prélèvement actif sur Carbopack X pour la mesure du benzène. Des séries de mesures à l'aide des tubes passifs et des prélèvements actifs ont été effectuées à la station de L'Hôpital-Mairie de l'association Atmo Lorraine-Nord et comparées aux valeurs de deux analyseurs automatiques BTEX Chromatotec/FID mis en parallèle. Cette campagne de mesures comprend au total 15 séries d'exposition de 7 jours (8 en été et 7 en hiver). Concernant la méthode par prélèvement actif, les résultats montrent un bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques. Le principal défaut de cette méthode est la dérive du débit d'aspiration (mesuré en début et en fin d'échantillonnage) qui a dépassé la limite de 5 % recommandée dans la norme NF EN 14662-1 (2005) dans 1 cas sur 6. La répétabilité de la méthode est moyenne ($CV_{\text{moyen}} = 7,7 \%$) en comparaison avec celles des deux autres méthodes. Concernant la méthode par tube passif Radiello, les mesures estivales sont en assez bon accord avec les valeurs des analyseurs automatiques, à l'inverse des mesures hivernales qui présentent une forte sous-estimation liée à la présence d'eau dans la cartouche d'adsorbant analysée. Les périodes hivernales ont été marquées par des conditions météorologiques assez particulières (faibles températures $< 10^{\circ}\text{C}$ combinées à des humidités élevées $> 80\%$) qui ont été propices à des dépôts d'eau (gel, rosée) sur l'échantillonneur passif. Les essais ont montré que ces dépôts étaient à l'origine de la présence d'eau dans la cartouche d'adsorbant et qu'ils étaient liés aux conditions météorologiques. Une modification dans la méthode d'analyse (application d'un inlet split) pour limiter la quantité d'eau transférée au détecteur n'ont pas pu améliorer les résultats. L'EMD proposera au programme 2010 du LCSQA de réaliser une série d'expositions de tubes Radiello sous ces conditions défavorables en chambre d'exposition de manière à approfondir ces observations. On recherchera ensuite des conditions analytiques (splits) mieux adaptées à l'analyse de ces échantillons exposés.

6. Références bibliographiques

Locoge N., L. Chiappani, Mesure du benzène : 1/3 Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14662-1, *Etude LCSQA-EMD-ENERIS*, (2007).

Locoge N., H. Plaisance, T. Macé et L. Chiappani. 1/3 Mesure du benzène, *Etude LCSQA-EMD-ENERIS*, (2008) en préparation.

NF EN 13528 (2003). Qualité de l'air ; Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des concentrations des gaz et des vapeurs. Afnor, Paris.

NF EN 14662-1 (2005). Qualité de l'air ambiant; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène; Partie 1 : Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Afnor, Paris.

NF EN 14662-4 (2005). Qualité de l'air ambiant ; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène ; Partie 4 : Prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse. Afnor, Paris.

Pennequin-Cardinal A. Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur. *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (2005).

Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner et J.C. Galloo. Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment*, 39: 2535-2544 (2005).

Plaisance, H., A. Pennequin, N. Locoge, avec la collaboration technique de T. Léonardis. Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. *Rapport d'activités LCSQA-EMD n°3* (2002).

Plaisance H., A. Pennequin, N. Locoge et T. Léonardis. Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. *Rapport d'activités LCSQA-EMD n°11* (2003).

Plaisance H. Eléments complémentaires au GUT pour l'estimation des incertitudes de mesure du benzène à l'aide du tube radiello (Code 145), *Etude LCSQA-EMD*, (2006).