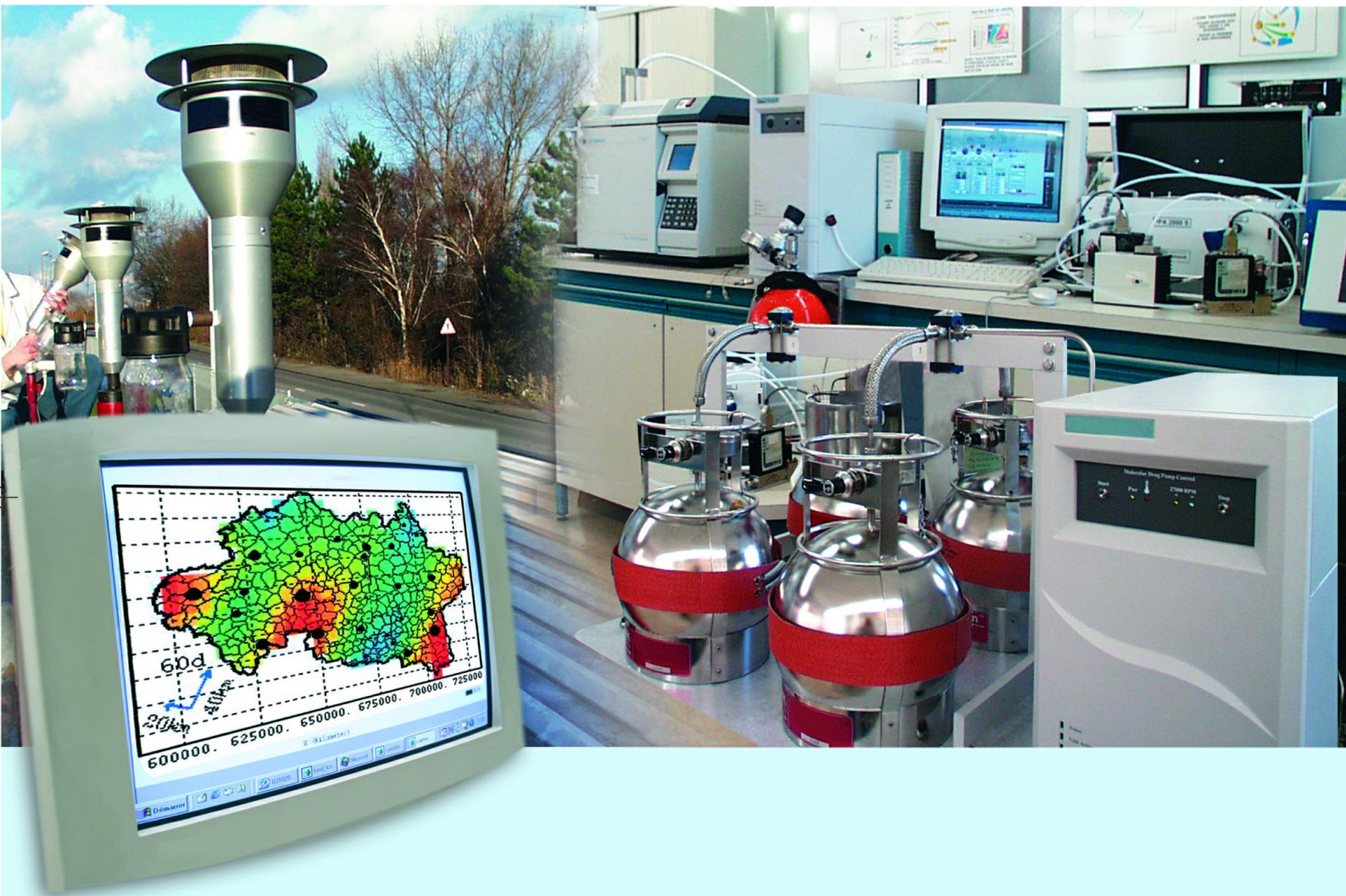




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène

**Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par deux méthodes: analyseur automatique et tube passif Perkin Elmer (Carbopack B et Carbopack X) (5/5)**

Décembre 2008

Programme 2008

Sébastien FABLE, Laura CHIAPPINI







## **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'Ecologie, de l'Energie, 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.**





## Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par deux méthodes: analyseur automatique et tube passif Perkin Elmer (Carbopack B et Carbopack X) (5/5)

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

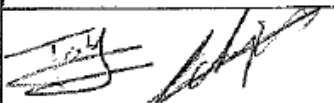
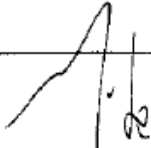
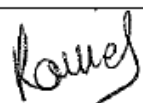
### Surveillance du Benzène

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

2008

S. FABLE, L. CHIAPPINI

Ce document comporte 10 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Sébastien FABLE Laura CHIAPPINI	Dominique GOMBERT	Martine RAMEL
Qualité	Technicien Unité CIME Ingénieur Unité CIME	Responsable Pôle CARA	Responsable LCSQA INERIS
Visa			



# SOMMAIRE

<b>1</b>	<b>Objectif.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Déroulement de l'étude .....</b>	<b>2</b>
2.1	<b>Présentation du site.....</b>	<b>2</b>
2.2	<b>Organisation de la campagne : matériel et méthode.....</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Résultats de la 1<sup>ère</sup> campagne (mai 2008) .....</b>	<b>4</b>
3.1	<b>Résultats de mesure du benzène par tubes à diffusion axiale .....</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Résultats de la 2<sup>ème</sup> campagne (novembre-décembre 2008).....</b>	<b>6</b>
4.1	<b>Station « Mairie de l'Hôpital » .....</b>	<b>6</b>
4.2	<b>Station « Puits 6 » .....</b>	<b>8</b>
<b>5</b>	<b>Conclusion.....</b>	<b>9</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 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. Compte tenu de leur simplicité d'utilisation, les tubes passifs font toujours l'objet d'études pour en tester la validité. Ainsi, en 2006 et 2007, l'incertitude de mesure sur les tubes à diffusion radiale, Radiello®, et les tubes à diffusion axiale de type Perkin Elmer®, a été déterminée par le biais d'essais en chambre d'exposition et de campagnes de terrain (des travaux complémentaires restent à mener dans le cas des tubes à diffusion axiale de type Perkin Elmer®).

En 2008, les études se sont portées sur l'évaluation des capacités du tube de prélèvement à diffusion axiale Perkin Elmer® à mesurer des concentrations élevées en benzène sur un site industriel. Ce travail a complété la campagne de mesure destinée à évaluer le comportement sur site du tube Radiello® dans des conditions les plus défavorables à son utilisation (EMD). Les tests sur site se sont déroulés sur douze périodes d'une semaine (quatre semaines en automne-hiver et huit au printemps-été). Un site a été instrumenté au cours de la campagne du mois de mai (site situé dans la ville de l'Hôpital). Un site supplémentaire, jouxtant un site industriel émettant du benzène et par conséquent marqué par des niveaux de concentration constamment élevés a été instrumenté lors de la campagne de novembre – décembre.

La campagne estivale, marquée par des concentrations faibles en benzène, parfois de l'ordre de  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ , n'a pas permis d'en atteindre les objectifs. Elle a en revanche permis d'évaluer les limites basses d'utilisation du tube à diffusion axiale Perkin Elmer® ne semblant pas être adaptés à des mesures de 7 jours à des niveaux de concentration inférieurs à  $1 \mu\text{g m}^{-3}$ .

La campagne hivernale a été marquée par des concentrations beaucoup plus élevée, en adéquation avec les attentes de l'étude.

D'une manière générale les résultats donnés par les tubes à diffusion axiale sont en accord avec les valeurs données par la méthode de référence (analyseur en continu des stations de mesure) suggérant ainsi la potentielle capacité de ces tubes à mesurer des concentrations en benzène dans des conditions extrêmes « hautes ».

# 1 Objectif

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 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. Compte tenu de leur simplicité d'utilisation, les tubes passifs font toujours l'objet d'études pour en tester la validité. Ainsi, en 2006 et 2007, l'incertitude de mesure sur les tubes à diffusion radiale, Radiello®, et les tubes à diffusion axiale de type Perkin Elmer®, a été déterminée par le biais d'essais en chambre d'exposition et de campagnes de terrain (des travaux complémentaires restent à mener dans le cas des tubes à diffusion axiale de type Perkin Elmer®).

Le but de cette étude est d'évaluer les capacités du tube de prélèvement à diffusion axiale Perkin Elmer® à mesurer des concentrations élevées en benzène, sur un site industriel. Ce travail a complété la campagne de mesure destinée à évaluer le comportement sur site du tube Radiello dans des conditions les plus défavorables à son utilisation (EMD). Les tests sur site se sont déroulés sur deux périodes, l'une estivale, l'autre hivernale, pendant quatre et huit semaines respectivement.

## 2 Déroulement de l'étude

### 2.1 Présentation du site

Les campagnes ont été menées en Moselle, dans la commune de l'Hôpital, sous influence du site industriel de Carling – Saint Avold. Ce site présente une configuration particulière, pratiquement unique en France, du fait de la présence de nombreuses industries potentiellement émettrices de benzène à proximité immédiate des habitations. Deux stations du réseau de mesure ATMO Lorraine Nord ont été instrumentées au cours de ces campagnes, toutes deux situées sur le territoire de la commune de l'Hôpital. La première, appelée « Marie de l'Hôpital », située au centre de la commune, à côté de la mairie, subit la pollution du site de Carling lorsque la station est sous les vents et les concentrations en benzène y dépassent régulièrement la concentration limite de  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . La deuxième, appelée « Puits 6 », jouxte l'un des sites industriels de cette zone et en subit ainsi constamment l'influence. Les concentrations en benzène y atteignent de ce fait des valeurs de l'ordre de 100 à  $200 \mu\text{g m}^{-3}$ .



**Figure 1** : Photographie des stations de mesure de l'AASQA ATMO LORRAINE NORD. A gauche, la station « marie de l'Hôpital », à droite, la station « Puits 6 ».

## 2.2 Organisation de la campagne : matériel et méthode

La campagne de mesure sur le site de la commune de l'Hôpital s'est déroulée en deux temps. Une première campagne a été menée au mois de mai 2008, couvrant quatre semaines de prélèvement uniquement sur la station « Marie de l'Hôpital ». La seconde, a été organisée entre les mois de novembre et décembre sur les stations de mesure, pendant huit semaines. Les prélèvements ont été réalisés à l'aide de deux types de tubes Perkin Elmer® à diffusion axiale, les uns remplis de l'adsorbant Carbopack X, les autres de l'adsorbant Carbopack B. L'emploi du Carbopack X pour le prélèvement du benzène par diffusion a été validé par le National Physical Laboratory, NPL (Martin et al. 2003) alors que le Carbopack B l'a été par l'INERIS (Zdanevitch et al. 2003). Les débits de diffusion du benzène diffèrent selon l'adsorbant et le temps d'exposition tel que le montrent les données répertoriées dans le tableau ci-dessous. En ce qui concerne le Carbopack X, le débit a été déterminé par l'étude menée au NPL alors que pour le Carbopack B, sont disponibles les débits donnés par la norme 14662-4 novembre 2005 et ceux déterminés par l'INERIS.

**Tableau 1** : Débits de prélèvement des tubes Perkin Elmer donnés dans la littérature pour des durées d'exposition de 7 et 14 jours. <sup>1</sup> La valeur du débit dans la publication de Martin et al. 2003 est donnée en  $\text{ng ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$  et est égale à 1,99.

	Carbopack X (Martin et al. 2003) $\text{mL min}^{-1}$	Carbopack B (14662-4 novembre 2005) $\text{mL min}^{-1}$	Carbopack B (Zdanevitch et al. 2003) $\text{mL min}^{-1}$
7 jours	0,6 <sup>1</sup>	0,67	0,63
14 jours	0,6 <sup>1</sup>	0,63	0,55

Sept tubes de chaque adsorbant dont un blanc ont été exposés pendant quatre fois 7 jours pour la première campagne et 8 fois 7 jours pour la seconde. Un schéma de ce type de tube est donné ci-dessous :

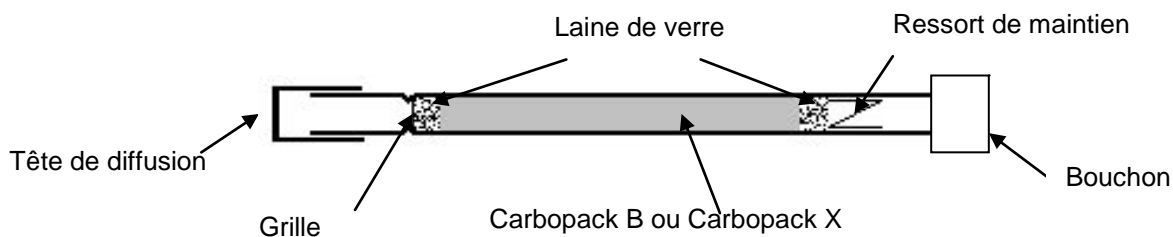


Figure 2 : Schéma d'un tube à diffusion axiale Perkin Elmer®.

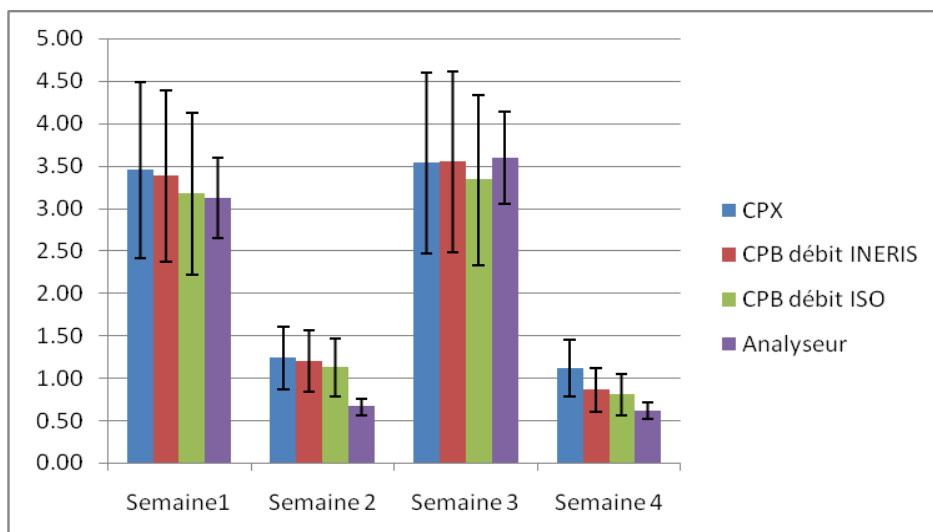
Les résultats de mesure des concentrations en benzène donnés par les tubes passifs Perkin-Elmer® ont été comparés aux résultats donnés par les analyseurs en continu d'ATMO LORRAINE NORD installés dans les stations de mesure « Maire de l'Hôpital » et « Puits 6 ». La méthode de mesure par analyseurs automatiques est en effet, au même titre que la méthode par pompage sur tube, méthode de référence pour la surveillance du benzène an air ambiant. Les analyseurs des stations d'ATMO LORRAINE NORD sont des analyseurs en continu de marque Chromatotec assurant une préconcentration suivie d'une thermodésorption et de l'analyse des BTEX après séparation chromatographique et détection FID (Détection par ionisation de Flamme). La résolution temporelle est de quinze minutes avec une durée d'échantillonnage de 12 minutes. La mise en œuvre de ce type d'appareil suit la norme NF EN 14662-3 2005. Un rapport LCSQA 2007 présente une campagne de validation des analyseurs en continu<sup>1</sup>.

### 3 Résultats de la 1<sup>ère</sup> campagne (mai 2008)

#### 3.1 Résultats de mesure du benzène par tubes à diffusion axiale

D'une manière générale, la campagne du mois de mai a été marquée par des **niveaux de benzène inhabituellement faibles, compris entre 1 et 3  $\mu\text{g m}^{-3}$**  sur l'ensemble des semaines de prélèvement.

Le graphique suivant présente la concentration moyenne en benzène sur les six tubes, les concentrations mesurées réalisées au même moment à l'aide d'un analyseur en continu installé dans la station de mesure, ainsi que les incertitudes associées (~30 % pour les tubes et 15 % pour les analyseurs en continu).



<sup>1</sup> LCSQA 2007, Nadine Locoge, Mesure du benzène 3/3 : Test d'évaluation des analyseurs automatiques de BTEX. Disponible sur le lien <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>

**Figure 3** : Concentrations moyennes en benzène mesurées sur des tubes passifs carbopack X et carbopack B. Les barres d'incertitude sont liées à la mesure sur des tubes sur tubes Perkin Elmer, estimée à 30%, et celles liées à la mesure faite par les analyseurs en continu, estimée à 15%

Dans le tableau suivant sont présentés les résultats détaillés avec en particulier l'écart type relatif (reproductibilité) et mesure/blanc.

**Tableau 2 : Concentrations moyennes en benzène ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) mesurées pour chaque type d'adsorbant et chaque semaine de prélèvement, comparées aux valeurs données par l'analyseur en continu de la station.**

	Concentration (station $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Tube	Moyenne ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Ecart-type relatif %	Ecart / station %	Mesure / Blanc
Semaine 1	3.13	CPX	3.45	8.02	9.90	9
		CPB INERIS	3.38	3.76	7.80	14
		CPB Norme	3.18	3.76	1.65	14
Semaine 2	0.66	CPX	1.23	6.33	60.19	3
		CPB INERIS	1.20	6.97	57.60	6
		CPB Norme	1.13	6.97	51.91	6
Semaine 3	3.60	CPX	3.53	5.90	-1.85	18
		CPB INERIS	3.55	3.80	-1.44	5
		CPB Norme	3.34	3.80	-7.60	5
Semaine 4	0.62	CPX	1.12	6.74	14.48	8
		CPB INERIS	0.86	10.21	8.18	4
		CPB Norme	0.81	10.21	6.67	4

Les résultats observés pour les deux types d'adsorbant (CPX et CPB) sont comparables. Par ailleurs, les semaines 1 et 3 d'une part et 2 et 4 d'autre part, présentent des résultats similaires.

Les semaines 1 et 3 se caractérisent par une dispersion et un écart faibles par rapport aux concentrations mesurées par l'analyseur en continu en comparaison aux semaines 2 et 4. Ces deux dernières ont été en effet marquées par des concentrations en benzène particulièrement peu élevées. Les masses en benzène prélevées sur les tubes, correspondant à 3 ng environ (pour un prélèvement à  $0.6 \text{ mL min}^{-1}$  pendant 7 jours dans une atmosphère à  $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$  en benzène) étaient par conséquent du niveau des limites de quantification de la méthode analytique (de l'ordre de 5 ng).

De plus, l'arrêt de l'analyseur en continu à la fin de la semaine 2 peut expliquer les écarts particulièrement importants (de l'ordre de 50 à 60 %) dans la mesure où des données sont manquantes pour calculer une moyenne comparable à la valeur mesurée par les tubes.

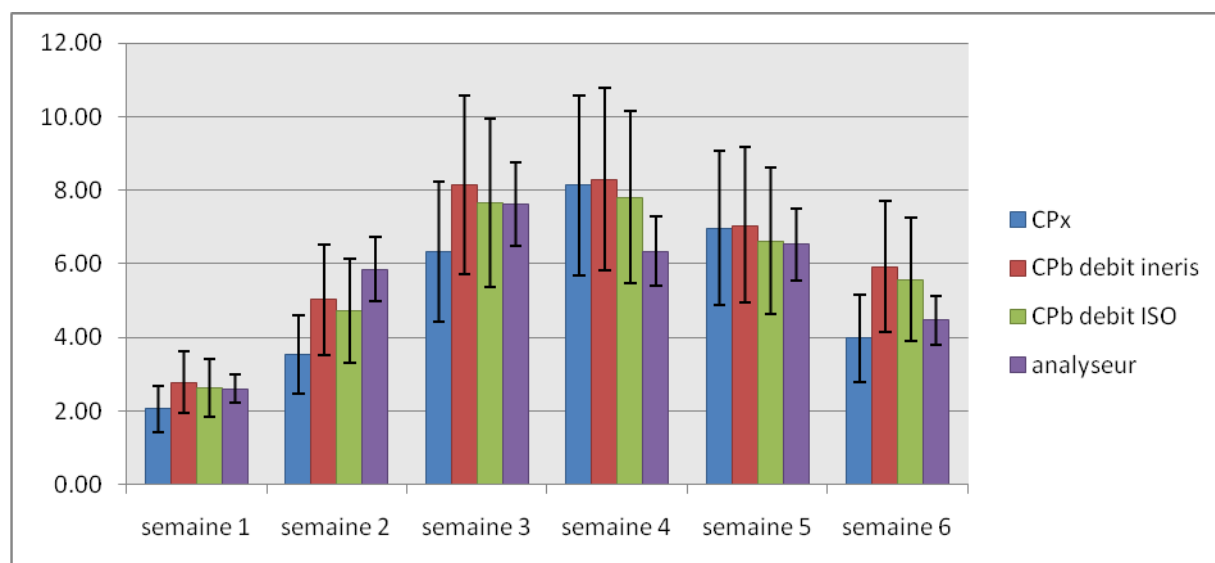
Cette première campagne, même si elle n'a pas présenté des conditions de concentration élevée a montré les limites basses d'utilisation des tubes à diffusion axiale Perkin Elmer® qui

ne semblent pas adaptés à des mesure de benzène à des niveaux de concentration inférieurs à  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  pendant 7 jours.

## 4 Résultats de la 2<sup>ème</sup> campagne (novembre-décembre 2008)

### 4.1 Station « Mairie de l'Hôpital »

Six tubes et un blanc ont été exposés pendant 6 semaines par période d'une semaine. Sur le graphique suivant sont présentés uniquement la concentration moyenne sur les six tubes, les concentrations mesurées réalisées au même moment à l'aide de l'analyseur en continu installé dans la station de mesure, ainsi que les incertitudes associées (~30 % pour les tubes et 15 % pour les analyseurs en continu).



**Figure 2 :** Concentrations moyennes en benzène mesurées sur des tubes passifs carbopack X et carbopack B. Les barres d'incertitude sont liées à la mesure sur des tubes Perkin Elmer, estimée à 30%, et celles liées à la mesure faite par les analyseurs en continu, estimée à 15%.

D'une manière générale, les résultats fournis par les tubes et l'analyseur en continu sont en adéquation compte tenu de leurs incertitudes associées.

Les résultats des tubes CPx de la semaine 2 présentent des écarts importants, de 50 %, par rapport l'analyseur en continu.

La valeur du blanc élevée (rapport mesure/blanc = 1 ainsi que le montre le Tableau 3) mesurée pour ces tubes lors de cette semaine peuvent expliquer ces écarts. Compte tenu de ces niveaux de blanc, les résultats de la semaine 2 pour la mesure sur CPX sont invalidés.

Dans le tableau suivant sont présentés les résultats détaillés avec en particulier l'écart type relatif (reproductibilité) et mesure/blanc.

**Tableau 3 : Concentrations moyennes en benzène ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) mesurées pour chaque type d'adsorbant et chaque semaine de prélèvement, comparées aux valeurs données par l'analyseur en continu de la station de mesure.**

	Concentration (station $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Tube	Moyenne ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Ecart-type relatif %	Ecart / mesure en continu %	Mesure / Blanc
Semaine 1	2.6	CPX	2.05	13.82	-23.7	4
		CPB	2.78	18.71	6.6	4
		INERIS	2.61	18.71	0.5	4
		Norme				
Semaine 2	5.85	CPX	3.54	13.39	-49.3	1
		CPB	5.02	11.26	-15.2	52
		INERIS	4.72	11.26	-21.4	52
		Norme				
Semaine 3	7.62	CPX	6.33	7.55	-18.6	9
		CPB	8.15	13.77	6.7	8
		INERIS	7.66	13.77	0.5	8
		Norme				
Semaine 4	6.34	CPX	8.14	3.01	24.9	5
		CPB	8.30	1.24	26.8	10
		INERIS	7.81	1.24	20.7	10
		Norme				
Semaine 5	6.53	CPX	6.98	2.73	6.6	10
		CPB	7.05	3.35	7.6	22
		INERIS	6.63	3.35	1.5	22
		Norme				
Semaine 6	4.47	CPX	3.97	11.20	-11.7	8
		CPB	5.92	1.99	28.0	3
		INERIS	5.57	1.99	21.9	3
		Norme				

Les résultats de mesure du benzène observés sur les semaines 1,2 et 3 d'une part et sur les semaines 4,5 et 6 d'autre part diffèrent au point de vue de la reproductibilité. Ces écart-types élevés pourraient s'expliquer par un problème au niveau de la régulation de débit de désorption lors de l'analyse des tubes.

En ce qui concerne les semaines 4, 5 et 6, les résultats sont similaires pour les deux adsorbants, CPX et CPB.

Les écarts observés entre les tubes et l'analyseur en continu sont différents selon les semaines, satisfaisant pour la semaine 5 (~6 %), plus élevés pour les semaines 4 et 6 (entre 20 et 30 %). Les ratios mesure/blanc beaucoup plus importants pour la semaine 5 pourraient

expliquer cette différence. Il est ici important de noter que conformément à ce qui est préconisé dans le guide de recommandation pour la mesure du benzène<sup>2</sup>, les valeurs des blancs n'ont pas été retranchées.

#### 4.2 Station « Puits 6 »

Pour rappel, six tubes et un blanc ont été exposés sur le site de la station Puits 6 se distinguant de l'autre, « Mairie de l'Hôpital », par des niveaux de concentrations plus élevés de et particulièrement fluctuants.

L'analyseur en continu installé dans cette station est tombé en panne lors des deux premières semaines de campagne, c'est pourquoi les résultats ne sont présentés qu'à partir de la semaine 3.

Cependant, lors des semaines 5, 6 et 7 suivantes, l'analyseur n'a pas fonctionné tous les jours. En raison des variations de concentration importantes sur ce site, il n'a pas été possible d'évaluer la moyenne à partir des données partielles disponibles et par conséquent d'avoir une concentration de référence pour une comparaison pertinente avec les mesures sur tube passif.

**Tableau 4 : Concentrations moyennes en benzène ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) mesurées pour chaque type d'adsorbant et chaque semaine de prélèvement, comparées aux valeurs données par l'analyseur en continu de la station.**

	Concentration analyseur station ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Tube	Moyenne ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Ecart-type relatif %	Ecart / mesure en continu %	Mesure / Blanc
Semaine 3	31.18	CPX	31.58	32.14	1.3	11
		CPB				41
		INERIS CPB	36.26	7.94	15.1	41
		Norme	34.10	7.94	8.9	
Semaine 4	32.06	CPX	36.63	18.68	13.3	46
		CPB				56
		INERIS CPB	31.56	8.99	-1.6	56
		Norme	29.67	8.99	-7.7	
Semaine 5		CPX	81.25	12.63		9
		CPB				10
		INERIS CPB	66.58	13.81		10
		Norme	62.61	13.81		
Semaine 6		CPX	13.18	24.25		46
		CPB				
		INERIS CPB	13.79	11.53		
		Norme	12.96	11.53		
Semaine 7		CPX	7.31	19.89		7
		CPB				19
		INERIS CPB	7.60	16.31		19
		Norme	7.14	16.31		

<sup>2</sup> LCSQA 2007, Nadine Locoge, Hervé Plaisance, Laura Chiappini, Projet de guide de recommandation pour la mesure du benzène en air ambiant. Disponible sur le lien <http://www.lcsqa.org/thematique/metrologie/mesure-du-benzene>



D'une manière générale les concentrations en benzène mesurées par les deux types de tubes (CPb et CPx) sont similaires. De plus, les résultats donnés par les tubes et l'analyseur en continu, pour les deux premières semaines, sont comparables suggérant que les tubes à diffusion axiale Perkin Elmer® pourraient être adaptés à la mesure de concentrations en benzène fortes et variables.

Notons cependant que la reproductibilité de mesure sur l'ensemble des six tubes est correcte pour les tubes remplis de CPB (de l'ordre de 10 %) alors qu'elle est beaucoup plus élevée pour les tubes remplis d'adsorbant CPX. Il est à ce propos intéressant de rappeler que si l'adsorbant CPX a été validé pour la mesure du benzène en air ambiant par pompage sur tubes (travaux LCSQA 2007<sup>3</sup>), mais qu'il n'avait jamais été testé jusqu'à présent dans de telles conditions de concentration (entre 10 et 80 µg m<sup>-3</sup>).

## 5 Conclusion

Cette campagne de mesure menée conjointement avec l'EMD et ATMO LORRAINE NORD avait pour objectif d'évaluer les capacités du tube de prélèvement passifs à diffusion axiale Perkin Elmer® à mesurer des concentrations élevées et variables en benzène, sur un site industriel.

La campagne estivale, marquée par des concentrations particulièrement faibles, a permis d'évaluer les conditions d'utilisation limites basses de ce type de tubes qui ne semblent pas adaptés à des mesures de benzène, sur 7 jours, dans des atmosphères présentant des concentrations inférieures à 1 µg m<sup>-3</sup>. Un minimum de 5 ng de benzène prélevé sur le tube, sur l'ensemble de la période d'exposition est en effet nécessaire pour ne pas aller en deçà des limites de quantification de la méthode analytique.

La campagne hivernale a en revanche permis d'exposer les tubes à des conditions de concentration extrêmes hautes. Les résultats de cette campagne suggèrent que les tubes Perkin Elmer® pourraient être adaptés à la mesure de concentrations en benzène fortes et variables.

Même si les deux types adsorbants testés présentent de manière générale des résultats comparables, les performances du CPX semblent moins bonnes en particulier en ce qui concerne la reproductibilité.

Les essais en conditions dites extrêmes pour compléter le calcul d'incertitude, prévus pour 2009, permettront d'approfondir ces observations.

## 6 Références bibliographiques

14662-4, N. N. E. (novembre 2005). 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.

Martin, N. A., D. J. Marlow, M. H. Henderson, B. Goody, A., and P. G. Quincey 2003.

"Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers." Atmos. Environ. 37, 871-879.

NF EN 14662-3 2005. "NF EN 14662-3 (Décembre 2005) : Qualité de l'air ambiant - Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène - Partie 3 : prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site."

---

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

Zdanevitch, I., A. Frezier and N. François 2003. "Mesure des BTEX par tubes passifs: étude sur site et mesures en chambre d'exposition " Rapport LCSQA convention 115/2003  
[http://www.lcsqa.org/system/files/Etude10\\_cr859-v2.pdf](http://www.lcsqa.org/system/files/Etude10_cr859-v2.pdf),

# **ANNEXES**



## ANNEXE 1

### 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 multiplets de tubes (n=6), tube Perkin Elmer avec la mise en place de multiplets 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)		