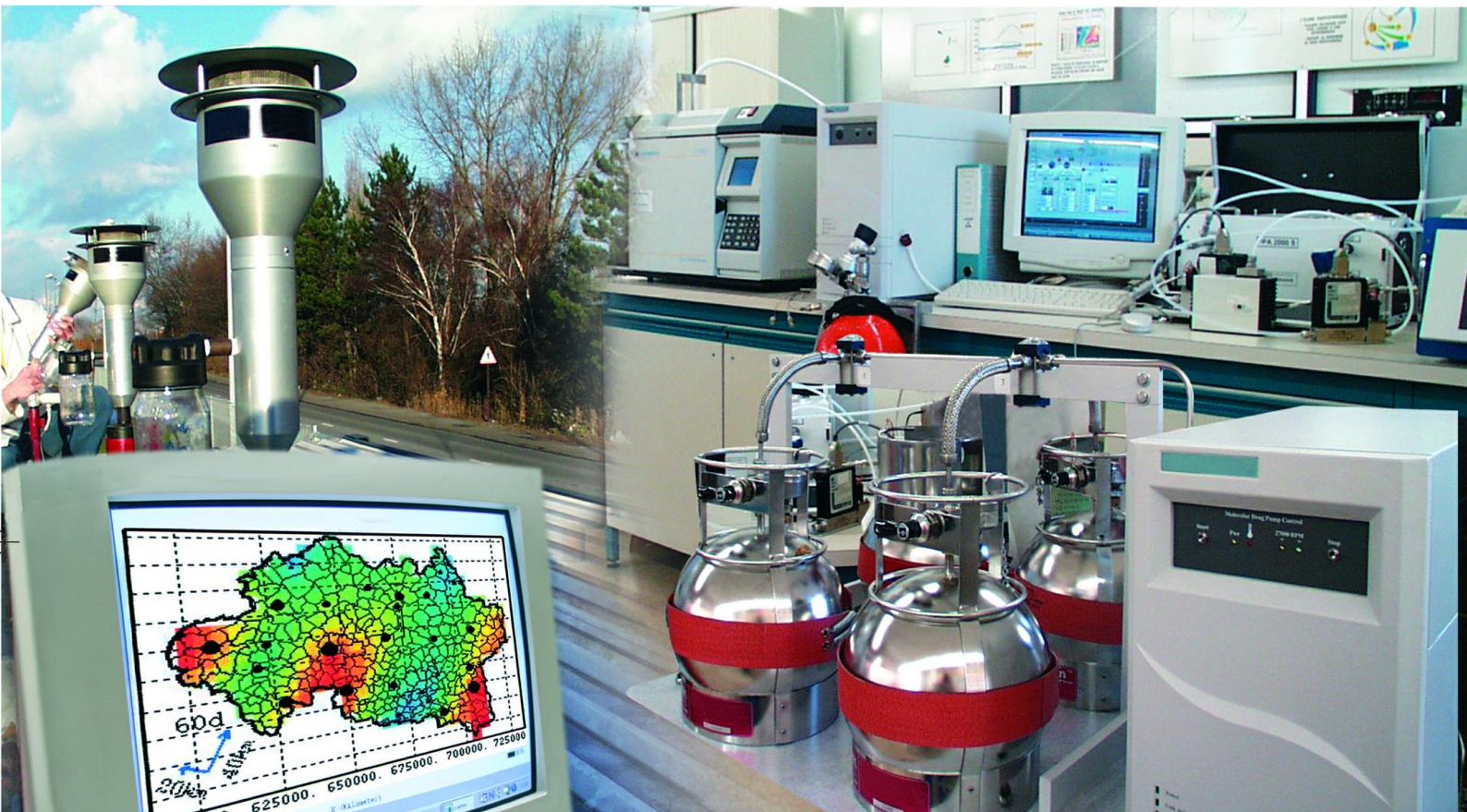




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



**Surveillance du benzène**

**Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X  
(rapport 2/5)**

Laura CHIAPPINI, Adrien CAURANT

Novembre 2008



**LNE**

Le progrès, une passion à partager

**INERIS**





## **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'Ecole 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 le Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer 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.**





## Exercice d'intercomparaison sur cartouches de Carbopack X (rapport 2/5)

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air


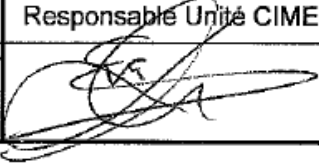
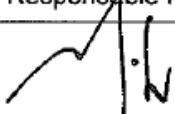
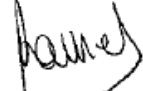
### Surveillance du benzène

Programme financé par le  
Ministère de l'Écologie, de l'Énergie, du Développement Durable et de la Mer  
(MEEDDM)

2008

S. FABLE, F. FUVEL, B TRIART, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 26 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
<b>NOM</b>	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Dominique GOMBERT
<b>Qualité</b>	Ingénieur Unité CIME	Responsable Unité CIME	Responsable Pôle CARA
<b>Visa</b>			
<b>NOM</b>			Martine RAMEL
<b>Qualité</b>			Responsable LCSQA- INERIS
<b>Visa</b>			



**LABORATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE  
ET D'ESSAIS**

**DIVISION Métrologie chimique et biomédical**

**Surveillance du benzène**

**Exercice d'intercomparaison sur cartouches de  
Carbopack X**

**Adrien CAURANT,  
Marie-Caroline SCHBATH  
Béatrice LALERE  
Christelle STUMPF  
Christophe SUTOUR  
Tatiana MACE**

**Convention : 0001189**

**Novembre 2008**





## SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>5</b>
<b>1. Objectif</b> .....	<b>8</b>
<b>2. Organisation générale de l'essai d'intercomparaison</b> .....	<b>8</b>
<b>2.1 Organisation de l'essai</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2 Laboratoires participants</b> .....	<b>8</b>
<b>3. Etape 2 - Réalisation d'un exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de cartouches de référence de Carbopack X</b> .....	<b>9</b>
<b>3.1 Organisation</b> .....	<b>9</b>
<b>3.2 Résultats obtenus</b> .....	<b>9</b>
<b>3.2.1 Comparaison des résultats obtenus par les différents laboratoires</b> .....	<b>9</b>
<b>3.2.2 Influence du transport</b> .....	<b>11</b>
<b>3.3 Conclusions</b> .....	<b>12</b>
<b>4. Etape 3 - Exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de cartouches de Carbopack X échantillonnées en air ambiant</b> .....	<b>12</b>
<b>4.1 Organisation</b> .....	<b>12</b>
<b>4.2 Validation de la méthode de prélèvement</b> .....	<b>13</b>
<b>4.2.1 Tests en chambre d'exposition</b> .....	<b>13</b>
<b>4.2.2 Tests sur le terrain</b> .....	<b>14</b>
<b>4.3 Résultats de l'Intercomparaison « terrain » et traitement des données</b> .....	<b>16</b>
<b>4.3.1 Résultats</b> .....	<b>16</b>
<b>4.3.2 Traitement des données et limites des essais réalisés sur le terrain</b> .....	<b>18</b>
<b>4.3.3 Principe des traitements statistiques réalisés pour ces essais</b> .....	<b>18</b>
<b>4.3.4 Tests de cohérence</b> .....	<b>18</b>
<b>4.3.5 Recherche des valeurs aberrantes : test de Dixon</b> .....	<b>19</b>
<b>4.3.6 Détermination de la valeur assignée, de son incertitude associée et de l'écart-type pour les essais d'aptitude</b> .....	<b>20</b>
<b>4.3.7 Tests statistiques de performance</b> .....	<b>21</b>

<b>4.3.8</b>	<b>Interprétation des résultats .....</b>	<b>23</b>
<b>4.4</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>24</b>
<b>5.</b>	<b>Conclusion générale .....</b>	<b>24</b>
<b>6.</b>	<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>25</b>
<b>7.</b>	<b>Liste des annexes .....</b>	<b>26</b>

## Résumé

La Directive-fille européenne sur le benzène prévoit la mesure de la moyenne annuelle pour laquelle la valeur limite à atteindre en 2010 est de  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  par « prélèvement par pompage suivi d'une analyse par chromatographie ». Depuis plusieurs années, des travaux sont menés pour améliorer les techniques de mesure du benzène existantes, actives, passives et automatiques, à les adapter aux besoins des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), et examiner leur conformité aux exigences de la directive. La méthode active fait l'objet d'un intérêt particulier depuis que l'annexe VI du projet de Directive « intégrée » stipule que « la méthode de référence pour la mesure du benzène est celle décrite dans la norme 14662 : 2005, parties 1, 2, 3 » en d'autres termes la méthode active.

En 2005 et 2006, l'étape de prélèvement sur tube a été définie et notamment l'adsorbant (Carbopack X), sa quantité (500 mg), le débit ( $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

L'année 2007 a été consacrée à l'évaluation des performances de la méthode de référence par pompage sur tube, à la fois en atmosphère simulée et réelle, et sur la détermination de l'incertitude liée à l'étape de prélèvement.

En 2008, les travaux du LCSQA se sont inscrits dans la continuité des années précédentes en poursuivant les études sur le prélèvement actif sur tubes Perkin Elmer remplis de Carbopack X. Ainsi, un exercice d'intercomparaison a été organisé, en appui aux AASQA qui réalisent des mesures de benzène en air ambiant dans le cadre de l'application de la Directive Européenne et travaillent pour ce faire avec des laboratoires d'analyse internes ou externes. Cet exercice a donc porté sur l'analyse du benzène pompé sur des cartouches Perkin Elmer remplies de Carbopack X. Cette campagne s'est déroulée en trois étapes : une première organisée entre les différents membres du LCSQA pour vérifier la faisabilité de l'exercice, une seconde mettant en jeu l'ensemble de laboratoires réalisant actuellement des analyses. Dans ces deux premières parties, des tubes conditionnés, puis dopés par voie gazeuse à partir d'un matériau de référence gazeux préparé par le LNE et ont été analysés par les participants. Enfin, une troisième étape a consisté à réaliser une intercomparaison à partir d'échantillons prélevés sur le terrain. Cette dernière a été totalement gérée par l'INERIS.

La première partie a permis de mettre en évidence la concordance des masses de benzène analysées par les trois laboratoires participants, LNE, EMD et INERIS avec les masses de benzène théoriques.

La deuxième partie, élargie à un plus grand nombre de laboratoire a ainsi pu être réalisée. Six laboratoires parmi les huit participants ont mesuré des masses de benzène analysées non significativement différentes des masses théoriquement déposées par le LNE.

Les résultats de la troisième partie de cet exercice présentent les mêmes conclusions.

La globalité des tests statistiques employés pour traiter les données ont mis en évidence un laboratoire « isolé » présentant des valeurs aberrantes et en ont identifié deux présentant des résultats appelant un signal d'action ou d'avertissement

De manière générale, les résultats donnés par chaque laboratoire, en tenant compte du laboratoire dit « isolé », se caractérisent par une forte dispersion, supérieure à la valeur de l'incertitude de 25 % imposée par la norme pour la mesure du benzène.

Pour atteindre cet objectif les laboratoires pour lesquels des résultats douteux ont été identifiés devraient en rechercher la cause. Il est à ce propos intéressant de noter que les ces laboratoires ne semblent pas travailler dans des conditions de thermodesorption adaptées à l'analyse du benzène adsorbé sur Carbopack X telles que conseillées par la norme 14662-1 et le guide de recommandations rédigé par le LCSQA (Guide de recommandation, LCSQA 2007<sup>1</sup>).

---

<sup>1</sup> <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

## 1. Objectif

Dans le cadre de l'application de la Directive-fille européenne, les AASQA sont tenues de surveiller les concentrations en benzène en air ambiant. La mesure de référence a été définie comme « prélèvement par pompage suivi d'une analyse par chromatographie ».. C'est pourquoi depuis plusieurs années, des travaux ont été menés par le LCSQA pour mettre au point une technique de mesure active du benzène. Ainsi, l'étape de prélèvement sur tube a été définie et notamment l'adsorbant, le Carbopack X, sa quantité, 500 mg, le débit, 10 mL min<sup>-1</sup>, pendant une semaine.

Après évaluation des performances de cette méthode, à la fois en atmosphère simulée et réelle, et détermination de l'incertitude liée à l'étape de prélèvement, il a été décidé pour 2008, à la demande des AASQA, d'organiser un exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse du benzène prélevé sur cartouches Perkin Elmer remplies de 500 mg de Carbopack X. Cette campagne s'est déroulée en trois étapes : une première organisée entre les différents membres du LCSQA pour vérifier la faisabilité de l'exercice, une seconde mettant en jeu l'ensemble de laboratoires réalisant actuellement des analyses et portant sur l'analyse de tubes dopés par le LNE. Enfin, une troisième étape a consisté à réaliser une intercomparaison à partir d'échantillons prélevés sur le terrain. Cette dernière a été totalement gérée par l'INERIS.

## 2. Organisation générale de l'essai d'intercomparaison

### 2.1 Organisation de l'essai

Cet exercice s'est déroulé en plusieurs étapes :

**Janvier – février 2008** : Une méthode de chargement du benzène sur des cartouches a été développée par le LNE (cf. Rapport LCSQA "Surveillance du benzène – Développement de cartouches de référence (rapport 1/4)" de Novembre 2008).

**Avril** : Un document a été envoyé aux AASQA pour décrire le contexte et le déroulement de l'essai d'intercomparaison et les inviter à y participer ou à faire participer leur laboratoire prestataire.

**Mai 2008 - Etape 1 – Etude préliminaire** : une étude préliminaire pour évaluer la faisabilité de l'exercice d'intercomparaison a été réalisée en interne entre les trois membres du LCSQA (EMD, INERIS et LNE) avec des cartouches de référence dopées en benzène par le LNE. Cette étape ayant conclu à de bons résultats, comparables sur l'ensemble des trois laboratoires, est décrite dans le rapport LCSQA "Surveillance du benzène – Développement de cartouches de référence (rapport 1/4)" de Novembre 2008).

**Juin 2008- Etape 2 – Cartouches de référence**: un exercice d'intercomparaison avec des cartouches de référence dopées en benzène par le LNE a été organisé entre les membres du LCSQA, des AASQA et des laboratoires prestataires des AASQA.

**Septembre 2008 - Etape 3 – Cartouches d'atmosphère réelle**: de l'air ambiant a été directement prélevé sur des cartouches sur site et ces cartouches ont été analysées par les mêmes intervenants que ceux cités au point précédent.

### 2.2 Laboratoires participants

Huit laboratoires se sont inscrits à cet essai d'intercomparaison. La liste en est donnée en annexe 1 de ce rapport. Pour préserver l'anonymat de chacun des laboratoires, un code

confidentiel leur a été attribué et a été conservé pour les étapes 2 et 3. Aucune procédure d'analyse ne leur a été fournie pour l'analyse des cartouches de référence ou prélevées en atmosphère réelle. Seul le sens de désorption a été imposé : sens inverse au sens de prélèvement. Rappelons néanmoins que la surveillance du benzène réalisée dans le cadre de la Directive Européenne se doit de suivre la norme 14662-1 de novembre 2005 pour le mesurage de la concentration en benzène par prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

La procédure analytique suivie (les matériels utilisés, l'étalonnage effectué et le mode opératoire suivi pour l'analyse) ainsi que la procédure d'estimation de l'incertitude sur la masse de benzène analysée (présentée en annexe 3) a été demandée à chacun des laboratoires participants.

Tous les laboratoires ont fourni leurs résultats avec une incertitude élargie ( $k=2$ ).

### **3. Etape 2 - Réalisation d'un exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de cartouches de référence de Carbopack X**

#### **3.1 Organisation**

La démarche adoptée pour cet exercice a été la suivante :

- ✓ 48 cartouches de référence ont été chargées avec un matériau de référence gazeux fabriqué par gravimétrie au LNE,
- ✓ 6 cartouches de référence et une cartouche notée « blanc » ont été envoyées à chacun des laboratoires participants,
- ✓ 5 des 6 cartouches de référence ainsi que le « blanc » ont été analysés par chaque laboratoire participant,
- ✓ La cartouche de référence restante a été renvoyée au LNE pour analyse, afin d'estimer l'influence liée au transport,
- ✓ Les résultats obtenus par les laboratoires participants ont été comparés à la masse théorique déposée.

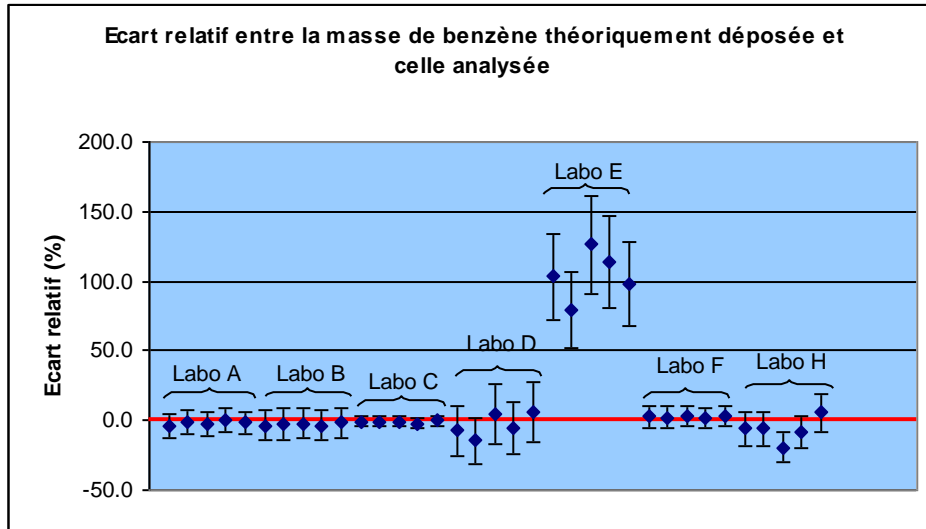
#### **3.2 Résultats obtenus**

##### **3.2.1 Comparaison des résultats obtenus par les différents laboratoires**

Le laboratoire G a informé le LNE d'une erreur de manipulation. Les cartouches de référence n'ont en effet pas été désorbées dans le sens indiqué par le LNE, c'est à dire dans le sens contraire du chargement effectué par le LNE. Le laboratoire G avait effectué des essais auparavant sur le sens de désorption et avait montré que le fait de désorber le benzène dans le même sens que le chargement impliquait des écarts non négligeables sur les résultats de mesure et par conséquent, l'obtention de résultats erronés pour le benzène.

Le LNE ne pouvant pas charger de nouvelles cartouches de référence, le laboratoire G a décidé de ne rendre aucun résultat pour cette comparaison.

Les résultats obtenus par les laboratoires participants (excepté par le laboratoire G comme expliqué ci-dessus) lors cet exercice d'intercomparaison sont présentés sur la Figure 1. Ce graphique représente les écarts relatifs calculés entre les masses de benzène théoriquement déposées par le LNE et celles analysées par les différents laboratoires participants. Les barres d'erreurs correspondent aux incertitudes élargies calculées par chacun des laboratoires.

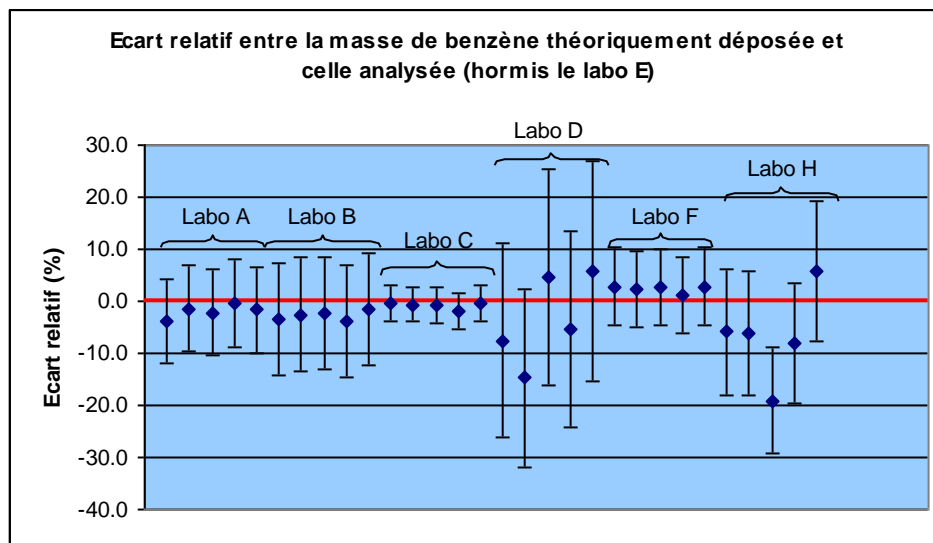


**Figure 1 :** Ecart relatif entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée par les différents laboratoires (excepté par le laboratoire G) lors de l'exercice d'intercomparaison

Les résultats obtenus par les participants sont particulièrement satisfaisants (entre +6 et -19 %) si l'on exclut les écarts relatifs très importants du laboratoire E (100 %).

**La méthode d'étalonnage peu appropriée (étalonnage interne dans les échantillons), ainsi que la faible température de désorption utilisée (280°C) peuvent expliquer la dispersion et l'importance des écarts constatés entre la masse théoriquement déposée et celle analysée par le laboratoire E.** De plus, un problème de dilution des étalons a été indiqué par ce laboratoire, permettant ainsi d'expliquer les résultats aberrants obtenus.

Afin de mieux visualiser les résultats de cette intercomparaison, les résultats ont également été traités sans tenir compte des résultats du laboratoire E (cf. Figure 2).



**Figure 2 :** Ecart relatif entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée par les différents laboratoires (hormis les laboratoires E et G) lors de l'exercice d'intercomparaison

Au vu des barres d'incertitudes, les masses analysées par les différents laboratoires et celles déposées par le LNE sur chacune des cartouches de référence peuvent être considérées comme non significativement différentes.

Seul le laboratoire H présente une valeur aberrante, ne se recoupant pas avec les valeurs du LNE. Le laboratoire n'a pas fourni d'explication sur ce résultat.

De plus, un des résultats obtenus par le laboratoire D ( $ER_{\max} = 15\%$ ) apparaît relativement dispersé (forte incertitude de mesure).

Ces deux résultats pourraient s'expliquer par :

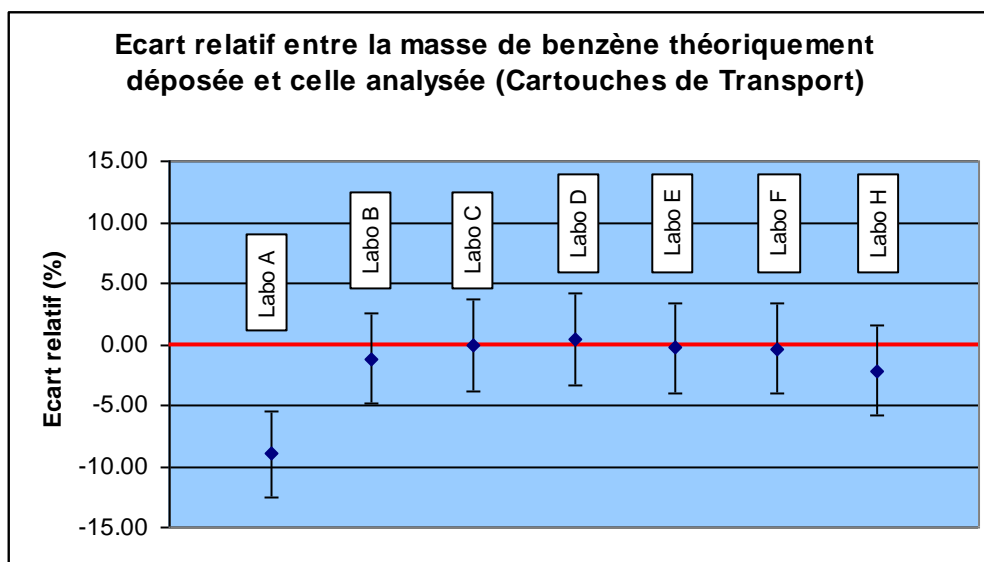
- ✓ la méthode de thermodésorption employée par les laboratoires : la température de désorption utilisée par le laboratoire D est en effet trop faible, 275 °C au lieu des 400°C recommandés par la norme 14662-1 de novembre 2005 et le temps de désorption un peu trop faible de 10 minutes par rapport à des temps de 15 à 25 minutes choisis par les autres laboratoires.
- ✓ la méthode de détection utilisée par ces laboratoires : en effet, ils ont tous deux utilisés un système de spectrométrie de masse, pour la quantification du benzène.

### 3.2.2 Influence du transport

Chaque laboratoire a reçu lors de l'exercice d'intercomparaison une cartouche de référence à renvoyer au LNE sans être analysée, permettant ainsi une estimation de l'influence du transport sur la masse de benzène de la cartouche de référence.

Lors de la réception au LNE, les cartouches de référence ont été emballées dans du papier d'aluminium et placées à 4°C au réfrigérateur, afin d'éviter toute contamination ou désorption du benzène. Dès la réception de toutes les cartouches de référence de « transport », soit environ 7 semaines après leur dopage, l'analyse a été mise en œuvre.

La Figure 3 présente les écarts relatifs entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée par le LNE pour les cartouches de référence de « transport » après leur retour au LNE.



**Figure 3:** Ecart relatif entre la masse de benzène théoriquement déposée et celle analysée par le LNE, pour les cartouches de référence de transport lors de l'exercice d'intercomparaison

Les écarts relatifs calculés pour ces cartouches de référence sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés pour les cartouches de référence n'ayant pas subi de transport.

Au vu des barres d'incertitudes, il n'y a pas d'influence significative du transport sur la masse de benzène piégée sur les cartouches de référence de Carbopack X fermées hermétiquement, excepté pour la cartouche de référence de « transport » correspondant au laboratoire A, alors que les résultats des analyses obtenues par ce laboratoire étaient statistiquement identiques à la masse théoriquement déposée sur les cartouches de référence par le LNE. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce problème :

- ✓ Conditions de stockage non maîtrisées
- ✓ Problème lors du chargement
- ✓ Cartouche mal conditionnée
- ✓ Problème de contamination lors du transport retour
- ✓ ...

### 3.3 Conclusions

Cet exercice d'intercomparaison a permis aux différents laboratoires participants d'évaluer leur savoir faire pour l'analyse sur benzène prélevé sur cartouches Perkin Elmer remplies de Carbopack X.

Les laboratoires A, B, C, D, F et H ont fourni des masses de benzène analysées non significativement différentes des masses théoriquement déposées par le LNE.

Seul le laboratoire E a fourni des résultats aberrants pouvant s'expliquer par un problème de dilution de leurs étalons ainsi que par des conditions de désorption peu adaptées à l'analyse du benzène ainsi retenu sur du Carbopack X.

Par ailleurs, un laboratoire, le laboratoire G n'a pas rendu de résultats, invoquant un mauvais sens de désorption des cartouches de référence.

Les incertitudes sur les masses analysées par les laboratoires participants sont comprises entre 3 et 20%.

La directive européenne indique que l'incertitude élargie sur les mesures de benzène prélevé sur des cartouches ne doit pas dépasser la valeur de 25% sur la valeur limite de 5 µg/m<sup>3</sup> cette incertitude comprenant l'analyse et le prélèvement.

Par conséquent, des incertitudes d'analyse élevées (de l'ordre de 15 à 20% comme celles fournies respectivement par les laboratoires participants E et D) ne permettront pas de respecter cette valeur réglementaire d'incertitude de 25% à la valeur limite de 5 µg/m<sup>3</sup>.

## 4. Etape 3 - Exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse de cartouches de Carbopack X échantillonnées en air ambiant

### 4.1 Organisation

Une intercomparaison sur site réel a été organisée avec les mêmes participants que précédemment

**Les cartouches adsorbantes ont été préparées par l'INERIS. Leurs caractéristiques sont les suivantes :**

- Composé chargé sur la cartouche : air ambiant
- Masse de benzène : environ 200 à 300 ng
- Nature de l'adsorbant : Carbopack X
- Masse de l'adsorbant : 450 mg

La masse de benzène adsorbée sur la cartouche correspond à des prélèvements réalisés sur 7 jours à un débit de 10 ml.min<sup>-1</sup>.

Avant prélèvement, les cartouches sont nettoyées (chauffées sous flux d'Hélium à 400 °C pendant 24 heures) et vérifiées par thermodésorption suivie d'une analyse en GC-FID.



Les prélèvements ont été réalisés sur le site trafic d'Auteuil d'AIRPARIF à l'aide de préleveurs fabriqués par la société TERA environnement constitués d'un régulateur de débit massique et d'une pompe en série. Quatre préleveurs munis de deux voies de prélèvement simultanée ont été mis en œuvre.

**Afin de s'assurer de l'homogénéité du prélèvement sur l'ensemble des préleveurs** (reproductibilité, influence de la distance entre les points de prélèvement...), ces derniers ont été testés en chambre d'exposition puis sur le terrain (site d'Auteuil – AIRPARIF).

Ainsi, la démarche adoptée pour cette dernière partie de l'exercice d'intercomparaison a été la suivante :

- L'homogénéité de prélèvement des quatre préleveurs a été validée sur la chambre d'exposition de l'INERIS, prélevant sur cartouches de Carbopack X pendant une semaine à un débit de  $10 \text{ ml.min}^{-1}$  dans une atmosphère contrôlée à  $20 \text{ °C}$ ,  $50 \%$  d'humidité relative,  $1 \text{ m.s}^{-1}$  de vitesse de vent et  $7 \mu\text{g.m}^{-3}$  en benzène. La concentration en benzène dans la chambre est suivie en permanence par un chromatographe en phase gazeuse fonctionnant en mode « on-line » branché en continu sur la chambre d'exposition.
- L'homogénéité de prélèvement des mêmes préleveurs a été testée sur le site trafic d'Auteuil prélevant à nouveau sur des cartouches de Carbopack X pendant 7 jours à  $10 \text{ ml.min}^{-1}$ .
- Trois prélèvements successifs d'une semaine ont été réalisés avec les mêmes préleveurs fournissant ainsi trois cartouches par laboratoire, chargées avec des atmosphères différentes.
- Trois cartouches ont été envoyées à chaque laboratoire pour analyse selon leur propre mode opératoire.
- Les résultats obtenus par chaque laboratoire ont été comparés sur la base de tests statistiques.

Comme précédemment, aucune méthode analytique n'a été fournie aux participants et seul le sens de désorption, inverse au sens de prélèvement, leur a été imposé. La méthode analytique ainsi que la détermination de l'incertitude sur la masse de benzène analysée ont été présentées en annexe 2 pour chaque laboratoire.

## **4.2 Validation de la méthode de prélèvement**

### **4.2.1 Tests en chambre d'exposition**

Les quatre préleveurs ont été testés sur la chambre d'exposition pendant une semaine. Huit cartouches remplies de Carbopack X ont ainsi été chargées d'une atmosphère présentant une concentration en benzène de  $7 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Ainsi que le stipule le guide de recommandation LCSQA sur la mesure du benzène<sup>2</sup>, le débit doit être mesuré avant et après le prélèvement pour s'assurer de sa stabilité. Ces mesures sont répétées dix fois à l'aide d'un débitmètre à bulle Gillibrator. Sa dérive ne doit en effet pas excéder  $5 \%$  ainsi que le recommandent les exigences de la norme NF EN 14662-3 pour la mesure du benzène par pompage sur cartouche.

---

<sup>2</sup> <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

**Tableau 1** : Dérive du débit de prélèvement pour chaque voie de chaque préleveur au cours de la semaine de validation en chambre d'exposition

	TERA 1		TERA 2		TERA 3		TERA 4	
	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B
Dérive	0,01%	-2,12%	0,31%	-0,96%	0,20%	-1,13%	-0,34%	-1,97%

La dérive du débit entre le début et la fin de la semaine de prélèvement en chambre d'exposition n'excède pas 5 % pour l'ensemble des préleveurs. Elle est ainsi conforme aux exigences de la norme NF EN 14662-3.

Les résultats d'analyse des huit cartouches sur lesquelles des prélèvements d'air ambiant ont été effectués sont présentés dans le tableau ci-dessous.

**Tableau 2** : Concentration en benzène prélevée par chaque voie de chaque préleveur au cours de la semaine de validation en chambre d'exposition

Voie	TERA 1		TERA 2		TERA 3		TERA 4		Moyenne ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ecart-type relatif (%)	Reproductibilité (%)
	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B			
Numéro de la cartouche	078961	078964	078906	078983	078967	A1663 3	041344	041348			
Concentration en benzène ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	7,5	7,0	6,3	7,6	7,4	7,1	7,4	7,3	7,2	5,6	11,2

Les résultats donnés par chaque voie de chaque préleveur sont comparables. L'écart-type relatif présente une dispersion de 5,6 % entre les concentrations prélevées par chaque voie de chaque préleveur, ce qui est jugé acceptable. De plus, la reproductibilité, correspondant à deux fois l'écart-type est du même ordre de grandeur que la valeur d'incertitude sur la mesure du benzène, d'une dizaine de pourcents, tenant compte de l'étape de prélèvement et d'analyse, telle qu'elle a été déterminée par les études LCSQA 2007<sup>3</sup>.

#### 4.2.2 Tests sur le terrain

Après les essais en chambre d'exposition, les préleveurs ont été testés en conditions réelles, sur le même site que celui destiné au prélèvement des cartouches pour les participants à l'exercice d'intercomparaison.

<sup>3</sup> <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

**Tableau 3** : Dérive du débit de prélèvement pour chaque voie de chaque préleveur au cours de la semaine de validation sur le terrain

	TERA 1		TERA 2		TERA 3		TERA 4	
	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B
Dérive	1,11%	2,60%	5,84%	-0,90%	0,21%	-1,33%	-0,80%	0,78%

Les dérives de débits sont toujours conformes aux exigences de la norme si l'on excepte la valeur légèrement supérieure à 6 % de la voie A du préleveur TERA 2. La concentration en benzène donnée par le prélèvement sur cette voie n'en reste pas moins similaire à celle donnée par les autres voies de prélèvement ainsi que le montrent les résultats d'analyse des cartouches donnés au Tableau 4.

L'écart-type relatif sur l'ensemble des concentrations données par chaque préleveur sera considéré, pour l'exploitation des résultats des participants, comme la valeur correspondant à l'incertitude inhérente au système de prélèvement lui-même. Elle est donc à comparer à l'écart-type des résultats donnés par chaque participant.

**Tableau 4** : Concentration en benzène prélevée par chaque voie de chaque préleveur au cours de la semaine de validation sur le terrain

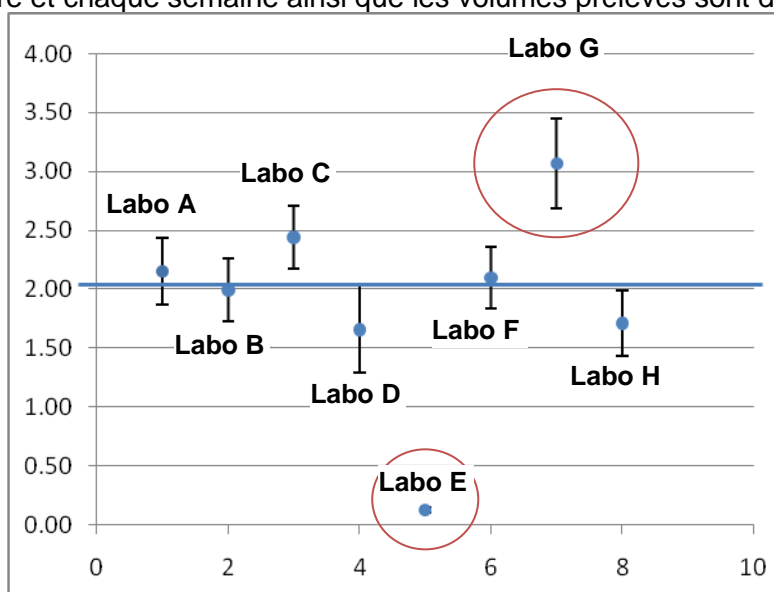
Voie	TERA 1		TERA 2		TERA 3		TERA 4		Moyenne ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Ecart-type relatif (%)	Reproductibilité (%)
	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B	Voie A	Voie B			
Numéro de la cartouche	78961	78964	78906	78983	78967	A16633	41344	41348			
Concentration en benzène ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	1,66	2,04	1,99	1,93	1,76	1,91	2,18	1,95	<b>1,93</b>	<b>8,26%</b>	<b>16,52%</b>

## 4.3 Résultats de l'Intercomparaison « terrain » et traitement des données

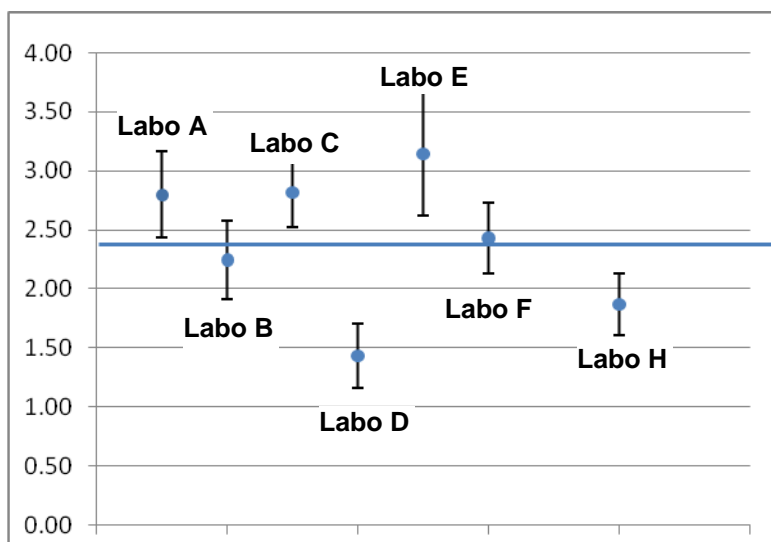
### 4.3.1 Résultats

Les masses de benzène mesurées par chaque laboratoire ainsi que le volume prélevé par chaque préleveur sont présentées en annexe 4. La concentration en benzène mesurée pour chaque participant en est déduite. L'incertitude associée à la masse correspond à la valeur d'incertitude fournie par les laboratoires participant liée à l'analyse du benzène. L'incertitude associée au volume est prise égale à 10 %, en accord avec le calcul d'incertitude mené en 2007 dans le cadre des travaux du LCSQA.

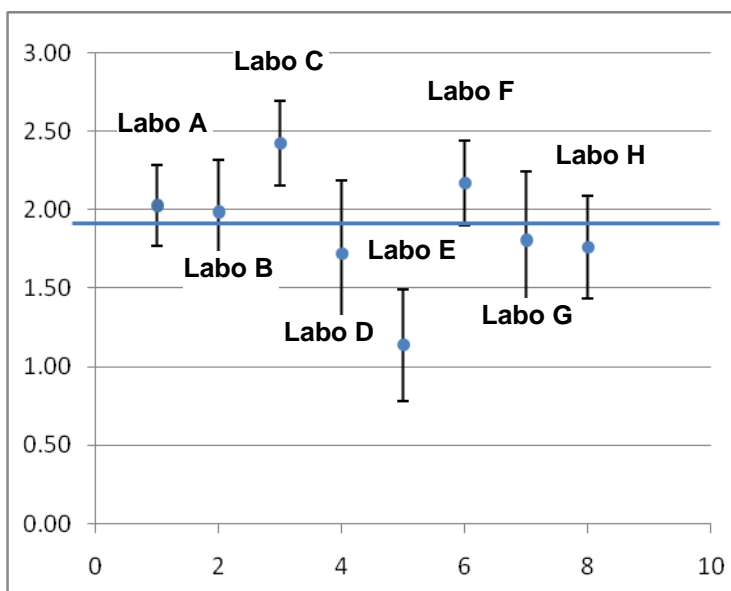
Sur les trois figures, Figure 4, Figure 5 et Figure 6 sont présentées les concentrations mesurées par chaque laboratoire, comparées à la médiane. Ces représentations graphiques permettent à première vue d'identifier certains laboratoires présentant des valeurs « isolées » comme les laboratoires E et G, Figure 4. Les masses de benzène mesurées par chaque laboratoire et chaque semaine ainsi que les volumes prélevés sont donnés en A finir.



**Figure 4 :** Concentration en benzène mesurée par chaque laboratoire assortie de son incertitude et comparée à la médiane des concentrations sur l'ensemble des participants (trait bleu) pour la semaine 1. Encerclés de rouge, les laboratoires qui semblent « isolés ».



**Figure 5 :** Concentration en benzène mesurée par chaque laboratoire assortie de son incertitude et comparée à la médiane des concentrations sur l'ensemble des participants (trait bleu) pour la semaine 2.



**Figure 6 :** Concentration en benzène mesurée par chaque laboratoire assortie de son incertitude et comparée à la médiane des concentrations sur l'ensemble des participants (trait bleu) pour la semaine 3.

La maîtrise des débits de prélèvement de chaque voie étant essentielle pour la mise en œuvre de cet exercice d'intercomparaison, les données de débits mesurés avant et après prélèvement ainsi que la dérive, pour chaque voie et chaque semaine, sont fournies en annexe 4. Une seule voie a présenté des dérives supérieures aux 5 % exigés par la norme. Comme pour les essais préliminaires (paragraphe 4.2.2), il s'agit de la voie A du TERA 2. Les tubes prélevés sur cette voie n'ont pas été distribués aux laboratoires participants mais ont été conservés par l'INERIS.

Par ailleurs, si l'on excepte la voie A du TERA 2, il est intéressant de noter que, dans la mesure où tous les débits ne sont pas exactement égaux à  $10 \text{ ml min}^{-1}$ , les masses prélevées sur les tubes ne sont pas identiques pour l'ensemble des laboratoires. Les volumes prélevés varient en effet, sur les trois semaines de 100 à 170 L. Ces volumes

correspondent à des masses qui n'en rentent pas moins analysables par les laboratoires, restant dans leur domaine de linéarité.  
Pour confirmer et interpréter au mieux ces résultats, il est nécessaire de mener des tests statistiques.

#### **4.3.2 Traitement des données et limites des essais réalisés sur le terrain**

Une étape d'intercomparaison sur le terrain permet de rendre compte de la qualité d'analyse d'échantillons « réels » en présence de composés interférents, d'humidité et de température variables...

Cependant, dans la mesure où ce type d'essai ne sont pas basés sur la comparaison à une valeur de référence sur laquelle se baser pour évaluer les performances des laboratoires participants tant du point de vue de la justesse que de la fidélité des résultats fournis, il est nécessaire, pour en exploiter les résultats; de se doter d'une valeur de référence ou valeur assignée. Pour ce faire, il a été utilisé des normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5 pour lesquelles la valeur assignée correspond à la moyenne robuste notée «  $X^*$  » des résultats fournis par l'ensemble des participants. Le détail du calcul de cette moyenne, déterminée selon « l'algorithme A » spécifié au paragraphe 6-2 de la norme NF ISO 5725-5 ou dans l'annexe C de la norme NF ISO 13528, est présenté dans la suite du présent rapport (cf. paragraphe 4.3.6).

#### **4.3.3 Principe des traitements statistiques réalisés pour ces essais**

De manière générale, des tests de détection de valeurs aberrantes tels que les tests de Cochran, de Grubbs ou droite de Henry, sont utilisés afin d'identifier les données qui doivent être exclues des calculs de variance de reproductibilité et de répétabilité. L'exploitation des résultats des intercomparaisons menées dans le cadre du LCSQA a été jusqu'à présent basée sur ces tests.

L'analyse robuste, basée sur le calcul des variances à partir de la totalité des données, permet de traiter l'ensemble des résultats sans en exclure aucun. En effet, ce sont les itérations de la méthode de calcul qui vont donner un moindre poids aux résultats extrêmes dans le calcul de la valeur de référence. Les valeurs jugées aberrantes par les tests ne sont donc pas écartées au préalable.

**Il a ainsi été décidé de faire évoluer les outils statistiques de traitement des données d'intercomparaison et de mener, en parallèle des tests de cohérence et de détection de valeurs aberrantes et des tests d'analyse robuste des données.**

Ainsi, les tests de cohérence (statistique h et k de Mandel) et le test de Dixon pour la recherche de valeur aberrantes, seront en premier lieu menés. Notons qu'il n'est pas possible, dans le cadre de cet essai d'intercomparaison, de mener les tests habituels tels que le test de Cochran ou du Z score dans la mesure où nous ne disposons pas de valeur de reproductibilité (un seul tube analysé par chaque laboratoire et par semaine).

#### **4.3.4 Tests de cohérence**

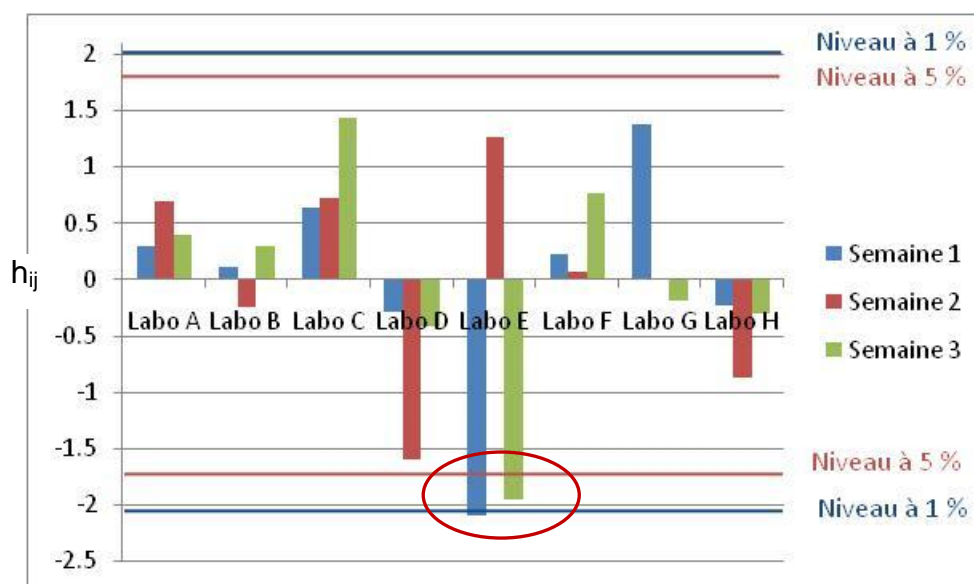
Les techniques graphiques de cohérence correspondent aux statistiques h et k de Mandel décrites au paragraphe 7.3.1 de la norme NF ISO 5725-2. La statistique k permet de tester la répétabilité des laboratoires : cependant, comme chaque laboratoire n'a réalisé qu'une analyse par niveau de concentration, seule la statistique h sera étudiée ici.

La statistique de cohérence interlaboratoire h est calculée pour chaque laboratoire i et chaque niveau de concentration j correspondant à chaque semaine j.

Le détail des calculs est présenté en annexe 5. Les valeurs de  $h_{ij}$  sont reportées pour chaque laboratoire et chaque semaine sur un graphique. Des lignes correspondant à l'indicateur pour la statistique  $h$  de Mandel aux niveaux de signification 1 et 5 % sont tracées comme point de repère et de guide pour l'interprétation des données telles que :

- Si la statistique du test est inférieure à la valeur critique à 5 %, le résultat est considéré comme correct.
- Si la statistique du test est comprise entre les valeurs critiques à 5 et 1 %, le résultat est considéré comme douteux et devrait être isolé.
- Si la statistique du test est supérieure à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme aberrant et devrait être exclu.

Le graphique ci-dessous présente les résultats du test de cohérence  $h$  comparés aux valeurs critiques à 1 et 5 %.



**Figure 7** : Représentation graphique du test de cohérence interlaboratoire  $h$  pour chaque laboratoire et chaque semaine

Notons que le laboratoire G ne dispose pas de données pour la semaine 2, la cartouche s'étant vidée de son adsorbant avant l'analyse.

Un laboratoire, le laboratoire E, se détache des autres. En effet, la valeur obtenue pour le niveau de concentration 1 soit la **semaine 1** est supérieure à la valeur critique à 1 %, le résultat est considéré comme **aberrant par le test**. De plus, la valeur obtenue pour le niveau de concentration 3 soit la **semaine 3**, est comprise entre les valeurs critiques à 5 et 1 %, **le résultat est considéré comme douteux**.

#### 4.3.5 Recherche des valeurs aberrantes : test de Dixon

Le test de Dixon est un test statistique que l'on applique à l'ensemble des laboratoires pour étudier la variabilité interlaboratoire. Comme pour le test précédent, la valeur statistique est comparée aux valeurs critiques à 5 et 1 %.

Le principe et le détail du calcul du test sont présentés en annexe 6.

**Tableau 5** : Donnée classée par ordre croissant pour la semaine 1. La valeur en gras correspond aux résultats considérés comme douteux

Semaine 1	$x_i$
<b>Labo E</b>	<b>0,12</b>
Labo D	1,66
Labo H	1,71
Labo B	1,99
Labo F	2,10
Labo A	2,15
Labo C	2,44
<b>Labo G</b>	<b>3,07</b>
Moyenne	1,91

La fonction discriminante à appliquer est la fonction  $r_1$  lorsque la valeur douteuse correspond au plus petit résultat, soit :

$$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} = 0,52$$

Cette valeur est à comparer à 0,47 correspondant à  $r_{1-\alpha}$  avec  $\alpha = 0,05$  (probabilité de 95%) pour  $n = 8$ .

$r_1$  étant supérieur à 0,47,  $x_1$  peut être considérée comme **valeur aberrante** au seuil de risque 0,05.

Ce test confirme le test précédent qui avait bien identifié le résultat du laboratoire E pour la 1<sup>ère</sup> semaine comme résultat à écarter.

Ce test est également appliqué à la valeur du laboratoire G. On détermine ainsi

$$r_1 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1} = 0,44. \quad r_1 \text{ étant inférieur à } 0,47, \text{ la valeur ne peut être considérée comme}$$

aberrante.

Le même test appliqué aux résultats des deux autres semaines 2 et 3 et notamment aux résultats donnés par le laboratoire E, montre qu'aucune valeur ne peut être considérée comme aberrante. Le détail des calculs est présenté en annexe 6.

**Ainsi, le test de Dixon détecte une seule valeur aberrante sur l'ensemble de l'exercice d'intercomparaison correspondant à la mesure du laboratoire E pour la semaine 1.**

#### 4.3.6 Détermination de la valeur assignée, de son incertitude associée et de l'écart-type pour les essais d'aptitude

##### Détermination de la valeur assignée

La valeur assignée pour chaque niveau de concentration c'est-à-dire pour chaque semaine, faisant l'objet de l'exercice de comparaison interlaboratoire est déterminée, conformément aux procédures des normes NF ISO 13528 et NF ISO 5725-5, en appliquant la méthode robuste de l'analyse des données.



Ne disposant pas de valeur de référence pour les concentrations en benzène mesurées, la valeur assignée sera prise égale à la moyenne robuste des résultats donnés par chaque laboratoire.

Même si des valeurs aberrantes ont été détectées par les tests menés précédemment, elles ne doivent pas être écartées pour le calcul de la moyenne robuste. C'est dans cette conservation de la totalité des données que réside l'intérêt même de la méthode dans la mesure où les tests statistiques ne sont pas affectés par le jugement de l'analyste.

La moyenne robuste  $x_j^*$  au niveau de concentration j est calculée en appliquant l'algorithme A. Les itérations sont répétées jusqu'à ce que la convergence soit assurée c'est-à-dire jusqu'à ce que le 3<sup>ème</sup> chiffre significatif de la moyenne et de l'écart-type robuste demeure inchangé.

Pour un niveau de concentration j donné, la moyenne  $\bar{x}_{ij}$  de chaque participant p est déterminée puis ces moyennes sont classées par ordre croissant. Dans le cas présent, il n'y a pas lieu de parler de moyenne dans la mesure où un seul résultat est disponible par laboratoire et par niveau de concentration j. Le détail du calcul de la moyenne robuste  $x_j^*$  et de l'écart-type-robuste  $S_j^*$  est présenté en annexe 7.

#### **Détermination de l'écart-type pour l'évaluation de l'aptitude $\hat{\sigma}_j$**

Par définition, l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude est la mesure de la dispersion basée sur l'information disponible. Il s'agit donc de la valeur à laquelle sont comparés les biais des participants (avec, le cas échéant, ajout de l'incertitude associée à la valeur assignée à cet écart-type).

La norme NF ISO 13528 propose cinq méthodes différentes pour évaluer  $\hat{\sigma}_j$  :

- 1- Méthode par prescription par exemple déduite de la législation.
- 2- Méthode par perception c'est-à-dire par rapport à un niveau de performance à atteindre.
- 3- A partir d'un modèle d'évaluation de la reproductibilité.
- 4- A partir des valeurs de répétabilité ou de reproductibilité de méthodes connues.
- 5- A partir de données de l'intercomparaison c'est-à-dire des résultats des participants.

Les méthodes 1 et 5 ont été choisies pour traiter les données. Ainsi, pour l'application de la méthode 1, l'écart-type robuste est pris égal aux exigences de la norme de 25 % pour l'incertitude de mesure de référence du benzène dans le cadre de la directive Européenne. En ce qui concerne la méthode 5,  $\hat{\sigma}_j$  est pris égal à l'écart-type robuste ainsi qu'il a été défini précédemment.

#### **Détermination de l'incertitude-type associée à l'erreur assignée**

L'incertitude de la valeur assignée est donnée par la formule ci-dessous :

$$u_{xj^*} = \frac{1,25 \times s_j^*}{\sqrt{p}}$$

### **4.3.7 Tests statistiques de performance**

Pour chaque niveau de concentration, les paramètres décrits précédemment (paragraphe 4.3.6) sont déterminés et présentés dans le tableau ci-après :

**Tableau 6** : Détermination de la valeur type assignée, de son incertitude associée et de l'écart-type

	Semaine 1	Semaine 2	Semaine 3
Moyenne robuste $x^*$	2,008	2,392	1,907
Ecart-type robuste $s^*$	0,649	0,675	0,362
Ecart-type aptitude $\hat{\sigma}_j$	0,649	0,675	0,362
Incertitude type $u_{xj^*}$	0,287	0,298	0,160

A partir des valeurs ci-dessus, les performances de chaque laboratoire pour chaque semaine peuvent être évaluées au travers du calcul du biais du laboratoire  $D_{ij}$  (détail des calculs présenté en annexe 7).

La valeur du biais ainsi déterminée sera interprétée par comparaison de deux manières différentes :

**1-** En comparaison avec  $I_1(s^*)$  et  $I_2(s^*)$ , deux facteurs fonction de l'écart-type robuste (détail du calcul présenté en annexe 8).

Si  $D_{ij}$  est supérieur à  $I_1$  ou inférieur à  $-I_1$  le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'action ».

Si  $D_{ij}$  est supérieur à  $I_2$  ou inférieur à  $-I_2$  le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'avertissement ».

Il est intéressant de rappeler qu'une valeur de dispersion sur les concentrations en benzène mesurées, inhérente à l'emploi de différents préleveurs pour l'échantillonnage du benzène a été déterminée aux paragraphes 4.2.1 et 4.2.2. Il semble cohérent de considérer cette erreur comprise dans la valeur de l'écart-type robuste  $s_j^*$  qui représente la dispersion des résultats des laboratoires.

**2-** En comparaison toujours avec  $I_1(s^*=25\%)$  et  $I_2(s^*=25\%)$  mais en prenant comme valeur d'écart-type pour l'évaluation d'aptitude, l'incertitude de mesure du benzène imposée par la Directive Européenne de 25 %.

La comparaison des biais à la valeur d'incertitude imposée par la norme est motivée d'une part par l'ampleur de la valeur de l'écart-type robuste de 32 et 28 % (qui de ce fait conduit à une valeur de comparaison des biais peu « contraignante » pour les participants) pour les semaines 1 et 3 (la valeur pour la semaine 2 est plus faible, de 18 %) et d'autre part par la nécessité d'évaluer la capacité des laboratoires à satisfaire aux exigences de la norme 14662-1.

**Tableau 7** : Comparaison des biais calculés pour chaque laboratoire et chaque semaine avec les valeurs de I

	Biais		
	Semaine 1	Semaine 2	Semaine 3
Labo A	0.14	0.41	0.12
Labo B	-0.02	-0.15	0.08
Labo C	0.43	0.43	0.51
Labo D	-0.35	-0.96	-0.19
Labo E	-1.89	0.75	-0.77
Labo F	0.09	0.04	0.26
Labo G	1.06		-0.10
Labo H	-0.30	-0.52	-0.15
$I_1(S^*)$	2.13	2.21	1.19
$I_2(S^*)$	1.42	1.48	0.79
$I_1(S^* = 25 \%)$	0.82	0.82	0.82
$I_2(S^* = 25 \%)$	0.55	0.55	0.55

1- En comparaison avec  $I_1(s^*)$  et  $I_2(s^*)$  et, il apparaît que seul le résultat du **laboratoire E, pour la première semaine, puisque supérieur à  $I_2$ , donne lieu à un « signal d'avertissement ».**

2- En comparaison toujours avec  $I_1$  et  $I_2$  mais en prenant l'écart-type pour l'évaluation d'aptitude égal à l'incertitude de mesure du benzène imposée par la Directive Européenne de 25 %, d'autres laboratoires sont concernés par des signaux d'avertissement ou d'action. Ainsi, pour la **semaine 1**, les résultats des **laboratoires G et E** donnent lieu à un **signal d'action**.

Pour la **semaine 2**, le résultat du **laboratoire E** donne lieu à un **signal d'avertissement** alors que celui du **laboratoire D** donne lieu à un **signal d'action**.

Pour la **semaine 3**, seul le **laboratoire E** est concerné par un **signal d'avertissement**.

Ces résultats sont en accord avec les résultats du test de cohérence présentés Figure 7, au paragraphe 4.3.4.

### 4.3.8 Interprétation des résultats

Il convient, lors de ce type d'exercice, de s'interroger sur les éléments d'explication des résultats qui ressortent des traitements statistiques, afin d'identifier des pistes d'amélioration des pratiques si nécessaire. Dans le cas présent, trois laboratoires, D, E et G sont concernés. En ce qui concerne les laboratoires D et E, sortant déjà du lot au cours de l'analyse des tubes étalon, les conditions de thermodésorption et d'analyse employées peuvent expliquer les résultats obtenus :

- Laboratoire D : température de thermodésorption trop faible de 375°C au lieu de 400°C et/ou détection par spectrométrie de masse (détecteur moins stable que le FID).
- Laboratoire E : température de thermodésorption trop faible de 280°C au lieu de 400°C

Le laboratoire G quant à lui n'a pas participé à la première partie de l'exercice d'intercomparaison. il est donc difficile de déterminer les raisons des résultats obtenus au cours de la 2<sup>ème</sup> étape de l'exercice d'intercomparaison d'autant que les conditions

analytiques de thermodésorption employées par ce laboratoire sont conformes aux exigences de la norme. Cependant, le laboratoire G a informé le LCSQA, que l'étude a posteriori des chromatogrammes a révélé une contamination du tube analysé.

La présence de cette contamination interférant sur le chromatogramme avec le benzène et dont l'origine reste inconnue (le blanc du tube est correct), peut expliquer la surestimation des concentrations en benzène pour la semaine 1.

#### **4.4 Conclusion**

Cette troisième partie de l'exercice d'intercomparaison avait pour but de fournir aux laboratoires des cartouches prélevées en atmosphère réelles et leur permettre d'évaluer leur savoir faire concernant l'analyse d'échantillons de benzène prélevés en air ambiant sur des cartouches de Carbopack X conformément à la norme 14661-2.

La globalité des tests statistiques employés pour traiter les données, tests de cohérence, test de Dixon et tests de performance, mettent en évidence un laboratoire « isolé » présentant des valeurs aberrantes. Il s'agit du laboratoire E, laboratoire s'étant déjà distingué des autres au cours de la deuxième étape de cet exercice d'intercomparaison (paragraphe 3.2.1).

Le test statistique de performance identifie deux laboratoires présentant des résultats appelant un signal d'action (laboratoire D, 2<sup>ème</sup> semaine) et d'avertissement (laboratoires G - 1<sup>ère</sup> semaine). Les cinq autres laboratoires présentent des résultats corrects.

Les résultats donnés par chaque laboratoire, en tenant compte du laboratoire E, sur une même semaine, se caractérisent par une forte dispersion supérieure (30 et 28 % semaine 1 et 3) et proche (18 % semaine 2) de l'incertitude de 25 % pour la mesure du benzène imposée par la norme.

Pour atteindre l'objectif de respect du seuil d'incertitude fixé par la directive, il conviendrait que les laboratoires pour lesquels des résultats douteux ont été identifiés, en recherchant la cause. Il est à ce propos intéressant de noter que les laboratoires présentant des valeurs aberrantes, les laboratoires E et D en particulier, ne travaillent pas avec des conditions de thermodésorption conseillées par la norme NF EN 14662-3 2005 pour l'analyse du benzène adsorbé sur Carbopack X en particulier en ce qui concerne la température de désorption, de l'ordre de 300°C alors que cette norme impose une valeur supérieure à 400 °C.

## **5. Conclusion générale**

Organisé à la demande des AASQA dans le cadre de l'application de la Directive Européenne imposant la surveillance du benzène en air ambiant, ce premier essai d'intercomparaison avait pour but de permettre aux AASQA d'évaluer leur savoir-faire concernant l'analyse du benzène prélevé sur cartouches Perkin Elmer remplies de Carbopack X.

La première partie de cet exercice a permis de mettre en évidence la concordance des masses de benzène analysées par les trois laboratoires participants, LNE, EMD et INERIS avec les masses de benzène théoriques.

La deuxième partie, élargie à un plus grand nombre de laboratoire a ainsi pu être réalisée. Six laboratoires parmi les huit participants ont mesuré des masses de benzène analysées non significativement différentes des masses théoriquement déposées par le LNE.

Les résultats de la troisième partie de cet exercice présentent les mêmes conclusions.

La globalité des tests statistiques employés pour traiter les données ont mis en évidence un laboratoire « isolé » présentant des valeurs aberrantes et en ont identifié deux présentant des résultats appelant un signal d'action ou d'avertissement. Les cinq autres laboratoires présentent de bons résultats.

De manière générale, les résultats donnés sur l'ensemble des laboratoires, en tenant compte du laboratoire dit « isolé », se caractérisent par une forte dispersion, supérieure à la valeur de l'incertitude de 25 % imposée par la norme pour la mesure du benzène.

Pour atteindre cet objectif les laboratoires pour lesquels des résultats douteux ont été identifiés devraient en rechercher la cause. Il est à ce propos intéressant de noter que les ces laboratoires ne semblent pas travailler dans des conditions de thermodésorption adaptées à l'analyse du benzène adsorbé sur Carbopack X telles que conseillées par la norme 14662-1 et le guide de recommandations rédigé par le LCSQA (Guide de recommandation, LCSQA 2007).

## **6. Références bibliographiques**

Locoge, N., Badol, C., Plaisance, H., Leonardis, T., Chiappini, L., (2007), Projet de guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant, rapport LCSQA 14662-1, N. N. E. (novembre 2005). 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.  
NF EN 14662-3 (2005). Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène  
partie 3: prélèvement par pompage automatique avec analyse en phase gazeuse sur site -  
Décembre 2005.

## 7. Liste des annexes

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Liste des laboratoires participants	1
Annexe 2	Systèmes analytiques employés par les laboratoires participants	2
Annexe 3	Calculs d'incertitudes réalisés par les laboratoires participants	2
Annexe 4	Masses de benzène mesurées par laboratoire et par semaine et volume d'air prélevé	3
Annexe 5	Test de cohérence interlaboratoires $h_{ij}$	3
Annexe 6	Test de valeurs aberrantes : test de Dixon	2
Annexe 7	Détermination de la moyenne et de l'écart-type robuste	1
Annexe 8	Test statistique de performance	1
Annexe 9	Fiche LCSQA 2008	4

# ANNEXES





**ANNEXE 1**  
**Liste des laboratoires participants**

- ATMO Picardie
- Ecole des Mines de Douai (EMD)
- Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
- Laboratoire de chimie d'AIRPARIF
- Laboratoire Interrégional de Chimie (LIC) Schiltigheim
- Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE)
- TERA Environnement
- Université de Corse

## ANNEXE 2

### Systèmes analytiques employés par les laboratoires participants

**Tableau 8** : Systèmes analytiques utilisés par les laboratoires participants lors de l'exercice d'intercomparaison

Système analytique Laboratoires	Thermodésorption	Chromatographie en phase gazeuse	Détection
<b>Labo A</b>	TurboMatrix ATD 650 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
<b>Labo B</b>	TurboMatrix ATD Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
<b>Labo C</b>	TurboMatrix ATD 50 Perkin-Elmer	AutoSystem XL Perkin-Elmer	FID
<b>Labo D</b>	TurboMatrix ATD 650 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	MS
<b>Labo E</b>	TurboMatrix ATD 400 Perkin-Elmer	Clarus 500 Perkin-Elmer	FID
<b>Labo F</b>	TurboMatrix Perkin-Elmer	Thermo Trace GC 2000	FID
<b>Labo G</b>	ATD 350 Perkin-Elmer	Clarus 500	FID
<b>Labo H</b>	TurboMatrix ATD Perkin-Elmer	AutoSystem XL Perkin-Elmer	MS

**Tableau 9** : Méthode d'étalonnage des systèmes analytiques utilisés par les laboratoires participants lors de l'exercice d'intercomparaison

Etalonnage Laboratoires	Méthode d'étalonnage	Gamme utilisée
<b>Labo A</b>	Dopage de cartouches CarboPack X (450 mg) par vaporisation d'une solution liquide	43 à 860 ng (5 niveaux)
<b>Labo B</b>	Dopage de cartouches avec un mélange gazeux du commerce étalonné	(n/p)
<b>Labo C</b>	Dopage de cartouches CarboPack X (500 mg) avec un matériau de référence gazeux	415 à 622 ng (3 niveaux)
<b>Labo D</b>	Dopage de cartouches par voie liquide	220 à 660 ng (3 niveaux)
<b>Labo E</b>	Dopage par vaporisation d'une solution liquide dans l'échantillon	(n/p)
<b>Labo F</b>	Dopage de cartouches CarboPack X (500 mg) avec un mélange gazeux du commerce étalonné	49 à 687 ng
<b>Labo G</b>	Dopage de cartouches par vaporisation de solutions liquides	51 à 612 ng (5 niveaux)
<b>Labo H</b>	Dopage de cartouches avec un mélange gazeux du commerce étalonné	50 à 750 ng (4 niveaux)

**Tableau 10 :** Paramètres analytiques utilisés pour l'analyse des cartouches de référence par les laboratoires participants lors de l'exercice d'intercomparaison (n/p : non précisé)

Conditions analytiques		Labo A	Labo B	Labo C	Labo D	Labo E	Labo F	Labo G	Labo H
Désorption primaire ATD	Durée (min)	25	15	20	20	10	15	20	10
	Température cartouche (°C)	400	400	400	375	280	400	400	400
	Température piège (°C)	-30	(n/p)	-30	(n/p)	-30	10	10	10
	Flux de désorption (ml/min)	50	(n/p)	100	(n/p)	(n/p)	35	35	30
	Inlet (ml/min)	0	(n/p)	19	(n/p)	(n/p)	0	35	0
Désorption secondaire ATD	Durée (min)	(n/p)	(n/p)	20	(n/p)	5	10	20	10
	Température piège (°C)	350	(n/p)	325	(n/p)	280	350	350	350
	Gradient température (°C.s <sup>-1</sup> )	40	(n/p)	40	(n/p)	40	40	40	40
	Outlet (ml/min)	40	(n/p)	37	(n/p)	(n/p)	10	15	5
Gaz vecteur		(n/p)		(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)	He	He
Nature du piège		(n/p)		(n/p)	(n/p)	Tenax TA	Carbopack B	Carbopack B	Carbopack B
Pression en entrée de colonne (PSI) ou débit en sortie de colonne (ml/min)		2 ml/min		(n/p)	(n/p)	(n/p)	30,5 PSI	32,5 PSI	(n/p)
Température ligne de transfert (°C)		225	(n/p)	220	(n/p)	(n/p)	250	220	250
Type de colonne		(n/p)	(n/p)	VB-5 (5% Phényl) Methylpolysiloxane (60*0,25*0,25)	(n/p)	Rtx-1 (polydiméthylsiloxane) (60*0,22* 0,2)	CP-Sil 5 CB	Elite 1 – 100% diméthylsiloxane (60*0,32*5)	(n/p)
Programmation température GC		(n/p)	(n/p)	40°C (8,5 min) 20°C/min → 80°C 20°C/min → 170°C	(n/p)	(n/p)	35°C (10 min) 5°C/min → 140°C 15°C/min → 250°C (3min)	40°C(3 min) 7,5°C/min → 100°C (5 min) 5°C/min → 170°C 15°C/min → 250°C (4 min)	45°C (10 min) 5°C/min → 140°C(1min) 15°C/min → 250°C (3min)
FID	T(°C)	(n/p)	(n/p)	250	(n/p)	(n/p)	250	250	(n/p)
	Débit H <sub>2</sub> (ml/min)	(n/p)	(n/p)	45	(n/p)	(n/p)	35	45	(n/p)
	Débit Air (ml/min)	(n/p)	(n/p)	450	(n/p)	(n/p)	350	450	(n/p)

### ANNEXE 3

## Calculs d'incertitudes réalisées par les laboratoires participants

**Tableau 11:** Incertitude élargie obtenue par les laboratoires participants lors de l'exercice d'intercomparaison

Laboratoires participants	Incertitude élargie relative U (k=2) (%)
Labo A	8,5
Labo B	10,3
Labo C	3,4
Labo D	20,0
Labo E	15,4
Labo F	7,2
Labo G	12,8
Labo H	12,7

Les incertitudes élargies calculées par les différents laboratoires sont comprises entre 3 % (Laboratoire C) et 20 % (Laboratoire D) de la masse de benzène analysée.

Les contributions des sources d'incertitude à l'incertitude élargie déterminée par les laboratoires participants sont indiquées dans le Tableau 12. Certains des participants n'ont pas précisé le détail des calculs d'incertitude, rendant difficile leur interprétation.

**Tableau 12 :** Contributions des sources d'incertitude à l'incertitude élargie des différents laboratoires participants lors de l'exercice d'intercomparaison

Laboratoires participants	Contribution à l'incertitude élargie (%)				
	Linéarité	Répétabilité	Dérive analytique	Etalons	Efficacité de désorption
Labo A	12,59	8,03	0,59	<b>56,66</b>	22,13
Labo B	4,3	2,6	13,3	<b>56,1</b>	23,6
Labo C	1,36	32,79	5,46	<b>60,39</b>	(n/p)
Labo D	37	4	<b>50</b>	23,6	<1
Labo E	(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)
Labo F	28,13	3,17	14,83	1,69	<b>52,17</b>
Labo G	5,70	3,80	5,00	2,39	<b>2,52</b>
Labo H	(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)	(n/p)

## ANNEXE 4

### Masses de benzène mesurées par laboratoire et par semaine et volume d'air prélevé

**Tableau 13 :** Masses de benzène mesurées par les laboratoires sur les cartouches de CPX, volume prélevé et concentration en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  assortis de leur incertitude, pour la semaine 1.

Semaine 1						
	masse ng		volume L		concentration $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
Labo A	375	$\pm 32$	174.25	$\pm 17.43$	2.15	$\pm 0.28$
Labo B	285	$\pm 25$	142.92	$\pm 14.23$	1.99	$\pm 0.26$
Labo C	284	$\pm 12$	116.30	$\pm 11.63$	2.44	$\pm 0.27$
Labo D	186	$\pm 37$	111.92	$\pm 11.12$	1.66	$\pm 0.37$
Labo E	12	$\pm 2$	100.37	$\pm 10.01$	0.12	$\pm 0.02$
Labo F	250	$\pm 18$	119.41	$\pm 11.94$	2.10	$\pm 0.26$
Labo G	366	$\pm 47$	119.38	$\pm 11.93$	3.07	$\pm 0.50$
Labo H	211	$\pm 27$	123.26	$\pm 12.32$	1.71	$\pm 0.28$

**Tableau 14 :** Masses de benzène mesurées par les laboratoires sur les cartouches de CPX, volume prélevé et concentrations en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  assortis de leur incertitude, pour la semaine 2.

Semaine 2						
	masse ng		volume L		concentration $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	
Labo A	208	$\pm 18$	74.23	$\pm 7.42$	2.80	$\pm 0.37$
Labo B	266	$\pm 29$	118.43	$\pm 11.84$	2.25	$\pm 0.33$
Labo C	345	$\pm 12$	122.40	$\pm 12.24$	2.82	$\pm 0.30$
Labo D	234	$\pm 37$	162.77	$\pm 16.27$	1.43	$\pm 0.27$
Labo E	351	$\pm 46$	111.60	$\pm 11.16$	3.14	$\pm 0.52$
Labo F	283	$\pm 20$	116.18	$\pm 11.62$	2.43	$\pm 0.30$
Labo G						
Labo H	222	$\pm 22$	118.72	$\pm 11.87$	1.87	$\pm 0.26$

**Tableau 15** : Masses de benzène mesurées par les laboratoires sur les cartouches de CPX, volume prélevé et concentration en  $\mu\text{g.m}^{-3}$  assortis de leur incertitude, pour la semaine 3.

Semaine 3						
	masse ng		volume		concentration $\mu\text{g m}^{-3}$	
Labo A	154	$\pm 13$	75.94	$\pm 7.29$	2.03	$\pm 0.26$
Labo B	230	$\pm 31$	115.77	$\pm 11.57$	1.99	$\pm 0.33$
Labo C	284	$\pm 14$	117.30	$\pm 11.73$	2.42	$\pm 0.27$
Labo D	185	$\pm 47$	107.91	$\pm 10.79$	1.72	$\pm 0.47$
Labo E	185	$\pm 56$	162.76	$\pm 11.18$	1.14	$\pm 0.36$
Labo F	243	$\pm 18$	111.81	$\pm 11.18$	2.17	$\pm 0.27$
Labo G	213	$\pm 27$	117.86	$\pm 11.79$	1.81	$\pm 0.29$
Labo H	177	$\pm 28$	100.48	$\pm 10.04$	1.76	$\pm 0.33$

**Tableau 16 :** Débits mesurés avant et après prélèvement ainsi que la moyenne sur l'ensemble du prélèvement, dérive et volume total prélevé pour chaque voie de chaque préleveur.

	n° tube	Préleveur / voie	temps s	débit début ml/min	débit fin ml/min	dérive	débit ml/min	Volume L
semaine 1	106751	TERA 1 voie A	10080	14.2	14.2	-0.4%	14.2	142.9
	106753	TERA 1 voie B	10080	10.0	9.9	0.6%	10.0	100.4
	106718	<b>TERA 2 voie A</b>	10080	17.3	13.4	<b>22.6%</b>	17.3	174.2
	106719	TERA 2 voie B	10080	11.5	11.6	-1.3%	11.5	116.3
	106711	TERA 3 Voie A	10080	11.1	11.1	0.5%	11.1	111.9
	106716	TERA 3 Voie B	10080	12.2	12.3	-0.8%	12.2	123.3
	106755	TERA 4 Voie A	10080	11.8	11.9	-0.7%	11.8	119.4
	106756	TERA 4 Voie B	10080	11.8	11.9	-0.5%	11.8	119.4
semaine 2	78910	TERA 1 voie A	10052	16.4	16.0	2.1%	16.2	162.8
	78912	TERA 1 voie B	10052	10.1	10.0	0.3%	10.0	101.0
	78913	<b>TERA 2 voie A</b>	10056	9.6	8.9	<b>7.2%</b>	7.4	74.2
	78961	TERA 2 voie B	10056	11.7	11.4	3.2%	11.6	116.2
	78977	TERA 3 Voie A	10051	11.2	11.0	1.8%	11.1	111.6
	78978	TERA 3 Voie B	10051	12.3	12.0	2.6%	12.2	122.4
	78980	TERA 4 Voie A	10075	11.9	11.6	2.3%	11.8	118.7
	78994	TERA 4 Voie B	10075	11.8	11.7	0.9%	11.8	118.4
semaine 3	41313	TERA 1 voie A	9890	16.7	16.2	3.2%	16.5	162.8
	41312	TERA 1 voie B	9890	10.4	9.9	4.9%	10.2	100.5
	78915	TERA 2 voie A	9893	7.8	7.6	3.5%	7.7	75.9
	78992	TERA 2 voie B	9893	11.4	11.2	1.1%	11.3	111.8
	41343	TERA 3 Voie A	9888	11.1	10.7	3.5%	10.9	107.9
	41341	TERA 3 Voie B	9888	12.0	11.7	1.9%	11.9	117.3
	78973	TERA 4 Voie A	9885	12.0	11.5	4.3%	11.7	115.8
	78964	TERA 4 Voie B	9885	12.2	11.6	4.6%	11.9	117.8



## ANNEXE 5

### Test de cohérence interlaboratoires $h_{ij}$

La technique graphique de cohérence utilisée dans le présent rapport correspond à la statistique h de Mandel décrite au paragraphe 7.3.1 de la norme NF ISO 5725-2.

Elle est calculée pour chaque laboratoire i et chaque niveau de concentration j correspondant à chaque semaine j en utilisant la formule ci-après :

$$h_{ij} = \frac{\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j}{s_j}$$

où :

- $\bar{x}_{ij}$  est la concentration moyenne du laboratoire i au niveau de concentration j ;
- $\bar{x}_j$  est la moyenne arithmétique des p laboratoires au niveau de concentration j ;
- p est le nombre de participants ;
- $s_j$  est l'écart-type des laboratoires au niveau de concentration j, défini par :

$$s_j = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2}$$

Les résultats des tests de cohérence sont reportés pour les trois niveaux de concentration dans les trois tableaux ci-après.

Semaine 1					
	Labo i	xi1	$(\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2$	$\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j$	hi1
	Labo A	2,15	0,061	0,25	0,29
	Labo B	1,99	0,008	0,09	0,10
	Labo C	2,44	0,288	0,54	0,63
	Labo D	1,66	0,061	-0,25	-0,29
	Labo E	0,12	3,178	-1,78	-2,11
	Labo F	2,10	0,037	0,19	0,23
	Labo H	1,71	0,037	-0,19	-0,23
$\bar{x}_j$	<b>Moyenne</b>	<b>1,91</b>			
<b>Sj</b>	<b>Ecart type</b>	<b>0,85</b>			

Semaine 2					
	Labo i	xi2	$(\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2$	$\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j$	hi2
	Labo A	2,80	0,165	0,407	0,68
	Labo B	2,25	0,021	-0,146	-0,25
	Labo C	2,82	0,182	0,427	0,72
	Labo D	1,43	0,917	-0,957	-1,61
	Labo E	3,14	0,566	0,752	1,26
	Labo F	2,43	0,002	0,040	0,07
	Labo G	-			-
	Labo H	1,87	0,272	-0,522	-0,88
$\bar{x}_j$	<b>Moyenne</b>	<b>2,39</b>			
<b>Sj</b>	<b>Ecart type</b>	<b>0,60</b>			

Semaine 3					
	Labo i	xi3	$(\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j)^2$	$\bar{x}_{ij} - \bar{x}_j$	hi3
	Labo A	2,03	0,02	0,15	0,39
	Labo B	1,99	0,01	0,11	0,29
	Labo C	2,42	0,29	0,54	1,43
	Labo D	1,72	0,03	-0,16	-0,42
	Labo E	1,14	0,55	-0,74	-1,95
	Labo F	2,17	0,08	0,29	0,77
	Labo G	1,81	0,01	-0,07	-0,19
	Labo H	1,76	0,01	-0,12	-0,31
$\bar{x}_j$	<b>Moyenne</b>	<b>1,88</b>			
<b>Sj</b>	<b>Ecart type</b>	<b>0,38</b>			

## ANNEXE 6

### Test de valeurs aberrantes : test de Dixon

Pour chaque semaine, les données des p laboratoires (ici p = 8) sont rangées par ordre croissant. Suivant que le résultat douteux est le plus faible,  $x_1$  ou le plus fort  $x_n$  et que le nombre de mesures est supérieur à 10 ou non, la fonction discriminante est donnée par les expressions  $r_1$  ou  $r_2$  présentées dans le tableau ci-dessous.

	$X_1$ est douteux	$X_n$ est douteux
$n \leq 10$	$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$r_1 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
$n > 10$	$r_2 = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$r_2 = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

#### Résultat "douteux" en gras

Semaine 2		
<b>Labo D</b>	<b>1,43</b>	X1 valeur la plus faible
Labo H	1,87	
Labo B	2,25	
Labo F	2,43	
Labo A	2,80	
Labo C	2,82	
<b>Labo E</b>	<b>3,14</b>	x7 valeur la plus forte
Labo G		
Moyenne	2,39	

x1 et x7 sont jugées douteuses

test de x1

$n < 10$

la fonction discriminante  $r_1$  est donc  $r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$

avec  $n = 7$

$r_1$

$$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_7 - x_1}$$

0,254692079

Selon les tables,  
 $r_1 < 0,51$

$r_{1-\alpha}$  avec  $\alpha = 0.05$  (probabilité 95 %) pour  $n = 7$  0,51  
x1 n'est donc pas une valeur aberrante, il n'y a pas lieu de l'éliminer

test de x7

$$r_1 = \frac{x_7 - x_6}{x_7 - x_1}$$

$r_1$

0.190526348

Selon les tables,  
 $r_1 < 0,51$

$r_{1-\alpha}$  avec  $\alpha = 0.05$  (probabilité 95 %) pour  $n = 7$  0,51  
x7 n'est donc pas une valeur aberrante, il n'y a pas lieu de l'éliminer

Résultat "douteux" en gras

Semaine 3		
<b>Labo E</b>	<b>1.14</b>	<b>X1 valeur la plus faible</b>
Labo D	1.72	
Labo H	1.76	
Labo G	1.81	
Labo B	1.99	
Labo A	2.03	
Labo F	2.17	
<b>Labo C</b>	<b>2.42</b>	<b>x8 valeur la plus forte</b>
Moyenne	1.88	

test de x1

x1 et x8 sont jugées douteuses  
 $n < 10$

la fonction discriminante r1 est donc

$$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$$

avec  $n = 8$

$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_8 - x_1} = 0.451597591$

$r_{1-\alpha}$  avec  $\alpha = 0.05$  (probabilité 95 %)

Selon les tables,  $r_1 < 0.46$  pour  $n = 8$  0.46

**x1 n'est donc pas une valeur aberrante, il n'y a pas lieu de l'éliminer**

test de x8

$$r_1 = \frac{x_8 - x_7}{x_8 - x_2}$$

$r_1 = 0.196605054$

Selon les tables,  $r_{1-\alpha}$  avec  $\alpha = 0.05$  (probabilité 95 %) pour  $n = 8$  0.46

**x8 n'est donc pas une valeur aberrante, il n'y a pas lieu de l'éliminer**

## ANNEXE 7

### Détermination de la moyenne et de l'écart-type robuste

Le calcul de la moyenne robuste est mené de la manière suivante, en démarrant par le calcul de la valeur initiale de la moyenne robuste égale à la médiane des  $\bar{x}_{ij}$  :

On note :

$x_j^*$  la valeur de la moyenne robuste initiale

$\bar{x}_{ij}$  la moyenne de chaque participant

Ainsi, la valeur initiale de la moyenne robuste est égale :

$$x_j^* = \text{médiane } \bar{x}_{ij} = 2,05$$

On note par ailleurs :

$s_j^*$  la valeur initiale de l'écart-type robuste au niveau de concentration j

$$s_j^* = 1,483 \text{ médiane de } |\bar{x}_{ij} - x_j^*| = 0,076$$

Puis, la valeur de  $x_j^*$  est mise à jour comme suit :

$$x_{ij}^* = \begin{cases} x_j^* - \varphi & \text{si } \bar{x}_{ij} < x_j^* - \varphi \\ x_j^* + \varphi & \text{si } \bar{x}_{ij} > x_j^* + \varphi \\ x_j^* & \text{sinon} \end{cases}$$

La nouvelle valeur de la moyenne robuste est égale à :

$$x_{ij}^* = \sum_{i=1}^p \frac{x_{ij}^*}{p}$$

La nouvelle valeur de l'écart-type robuste est égale à :

$$s_j^* = 1,134 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^p (x_{ij}^* - x_j^*)^2}{p-1}}$$

## ANNEXE 8

### Test statistique de performance

Le biais d'un laboratoire i pour un niveau de concentration (semaine) j correspond à l'écart entre la valeur assignée et la concentration mesurée par le laboratoire tel que le montre l'équation ci-dessous :

$$D_{ij} = \bar{x}_{ij} - x_j^*$$

Avec :

- $D_{ij}$  le biais du laboratoire i au niveau de concentration j  
 $\bar{x}_{ij}$  la concentration moyenne mesurée par le laboratoire i au niveau de concentration j  
 $x_j^*$  la valeur assignée pour le niveau de concentration j

La valeur du biais ainsi déterminée sera interprétée par comparaison de deux manières différentes :

1- En comparaison avec  $I_1 = 3 \times \sqrt{\hat{\sigma}_j^2 + u_{xj^*}^2} = 3 \times \sqrt{(s_j^*)^2 + u_{xj^*}^2}$  et

$$I_2 = 2 \times \sqrt{\hat{\sigma}_j^2 + u_{xj^*}^2} = 2 \times \sqrt{(s_j^*)^2 + u_{xj^*}^2}$$

Si  $D_{ij}$  est supérieur à  $I_1$  ou inférieur à  $-I_1$  le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'action ».

Si  $D_{ij}$  est supérieur à  $I_2$  ou inférieur à  $-I_2$  le résultat doit être considéré comme donnant lieu à un « signal d'avertissement ».

Il est intéressant de rappeler qu'une valeur de dispersion sur les concentrations en benzène mesurées, inhérente à l'emploi de différents préleveurs pour l'échantillonnage du benzène a été déterminée aux paragraphes 4.2.1 et 4.2.2. Il semble cohérent de considérer cette erreur comprise dans la valeur de l'écart-type robuste  $s_j^*$  qui représente la dispersion des résultats des laboratoires.

2- En comparaison toujours avec  $I_1$  et  $I_2$  mais en prenant comme valeur d'écart-type pour l'évaluation d'aptitude, l'incertitude de mesure du benzène imposée par la Directive Européenne de 25 %.

## **ANNEXE 9**

### **THEME 4 : METROLOGIE DU BENZENE ET DES COV**

#### **Etude n° 16 : Surveillance du benzène**

**Responsable de l'étude : EMD**

*en collaboration avec : INERIS et LNE*

#### **Objectifs**

L'objectif de ces travaux est de mener différentes actions destinées à améliorer les techniques de mesure du benzène existantes, à les adapter aux besoins des AASQA, et à examiner leur conformité aux exigences de la directive.

- Finaliser le programme de validation de la méthode d'échantillonnage actif avec la cartouche de Carbopack X
- Evaluer l'efficacité de l'emploi d'une membrane Nafion en amont des préleveurs actifs de BTEX pour palier les difficultés analytiques
- Etudier l'influence du sens de thermodésorption des tubes d'échantillonnage actif
- Explorer et optimiser les différents paramètres analytiques de la méthode de thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse, adaptée au benzène, pour l'étude du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes
- Organiser un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse des prélèvements actifs sur cartouches de Carbopack X
- Harmoniser les pratiques en matière de surveillance du benzène en France avec la finalisation du guide en lien avec le GT stratégie
- Evaluer les performances de la méthode d'échantillonnage passif du tube Radiello (code 145) ainsi que des tubes Perkin Elmer en comparaison avec des méthodes de référence (prélèvement actif sur tubes et analyseurs automatiques) dans des conditions d'exposition pénalisantes sur un site présentant des niveaux de concentration élevés en benzène.

#### **Contexte et travaux antérieurs**

Depuis plusieurs années des travaux ont été menés dans le cadre de la surveillance du benzène aussi bien par l'EMD que par l'INERIS. Ces travaux ont porté de manière générale sur :

- Participation en 2005 au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX
- Réalisation d'un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) pour la mesure des BTEX. Les résultats ont conduit à l'établissement d'équations pour le calcul des débits d'échantillonnage qui tiennent compte des effets des facteurs environnementaux, à l'estimation de l'ensemble des paramètres de la méthode relatif au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène et



à la comparaison des mesures avec celles d'un analyseur de COV Perkin Elmer placé en parallèle sur 3 sites urbains.

- Réalisation d'études d'intercomparaison en chambre d'exposition et sur site de différents systèmes de prélèvement par tubes, actifs et passifs (tubes passifs Perkin Elmer avec Carbopack B, Tubes passifs Radiello avec carbograph 4, Tubes actifs (système NPL) avec Carbopack X, Tubes actifs (système UMEG) avec Carbopack X).
- Réalisation d'essais en laboratoire nécessaires au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène à l'aide du tube à diffusion Perkin Elmer.
- Animation du GT "Surveillance du benzène" en cours depuis 2005 avec notamment réalisation d'une enquête en vue d'établir un bilan concernant la surveillance du benzène dans les AASQA et la rédaction d'un guide concernant la mesure du benzène (en cours de finalisation).
- En 2006 et 2007, les travaux ont porté sur la mise au point et l'évaluation des performances de la méthode d'échantillonnage actif sur des tubes remplis de Carbopack X, en suivant les prescriptions de la norme 14 662-1. En premier lieu, il a été nécessaire de réaliser plusieurs essais afin d'évaluer le volume de perçage et sa reproductibilité d'un échantillonnage à l'autre. Une masse optimale d'absorbant (500 mg de Carbopack X) à introduire dans le tube a été définie de manière à permettre d'augmenter au maximum la durée de prélèvement, l'objectif étant d'obtenir une durée minimale de prélèvement de 7 jours. Différents paramètres de la partie analytique de la méthode (efficacité de désorption, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité, répétabilité analytique....) ainsi que leur incertitudes-type associée ont ensuite été évalués. D'autres paramètres plus spécifiques à l'échantillonnage (pour différents préleveurs) ont également été renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit de prélèvement. Cette détermination a été réalisée à la suite d'une étude d'intercomparaison sur le terrain (site trafic d'Auteuil, AIRPARIF) de différents systèmes de prélèvement actif. L'ensemble de ces essais a permis de calculer l'incertitude globale de la mesure du benzène à l'aide de différents préleveurs.

### **Travaux proposés pour 2008**

Les travaux 2008 prévus sont dans la continuité des travaux 2007. Ainsi les actions porteront sur :

#### **1) La méthode de référence (échantillonnage actif ou analyseur)**

Les travaux proposés pour 2008 consistent en la **poursuite des études engagées concernant la méthode d'échantillonnage actif avec la cartouche de Carbopack X.**

Les actions prévues en 2008 sont les suivantes:

- Réalisation d'une campagne de prélèvements sur 7 sites en France pour étudier la faisabilité de l'analyse des prélèvements réalisés dans différentes conditions météorologiques et examiner les problèmes que peut poser l'humidité lors de l'analyse d'échantillons réels (action EMD).
- Tests de conservation des cartouches après l'échantillonnage à deux températures (20°C et 4°C) sur trois durées de stockage 15, 30 et 90 jours (action EMD).
- Réalisation d'essais pour estimer le volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif doté d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé : ceci pourrait permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse d'échantillons réels (extinction de la flamme du FID,

manque de répétabilité des résultats) et d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours (action EMD). Selon les résultats obtenus, il pourra être intéressant de compléter cet essai réalisé sous atmosphère contrôlée par un (ou plusieurs essais) sur le terrain avec un préleveur commercial (préleveur NPL par exemple) permettant de prélever en alternance sur 2 tubes pendant une durée de 4 semaines par exemple (action INERIS)

- Etude de l'influence du sens de thermodésorption des cartouches (mise en évidence lors de la campagne de terrain de l'été 2007) au travers d'essais en laboratoire. Ces essais viseront à évaluer les conditions optimales de thermodésorption et la justesse de la teneur évaluée par échantillonnage en mode actif en particulier pour le benzène (action EMD).
- Réalisation de développements analytiques pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de BTEX prélevés sur Carbopack X, pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (TEX). En effet, lors de la campagne de mesure réalisée sur le site de la porte d'Auteuil d'AIRPARIF, les résultats se sont révélés satisfaisants dans le cas du benzène mais le sont beaucoup moins pour les autres composés aromatiques étudiés, particulièrement pour les xylènes. Des paramètres analytiques tels le temps ou le débit de désorption peuvent influencer sur les résultats obtenus. Des tests en laboratoire seront donc réalisés sur des tubes dopés par des étalons gazeux pour mimer au mieux les conditions réelles en faisant varier ces paramètres. Le but de ces tests est d'améliorer les résultats obtenus pour les TEX (action INERIS)
- Organisation d'un exercice d'intercomparaison pour tester les capacités des laboratoires à l'analyse des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X. Cette campagne se déroulera en trois étapes : une première organisée entre les différents membres du LCSQA permettra de vérifier la faisabilité de l'exercice. Une seconde mettra en jeu l'ensemble de laboratoires réalisant actuellement des analyses. Les tubes seront conditionnés, puis dopés par voie gazeuse à partir d'une bouteille étalon certifiée par le LNE (action LNE). Enfin, une troisième étape consistera à réaliser une intercomparaison à partir d'échantillons prélevés sur le terrain (action INERIS)

## **2) Les travaux du GT "benzène"**

- **Finalisation du guide de recommandations** portant à la fois sur la stratégie de mesure du benzène (en lien avec le GT stratégie) mais aussi sur les recommandations concernant les différentes techniques de mesure du benzène en ajoutant une partie sur la méthode d'échantillonnage actif (action EMD).

## **3) Mesures du benzène sur un site industriel** par , échantillonnage passif, échantillonnage actif à l'aide de tubes pompés et analyseurs automatiques.

Il est important d'évaluer le comportement sur site du tube Radiello et du tube Perkin Elmer dans les conditions nationales les plus défavorables pour leur utilisation.

Il est nécessaire de s'assurer de l'accord des résultats obtenus à l'aide d'échantillonneurs passifs comparativement à ceux de la méthode de référence. Par conséquent, il est prévu d'engager une campagne de mesure dans les conditions les plus défavorables, à savoir sur un site industriel susceptible de présenter de fortes concentrations en benzène (valeurs de concentration supérieures à  $3,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ ).

Les dispositifs de mesure suivants seront mis en place sur site : tube Radiello (code 145) avec la mise en parallèle de multiplots de tubes ( $n=6$ ), tube Perkin Elmer avec la mise en place de

multiplots de tubes (n=6), préleveur actif SYPAC TERA, préleveur actif UMEG et analyseur automatique. La campagne sera organisée par l'EMD avec le soutien logistique du réseau ESPOL. L'ensemble des tubes actifs et Radiello seront analysés à l'EMD tandis que les tubes Perkin Elmer seront analysés à l'INERIS.

Les tests sur site se dérouleront sur 8 périodes de 1 semaine (4 semaines en automne-hiver et 4 au printemps-été). Des sondes, placées sur le site, permettront d'enregistrer en continu la température, la pression, l'humidité relative et la vitesse du vent pendant les périodes d'échantillonnage. Une évaluation de l'incertitude de mesure sur site sera effectuée pour le tube Radiello sur cette base de données (action EMD).

### **Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude		Surveillance du benzène	
Personne responsable de l'étude		Nadine LOCOGE (EMD) Laura CHIAPPINI (INERIS)	
Travaux	pérennes		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA			
Heures d'ingénieur	EMD : 800	INERIS : 600	LNE : 100
Heures de technicien	EMD : 1400	INERIS : 800	LNE : 840
Document de sortie attendu	Rapport + guide de recommandations finalisé pour la mesure du benzène		
Lien avec le tableau de suivi CPT	2) La métrologie		
Lien avec un groupe de travail	GT "Surveillance du benzène"		
Matériel à acquérir pour l'étude	EMD : préleveurs actifs, capteurs météorologiques, analyseur automatique de BTEX, générateurs de gaz INERIS : Chromatographe en phase gazeuse, double détection FID et masse LNE : Petit matériel (Tubes passifs)		