



**MESURE DES BTEX PAR TUBES  
PASSIFS : étude sur site et mesures  
en chambre d'exposition**

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de  
l'Air

Convention 115/2003

*I. ZDANEVITCH*

*Unité Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques*

**DECEMBRE 2003**



# MESURE DES BTEX PAR TUBES PASSIFS : étude sur site et mesures en chambre d'exposition

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de  
l'Air

Convention 115/2003  
financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des  
Risques (DPPR)

**DECEMBRE 2003**

**I. ZDANEVITCH – A. FREZIER – N. FRANCOIS**

Ce document comporte 44 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Isabelle ZDANEVITCH	Rémi PERRET	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieur de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUME .....</b>	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCTION .....</b>	<b>4</b>
<b>3. NORMES ET PROCÉDURES UTILISABLES DANS LE DOMAINE DES COV A L’AIR AMBIANT .....</b>	<b>4</b>
3.1 Normes et méthodes disponibles.....	4
3.2 Méthodes s’appliquant à des COV autres que les BTEX :.....	10
<b>4. INTERCOMPARAISON SUR SITE DE TUBES PASSIFS RADIAUX ET AXIAUX (AVEC L’EMD) .....</b>	<b>12</b>
4.1 Description des dispositifs utilisés ; jeux de données .....	13
4.2 Benzène .....	14
4.3 Toluène.....	18
4.4 Ethyl-benzène.....	21
4.5 m+p-Xylènes .....	23
4.6 o-Xylène .....	24
4.7 Différences des mesures sur tubes avec les analyseurs.....	26
4.8 Comparaison des expositions de 7 jours et des expositions de 14 jours .....	30
4.9 Gestion des blancs de tubes.....	31
<b>5. CARACTÉRISTIQUES DE LA CHAMBRE D’EXPOSITION DE L’INERIS</b>	<b>32</b>
<b>6. SYNTHÈSE DES ESSAIS RÉALISÉS EN CHAMBRE SUR DES TUBES BTX .....</b>	<b>35</b>
6.1 Mesures sur les tubes axiaux.....	35
6.2 Mesures sur les tubes radiaux.....	39
6.3 Comparaison tubes axiaux – tubes radiaux .....	40
<b>7. CONCLUSION .....</b>	<b>43</b>
<b>8. REFERENCES .....</b>	<b>44</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>44</b>

## 1. RESUME

---

La présente étude comporte deux volets principaux, très liés aux travaux du Groupe de Travail « Tubes à diffusion » de la Fédération Atmo, et concerne uniquement la mesure des BTEX à l'air ambiant, avec un prélèvement par diffusion et la récupération des composés piégés par thermodésorption :

- La poursuite de l'étude comparative du comportement des tubes pour le prélèvement des BTEX, qu'ils soient radiaux (type Radiello) ou axiaux (type « Perkin Elmer »). Ce travail est conduit en collaboration entre l'Ecole des Mines de Douai, qui met en œuvre les tubes Radiello, et l'INERIS, qui utilise des tubes axiaux.
- Des essais en chambre d'exposition visant à mieux déterminer les paramètres de fonctionnement des différents types de tubes accessibles pour les BTX. A l'INERIS, pour l'instant, tous les essais ont été conduits dans des conditions standard d'exposition, mais sur les deux types de tubes (Radiello et type Perkin Elmer) en parallèle.

Par ailleurs, vu l'abondance des textes normatifs et procédures diverses publiées ou en cours de publication pour la mesure des COV dans l'air ambiant, il nous est apparu nécessaire de faire une synthèse des textes les plus pertinents.

En ce qui concerne les essais en chambre d'exposition, le débit de prélèvement des tubes Radiello, très important et assez stable sur les 7 premiers jours, connaît une chute importante ; cette chute a été constatée à l'INERIS comme à l'EMD. Les travaux menés à l'EMD devraient permettre de corriger cette chute.

Les tubes axiaux, de type RPE (fabrication INERIS) ou simples tubes Perkin Elmer, ont des débits de prélèvement beaucoup plus faibles, mais qui restent stables sur des durées de 14 jours. Rien ne s'oppose en principe à l'utilisation de tels tubes sur des périodes d'un mois, mais ce point demanderait à être vérifié en chambre d'exposition.

Les campagnes de mesure de BTEX sur le terrain, menées en collaboration avec l'EMD, ont également montré que les tubes axiaux RPE conviennent très bien à des mesures de benzène autour de la valeur limite de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pendant des expositions de 14 jours. Pour les concentrations les plus faibles, l'incertitude de mesure devient importante et conduit à des surestimations de la concentration en benzène. Pour tous les autres composés, à toutes les concentrations rencontrées, les valeurs mesurées sont en général très voisines de celles données par les analyseurs en continu qui équipent les sites où nous avons travaillé. De plus, nous avons une très bonne corrélation des mesures données par les tubes axiaux entre les périodes de 7 jours et celles de 14 jours.

Ainsi, avec les tubes Radiello et les tubes axiaux, on dispose de méthodes complémentaires pour l'établissement de la valeur moyenne annuelle du benzène, en conformité avec le Directive-fille, dans tous les cas de figure rencontrés en France à l'air ambiant. Au vu du nombre d'essais réalisés depuis plusieurs années, ces méthodes commencent à être bien connues et validées en laboratoire comme sur le terrain. Cela permettra en 2004 de faire un bilan complet de leurs performances en regard des normes européennes, et du texte-guide sur l'équivalence de méthodes alternatives par rapport à une méthode de référence. Ce bilan sera effectué en commun avec l'EMD.

Il est à noter que les deux types de tubes sont traités de la même façon, sur les mêmes chaînes analytiques : thermodésorption sur ATD et analyse par GC/FID.

## 2. INTRODUCTION

---

La présente étude comporte deux volets principaux, très liés aux travaux du Groupe de Travail « Tubes à diffusion » de la Fédération Atmo, et concerne uniquement la mesure des BTEX à l'air ambiant, avec un prélèvement par diffusion et la récupération des composés piégés par thermodésorption :

- La poursuite de l'étude comparative du comportement des tubes pour le prélèvement des BTEX, qu'ils soient radiaux (type Radiello) ou axiaux (type « Perkin Elmer »). Ce travail est conduit en collaboration entre l'Ecole des Mines de Douai, qui met en œuvre les tubes Radiello, et l'INERIS, qui utilise des tubes axiaux.
- Des essais en chambre d'exposition visant à mieux déterminer les paramètres de fonctionnement des différents types de tubes accessibles pour les BTX. A l'INERIS, pour l'instant, tous les essais ont été conduits dans des conditions standard d'exposition, mais sur les deux types de tubes (Radiello et type Perkin Elmer) en parallèle.

Par ailleurs, vu l'abondance des textes normatifs et procédures diverses publiées ou en cours de publication pour la mesure des COV dans l'air ambiant, il nous est apparu nécessaire de faire une synthèse des textes les plus pertinents. Ce point a fait l'objet d'une présentation par l'INERIS lors de la journée technique LCSQA de juin 2003, sur la mesure des COV. Les principaux textes cités sont repris ici, et les principaux éléments que l'on peut trouver dans chacun d'eux sont décrits, en insistant davantage sur les méthodes passives (BTEX et COV divers). L'utilisation de tubes actifs, en particulier pour la mesure de COV précurseurs de l'ozone de 3 à 10 atomes de carbone, toujours avec thermodésorption, est traitée dans un autre rapport LCSQA-INERIS, à paraître<sup>1</sup>.

## 3. NORMES ET PROCEDURES UTILISABLES DANS LE DOMAINE DES COV A L'AIR AMBIANT

---

Cette partie, complétée en 2004, fera l'objet d'une diffusion sous la forme d'un document spécifique.

### 3.1 NORMES ET METHODES DISPONIBLES

Il existe différents niveaux de documents : les normes, publiées ou en projet, les procédures (type procédures EPA), et les guides ou rapports européens publiés par le JRC d'Ispra. Ces différents textes sont soit initiés au niveau européen, soit international (ISO)

---

<sup>1</sup> I. ZDANEVITCH – D. GUILLARD : « Utilisation du Turbomatrix/GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes - Précurseurs d'ozone – partie 3 » Rapport LCSQA-INERIS, décembre 2003

ou spécifiquement américains (les procédures EPA). Selon ce niveau, les normes n'ont pas le même degré d'applicabilité :

- *Les normes européennes* sont statutairement reprises par l'AFNOR. Lorsqu'elles sont citées dans un texte réglementaire (Directive européenne, arrêté ministériel...) elles sont d'application obligatoire.
- *Les normes ISO* sont traduites, et publiées au niveau européen et français mais leur application n'est pas obligatoire.
- *Les procédures EPA* ne présentent aucun caractère d'obligation en Europe mais sont une mine de renseignements, car ces procédures ont fait l'objet de validation aux Etats-Unis.
- *Certains textes européens* sont publiés sous forme de guide ou de rapport, et ne sont donc pas obligatoires, ils apportent cependant souvent une aide précieuse car ils viennent compléter l'arsenal de normes, sur des points précis non couverts par les normes.

**Récapitulation des principaux textes disponibles :**

Niveau	Objet	Nombre de textes	Etat
Normes européennes	Benzène	Pr NF EN 14662- parties 1 à 5 5 textes	Enquête terminée ; examen des commentaires en janvier 2004
Normes européennes	Tubes à diffusion (tous polluants : COV, NO <sub>2</sub> , Ozone...)	EN 13528 : 4 textes	3 publiés, un en cours
Normes ISO	Mesure des COV (air ambiant, intérieur et lieux de travail) par tubes d'adsorbants	NF EN ISO 16017 –1 et –2 : 2 textes	publiés
Projet à envoyer au CEN pour examen	Prélèvement des COV par canisters	1 texte (procédure de nettoyage et prélèvements)	Projet issu du projet européen AMOHA ; pas de suite pour l'instant
Procédures US EPA : 3 textes pour la mesure des COV, selon le type de prélèvement	Prélèvement et mesure des COV, canisters et tubes pompés	3 textes : TO 14A, TO 15, TO 17	publiées
Workshop spécifique au JRC en mars 2003	Précurseurs d'ozone	1 texte	Sera publié comme rapport européen (janvier 2004 en principe)
: GT « équivalence des méthodes » coordonné par le JRC	Méthodes équivalentes « air ambiant »	1 texte couvrant 3 domaines	devrait être publié prochainement comme guide européen

*Tableau 1 : récapitulation des textes utiles pour la mesure des COV*

**1) Normes européennes benzène**

Pr NF EN 14662- parties 1 à 5: l'analyse se fait dans tous les cas par chromatographie en phase gazeuse. Les 5 parties décrivent différents modes de prélèvement et de récupération des composés :

- Partie 1 : tubes actifs - thermodésorption
- Partie 2 : tubes actifs - désorption par solvant
- Partie 3 : analyseurs en continu
- Partie 4 : tubes passifs - thermodésorption
- Partie 5 : tubes passifs - désorption par solvant

Ces 5 textes ont été mis en enquête en 2003. L'enquête est terminée, et l'examen des commentaires aura lieu en janvier 2004 lors d'une réunion du GT 13. Aucun vote négatif ne s'est exprimé contre ces textes, seul un organisme (le SNV) s'est abstenu. En revanche, on totalise 137 pages de commentaires, rédactionnels et techniques, sur les 5 textes.

## 2) Normes européennes « tubes à diffusion »

EN 13528 (version française)

- Partie 1 : exigences et méthodes d'essais : prescriptions générales
- Partie 2 : exigences et méthodes d'essais
- Partie 3 : guide (sélection, utilisation, maintenance)
- Partie 4 : guide pour l'air intérieur

Les parties 1 et 2 ont été publiées en mars 2003, la partie 3 est en cours de publication. La partie 4 n'est pas encore finalisée. Cet ensemble de normes couvre tous les types de tubes passifs susceptibles d'être utilisés, donc aussi bien les tubes NO<sub>2</sub>, ozone, que ammoniac ou COV...

Ces normes sont, contrairement aux normes ISO 16017 sur les prélèvements de COV par adsorbants, différenciées des normes européennes qui s'appliquent à l'air des lieux de travail, car elles répondent à des Directives différentes, et à des objectifs d'incertitude différents.

**La partie EN 13528-1 est très générale** et ne concerne que les définitions et les bases de travail.

**La partie EN 13528-2 décrit les méthodes d'essai** : en laboratoire en chambre d'exposition, et sur site. C'est dans ce texte que sont décrites les performances que doivent remplir les chambres d'exposition (voir le chapitre 5).

Pour les essais en chambre d'exposition, il est admis qu'une atmosphère de référence ne peut être réalisée en-dessous de 5 °C et pour plus de 80 % HR. Les caractéristiques des chambres d'exposition permettant d'évaluer les capteurs par rapport à la norme sont les suivantes :

- Capacité : 24 préleveurs du type à tester, plus six d'une méthode indépendante ou un instrument positionné de telle sorte qu'il n'y ait pas interférence avec les préleveurs,
- Conditions standard : (20±2) °C, (50±5) % HR ;
- Plages de conditions ambiantes à tester : au moins, en humidité relative, 20 et 80 % HR (± 5) ; en température : 10 et 30 °C (± 2)

Selon leur technologie, les tubes passifs peuvent présenter un effet de rétro-diffusion, qui fausse les quantités de composés analysés. L'éventualité de survenue de ce phénomène est étudiée dans les essais en laboratoire. L'essai consiste à exposer deux séries des mêmes tubes, l'un à une concentration C1 pendant un temps T1, l'autre à une concentration 2×C1 pendant un temps T1/2, puis à de l'air propre pendant T1/2. Les tubes sont ainsi, sur la période totale, exposés à la même dose, et doivent donc donner le même résultat de mesure.



Le stockage de tubes ayant reçu une dose du composé humidifié est évalué sur deux semaines, selon les recommandations du fabricant.

Pour les essais de terrain, il convient d'exposer au moins 6 préleveurs, et également d'avoir 6 témoins, non exposés mais qui subissent toutes les autres opérations, pendant au moins 2 périodes représentatives de conditions très différentes : c'est ce qui a servi de base de travail à l'intercomparaison des tubes BTX radiaux et axiaux entre l'EMD et l'INERIS (voir le chapitre 4).

La méthode de calcul des incertitudes est donnée pour chacun des paramètres étudiés, ainsi que la méthode de combinaison de ces incertitudes.

L'évaluation d'un dispositif se répartit selon 3 niveaux : le niveau 1, le plus élevé, implique pour la réalisation de certains essais la participation de 4 laboratoires en intercomparaison. Le niveau 2 n'implique qu'un seul laboratoire, mais qui garantisse autant que possible des conditions de reproductibilité, soit la mise en œuvre de 24 dispositifs à chaque fois, plus six échantillonneurs ou un instrument indépendants. Le niveau 3 concerne des dispositifs de séries homogènes dont les éléments supérieurs et inférieurs ont été soumis, et répondent, au niveau 1 ou 2.

L'annexe A (normative) de cette partie 2 donne une méthode de calcul des débits de prélèvement à partir des coefficients de diffusion.

**La partie EN 13528-3 est en cours de publication** et n'est donc pas encore disponible à l'achat. Elle regroupe des informations sur les Directives, les stratégies de mesurage, les principes à appliquer pour la sélection d'un échantillonneur, le principe de fonctionnement, les paramètres susceptibles d'influencer la mesure, et cite des dispositifs commerciaux pour différents polluants : NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, COV, formaldéhyde, ozone. Elle fournit également une bibliographie importante (160 références).

**La partie EN 13528-4** concerne plus typiquement les aspects de l'air intérieur.

### **3) Normes ISO : COV prélevés par tubes avec une analyse par thermodésorption/CG**

NF EN ISO 16017 : Milieux : air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail

- Partie 1 : prélèvement par pompage (publiée en mars 2001)
- Partie 2 : prélèvement par diffusion (vote : février 2003, publication en cours)

Ces normes viennent compléter très utilement les normes européennes sur le benzène, car elles sont d'application plus large. On retrouve d'ailleurs dans ces deux textes des parties communes avec les normes sur les tubes à diffusion et avec les procédures américaines, notamment en ce qui concerne les propriétés des adsorbants disponibles sur le marché et les familles de composés qu'ils sont susceptibles de prélever. Les parties plus spécifiques à ce texte, surtout la partie 2, sont composées de tableaux de débits de prélèvements pour différents composés : hydrocarbures, chlorés, esters et éthers de glycols, aldéhydes-cétones, alcool (isopropanol seulement) principalement sur Chromosorb et Tenax, BTEX sur divers adsorbants, résultats d'intercomparaisons... ainsi que la précision d'analyse et le taux de récupération après 2 semaines de stockage à température ambiante sur Chromosorb, Carboxen, Tenax. En annexes (reproduites en annexe 2 du présent rapport), on trouve des guides d'utilisation des différents adsorbants en fonction des composés à

mesurer, ainsi que les paramètres à appliquer en thermodésorption et reconditionnement de ces adsorbants.

#### **4) Texte issu du projet européen AMOHA (prélèvement par canisters) :**

Il concerne la détermination des NMHC à l'air ambiant, avec un prélèvement par canisters et une analyse CG. Le texte est surtout une compilation de recommandations sous forme de « Standard Operating Procedure », pour le nettoyage des canisters, leur utilisation pour le prélèvement, et l'analyse. Ce produit de sorti devait être proposé au CEN comme « New Work Item », puisque au niveau européen, seul le prélèvement pas canisters n'est pas normalisé, mais il semble que l'intérêt pour ce sujet soit limité.

Ce texte en projet (en anglais) est téléchargeable sur le site de l'IFU : [www.ifu.fhg.de/gf/innovprod/QS/fopro/AMOHA.pdf](http://www.ifu.fhg.de/gf/innovprod/QS/fopro/AMOHA.pdf)

#### **5) Méthodes de l'US EPA**

- TO-14A : COV dans l'air par prélèvement canisters et analyses par CG/FID
- TO-15 : COV dans l'air par prélèvement canisters et analyses par CG/SM
- TO-17 : COV dans l'air par prélèvements sur tubes d'adsorbants actifs ;

Les deux premiers textes concernent uniquement un prélèvement par canisters et n'ont pas d'application particulière dans l'utilisation des tubes à diffusion.

Le dernier texte, bien que ne couvrant pas en principe les tubes à diffusion, contient des informations intéressantes pour le choix des adsorbants, la conservation des prélèvements, et les procédures d'analyse. En particulier, pour le prélèvement des COV légers, à moins de 6 atomes de carbone, nous avons vu que le stockage à température ambiante ne permet pas de récupérer la totalité des composés prélevés. Il faut stocker les tubes, hermétiquement fermés par des bouchons en laiton et des fêrules en Téflon, au froid, dans une ambiance propre.

Ces trois textes sont téléchargeables sur le site de l'EPA : <http://www.epa.gov/ttn/amtic/airtox.html>

#### **6) Méthodes équivalentes aux méthodes de référence**

Le CEN a mis sur pied un groupe de travail spécifique sur le sujet, avec mission d'éditer un texte pour la fin 2003. Quatre réunions se sont tenues à Ispra. Le texte circule actuellement parmi les experts de ce groupe de travail pour relecture. Il sera édité en tant que « guide européen » par le JRC : l'application est de la responsabilité de chacun des États-membres. A eux de faire la preuve, en utilisant les recommandations du guide, et en particulier par la mise en œuvre d'une batterie d'essais de laboratoire et de terrain, de faire la preuve que leur méthode est équivalente, dans les conditions du pays, à la méthode de référence. C'est pourquoi il n'y aura pas, a priori, de validation de méthodes équivalentes au niveau européen, pour tenir compte des conditions particulières à chaque pays. Il est beaucoup plus difficile de valider une méthode pour toute l'Europe, en particulier au niveau des conditions climatiques à couvrir...

Le texte distingue trois champs principaux d'applications :

- Les méthodes manuelles (tubes passifs notamment),
- Les méthodes automatiques,
- La mesure des particules : en effet la validation de méthodes en parallèle est beaucoup plus délicate que pour les gaz, pour lesquels on possède des Matériaux de Référence....

### 7) Méthode de référence : benzène (moyenne annuelle)

La méthode de référence pour la détermination de la moyenne annuelle du benzène est spécifiée dans la Directive-fille, « benzène » (16/11/2000) : elle est décrite comme un prélèvement par pompage, suivi d'une analyse par chromatographie gazeuse ; le mode de désorption n'est pas précisé.

En principe, seuls 3 des 5 textes élaborés par le CEN : les prNF EN 14662- parties 1 à 3, peuvent réellement être considérés comme répondant à la méthode de référence. Les tubes passifs, très employés (en particulier en France, mais aussi en Allemagne...) devraient donc être validés comme méthode équivalente. Ce point fait l'objet d'un des commentaires français : le CEN devra se prononcer clairement et indiquer s'il considère les cinq méthodes comme équivalentes ou pas. Il y a déjà eu un exercice d'intercomparaison européen au niveau du GT 13, entre différentes méthodes de prélèvement et différents laboratoires européens, mais ces résultats n'ont pas été largement diffusés.

### 3.2 METHODES S'APPLIQUANT A DES COV AUTRES QUE LES BTEX :

Les tubes à diffusion, axiaux (type Perkin Elmer) ou radiaux, sont assez largement utilisés pour les mesures d'exposition personnelle (air des lieux de travail) ou la détermination de la qualité de l'air intérieur. Il faut néanmoins être prudent si l'on souhaite utiliser ces méthodes pour des mesures de COV à l'air ambiant, car sauf pour quelques produits, les débits de prélèvement des tubes, qui varient fortement avec la concentration et la température notamment, ne sont établis que pour des concentrations élevées et des températures moyennes (20 à 25 °C) : dans l'annexe 3, on trouve des exemples de ces débits de prélèvement. On peut corriger grâce à la formule de calcul [1], les concentrations déterminées à partir d'un préleveur passif, en fonction de la température réelle moyennée sur la durée du prélèvement, mais on ne peut pas corriger l'effet de concentration. Ces débits ne sont donc pas utilisables pour toutes les applications. De plus, on trouve maintenant des tubes qui sont commercialisés pour de nombreuses applications, mais leur débit de prélèvement n'a pas toujours été validé, que ce soit en appliquant la norme NF-EN 13528-2 récemment publiée, ou par des essais d'intercomparaisons entre laboratoires, qui sont d'ailleurs prévus par la norme. **Les valeurs de concentrations en COV déterminées en utilisant ces tubes peuvent donc être assez approximatives**, ce qui peut cependant permettre de donner une indication quand à la présence de certains composés, notamment autour de sites industriels.

$$U' = U \left( \frac{273 + T}{298} \right)^{1.5} \quad [1]$$

Où : U' = débit de prélèvement réel à la température T

U = débit de prélèvement déterminé à 25 °C

Néanmoins la quantité de produit prélevé peut être calculée en utilisant les coefficients de diffusion du composé dans l'air, si ce coefficient est accessible, en utilisant la formule [2].

$$m_s = \frac{A \times D \times \rho \times t}{l} \quad [2]$$

Où  $m_s$  = masse de composé analysée,

A = surface d'adsorption équivalente,

D = coefficient de diffusion,

$\rho$  = concentration volumique fournie,

t = durée d'exposition en minutes,

l = longueur de la couche d'air statique (ou « portée de diffusion »), voir Figure 2

A titre d'exemple, la différence entre le débit mesuré en chambre d'exposition et celui calculé de façon théorique sur le benzène est de 10 à 20 % pour les tubes « RPE » de fabrication INERIS.

Les applications des tubes passifs les plus délicates sont celles où le composé est très volatil car on doit alors utiliser des adsorbants qui présentent un certain caractère hydrophile, ce qui est défavorable à l'adsorption des composés organiques. De plus des composés lourds peuvent être adsorbés irréversiblement et ne sont pas mesurables en même temps. Les autres composés délicats sont les composés instables à la température ou sensibles à l'oxydation. Pour toutes ces applications, le prélèvement actif peut être une solution, à condition de gérer le problème de l'humidité et de la conservation de l'échantillon, mais le prélèvement par canister suivis d'une analyse dans les 8 jours est préférable. Parmi ces composés, on peut citer le 1,3-butadiène, le chlorure de vinyle, les terpènes.... Toutefois, pour le 1,3-butadiène, une communication récente du NPL (N. MARTIN et al, à paraître<sup>2</sup>) fait état du développement d'un préleveur passif à base de Carbopack X, l'adsorbant déjà mis en œuvre en Grande-Bretagne pour la mesure du benzène. Des débits de prélèvements de tubes axiaux sont ainsi publiés sur cet adsorbant, pour des tubes axiaux Perkin Elmer, pour le benzène et le 1,3-butadiène.

---

<sup>2</sup> N. A. MARTIN, P. DUCKWORTH, M. H. HENDERSON, D. J. MARLOW, B. A. GOODY : « Determination of the 7-day and 14-day 1,3-butadiene diffusive uptake rates for the sorbent Carbopack X employed in Perkin-Elmer-tube axial samplers ». A paraître dans Diffusive Monitor, n°14, HSE Editor

La gamme de COV que l'on pourra prélever par tubes passifs est amenée à s'enrichir dans les années à venir ; une recherche documentaire complémentaire à effectuer en 2004 permettra de recenser les différents composés que l'on peut raisonnablement, à l'heure actuelle, prélever avec des tubes passifs. Selon la disponibilité des coefficients de diffusion, les débits de prélèvement pourront être calculés pour d'autres COV que les BTEX. Ces débits pourront éventuellement être rapprochés de ceux publiés pour les applications de type « hygiène » (voir en annexe 3). Des essais complémentaires en chambre d'exposition, que ce soit à l'EMD, à l'INERIS ou au NPL en Grande-Bretagne, permettront de valider ces débits de prélèvements théoriques. Certains composés chlorés (tri- et tétra-chloroéthylène par exemple) sont parmi les premiers composés qui nous paraissent intéressants à étudier prochainement.

#### **4. INTERCOMPARAISON SUR SITE DE TUBES PASSIFS RADIAUX ET AXIAUX (AVEC L'EMD)**

---

L'objectif est de compléter les données déjà rassemblées au sein du Groupe de Travail « Préleveurs par diffusion » de la Fédération Atmo sur l'utilisation de tubes passifs pour le prélèvement du benzène.

Les travaux présentés dans ce groupe, qu'il s'agisse d'essais en chambre d'exposition à l'EMD et à l'INERIS, ou des essais sur le terrain, notamment à Air Languedoc Roussillon et Air Normand, ont montré que l'utilisation de tubes Radiello sur 15 jours, en présence de fortes concentrations de benzène, entraîne une sous-estimation de la teneur à cause de la baisse du débit de prélèvement, qui est surtout sensible pour les concentrations supérieures à  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et pour des durées d'exposition supérieures à 7 jours.

L'Ecole des Mines de Douai et l'INERIS ont donc proposé d'effectuer une étude en commun de mesure du benzène par les deux types de tubes passifs, radiaux et axiaux, sur des périodes de 7 jours, sur plusieurs sites, en été et en hiver. A la demande du Groupe de Travail, nous avons également exposés des tubes en parallèle, sur des périodes de 14 jours, puisque l'utilisation des tubes sur 7 jours pose trop de contraintes, notamment logistiques, aux AASQA. Afin d'effectuer un traitement statistique, le nombre de tubes pour chaque exposition était de 6 plus un blanc, et l'ensemble de la campagne (été plus hiver) devait couvrir 30 périodes d'une semaine.

Les sites ont été choisis et instrumentés par l'Ecole des Mines de Douai. Il s'agissait d'avoir des stations où on pouvait observer, si possible, des concentrations élevées en benzène, et qui comportaient un analyseur de COV Perkin Elmer travaillant en mode on-line. Seuls quelques sites répondent à ces critères. La campagne été a démarré sur le site de Dunkerque, le plus proche de l'EMD, et nous avons également pu installer des tubes sur le site d'Airmaraix, au Prado.

La campagne hiver devrait démarrer en janvier 2004.

**Nous donnons ici les résultats obtenus sur les tubes RPE mis en œuvre par l'INERIS, l'EMD publiant pour sa part les résultats des tubes Radiello. La comparaison des deux techniques donnera lieu à la rédaction d'un rapport commun courant 2004.**

#### 4.1 DESCRIPTION DES DISPOSITIFS UTILISES ; JEUX DE DONNEES

Les tubes mis en œuvre sont : pour l'EMD, des tubes Radiello (voir le rapport de l'EMD de décembre 2003) : Figure 1, et pour l'INERIS, des tubes axiaux développés et qualifiés à l'INERIS, les tubes « Radiello-Perkin Elmer », tubes compatibles avec les thermodésorbeurs dans lesquels des cartouches Radiello, contenant du Carbotrap, sont introduites : Figure 2. Les tubes RPE développés à l'INERIS sont très semblables, sur le plan des caractéristiques, des tubes Perkin Elmer du commerce. Les vitesses de prélèvement des BTX sont d'ailleurs très proches pour ces deux types de tubes : il n'y a qu'une différence de 4 mm sur la portée de diffusion, liée à l'utilisation de la cartouche Radiello.

Les cartouches Radiello utilisées dans les tubes RPE ont les mêmes dimensions que celles utilisées dans les corps diffusifs radiaux. Dans les tubes RPE, les cartouches sont installées à demeure, alors que pour les tubes Radiello les cartouches d'adsorbant sont installées dans des tubes vides Perkin Elmer pour l'analyse sur thermodésorbeurs (ATD400, Turbomatrix).

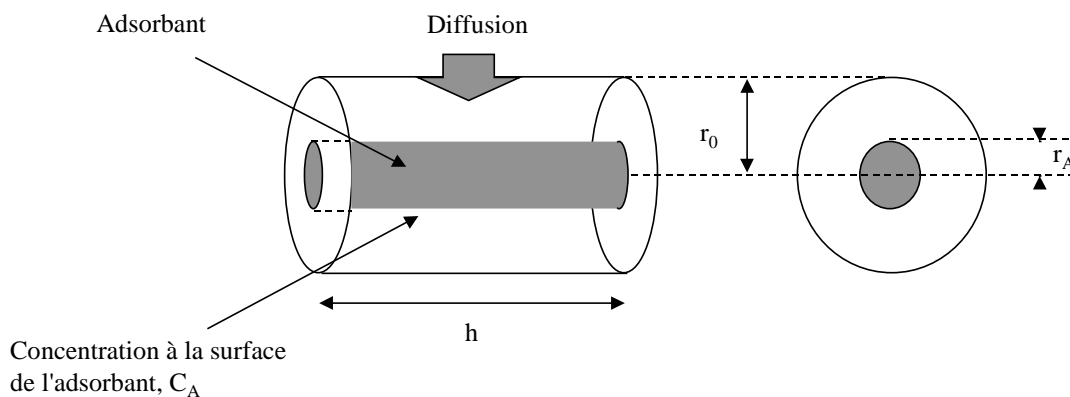


Figure 1 : tubes Radiello

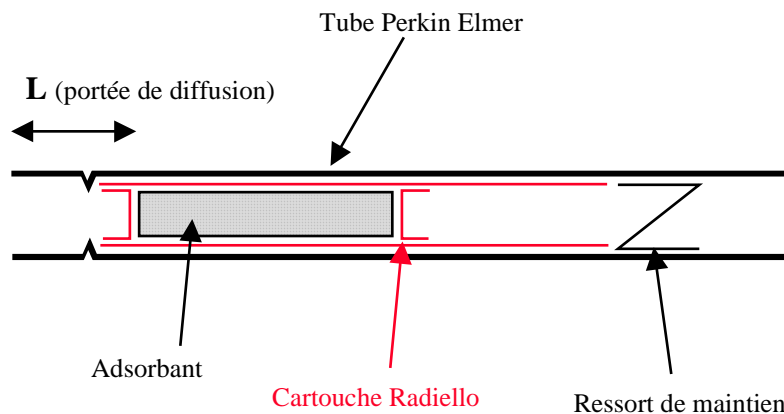


Figure 2 : configuration des tubes « Radiello-Perkin Elmer » ou RPE

**Expositions à Dunkerque :**

Les tubes ont été exposés de début mai à mi-septembre, avec des interruptions pendant la période d'été. On a en tout 9 périodes d'expositions de 7 jours exploitables, et 3 périodes d'expositions de 14 jours. En revanche seules 2 des périodes de 14 jours recouvrent à la fois des expositions de deux fois 7 jours et de 14 jours.

**Expositions à Marseille :**

Les tubes ont été exposés sur une période de deux mois, de fin juin à fin août 2003. On a en tout 8 périodes de 7 jours, correspondant à 4 périodes de 14 jours contiguës. Les valeurs données par l'analyseur Perkin Elmer ont été retraitées par l'EMD. Sur cet intervalle de temps, une des périodes de 7 jours a connu un fonctionnement de l'analyseur inférieur à 80 %. Les valeurs en benzène sur cette période montrent une grande différence entre l'analyseur Perkin Elmer et le lot de tubes passifs, ce qui n'est pas le cas pour les autres périodes pour le benzène, et ce n'est pas le cas non plus, pour cette période, pour les valeurs des autres composés.

**Résultats :**

Les résultats sont donnés dans les figures suivantes, composé par composé, d'abord pour le site de Dunkerque puis pour celui de Marseille. Les valeurs individuelles de chacun des tubes sont reportées en noir, exposition par exposition ; la moyenne de chaque lot de 6 tubes est reportée en rouge. Les valeurs des tubes sont tracées par rapport aux concentrations données par les analyseurs Perkin Elmer. La bissectrice est également tracée en rouge. Les valeurs numériques, et les figures reportant la dispersion calculée en prenant deux écarts-types calculés sur les 6 tubes de chaque exposition (intervalle de confiance de 95 %), sont données en annexe 1.

**4.2 BENZENE**

Les résultats de mesure de benzène à Dunkerque (Figure 3) sont assez regroupés, mais quelques valeurs se situent très en-dehors de la moyenne.

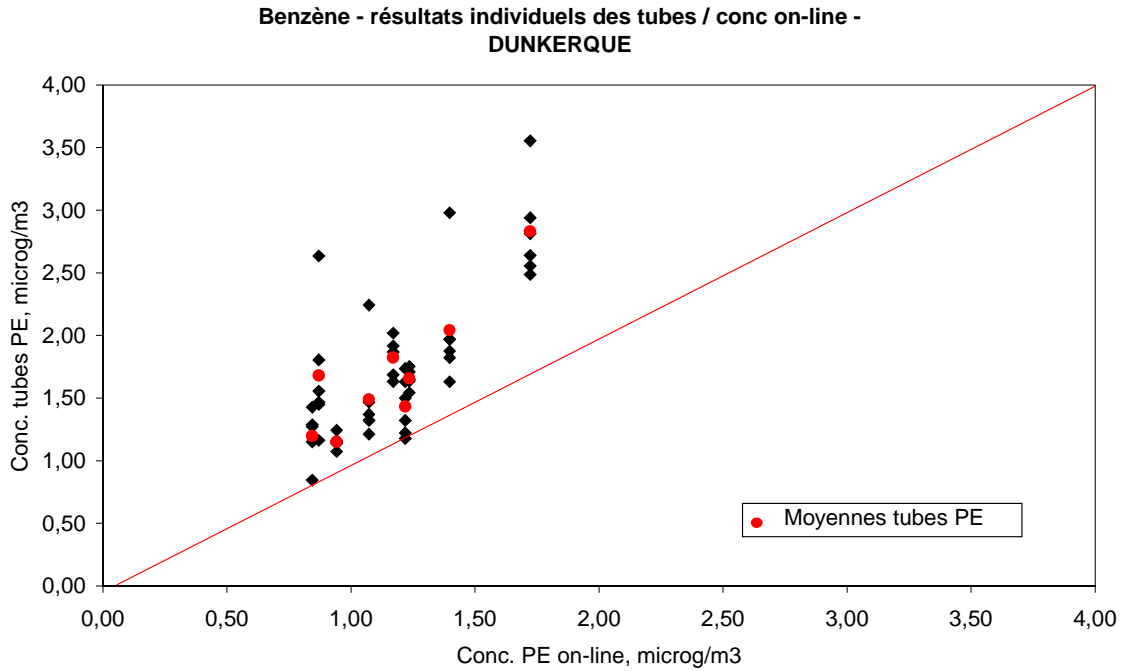


Figure 3 : résultats de la mesure en benzène de tous les tubes exposés 7 jours à Dunkerque

Les valeurs mesurées avec les tubes RPE sont plus élevées que les valeurs données par les moyennes de l'analyseur Perkin Elmer de la station, d'un facteur 1,5 environ (voir Figure 4, la pente de la droite de régression).

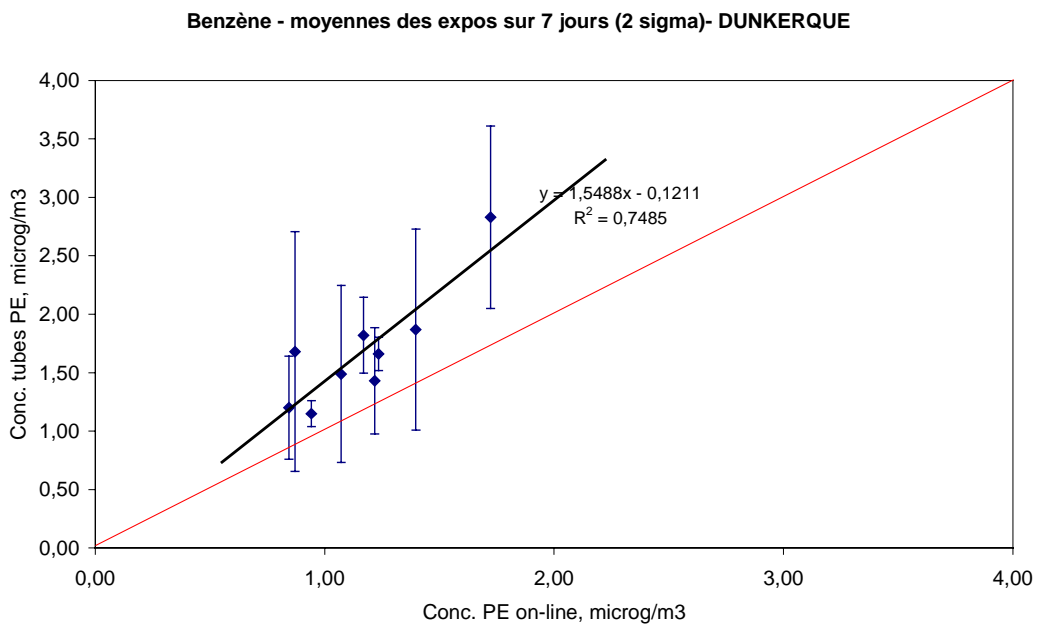
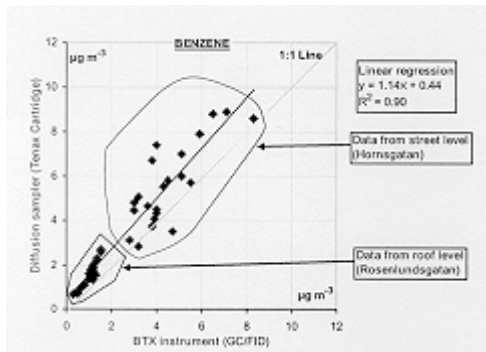


Figure 4 : benzène : moyennes des tubes 7 jours (incertitude = 2 écart-types) par rapport à l'analyseur Perkin Elmer à Dunkerque

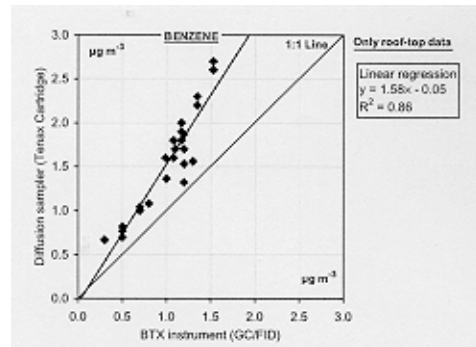


Depuis cette campagne, une publication scandinave rapporte le même phénomène<sup>3</sup> : sur des tubes passifs Perkin Elmer thermodésorbables, contenant du Tenax TA, par rapport à un analyseur en continu, pour les concentrations ambiantes en benzène inférieures à 2,5 µg/m<sup>3</sup>, les concentrations données par les tubes sont supérieures d'environ 50 % à celles données par l'analyseur en continu (voir en Figure 5 : ensemble des données, et en Figure 6 , pour les concentrations les plus faibles).



(régression linéaire :  $y = 1,14x + 0,44$ )

Figure 5 : comparaison tubes passifs PE-Tenax / analyseur à Stockholm (Wideqvist et al)



(régression linéaire :  $y = 1,58x - 0,05$ )

Figure 6 : comparaison tubes Tenax / analyseur pour les concentrations faibles (id)

Les résultats de benzène à Marseille (Figure 7) sont plus groupés, et bien que les tubes RPE donnent également une légère surestimation par rapport à l'analyseur en continu, la différence entre les deux jeux de valeurs est inférieure à 20 %, sauf pour une période d'une semaine pendant laquelle l'analyseur d'Airmaraix a fonctionné moins de 80 % du temps : cette période de 7 jours n'est pas prise en compte. Les concentrations sont plus élevées à Marseille qu'à Dunkerque : de 2 à 4,5 µg/m<sup>3</sup>, ce qui correspond à des quantités de benzène de 8 à 25 ng sur les tubes.

<sup>3</sup> WIDEQVIST U., VESELY V., JOHANSSON C., POTTER A., BRORSTROM-LUNDEN E., SJOBERG K., JONSSON T. : « Comparison of measurement methods for benzenen and toluene ». Atmosph. Envir., vol 37, pp 1963-1973 (2003)

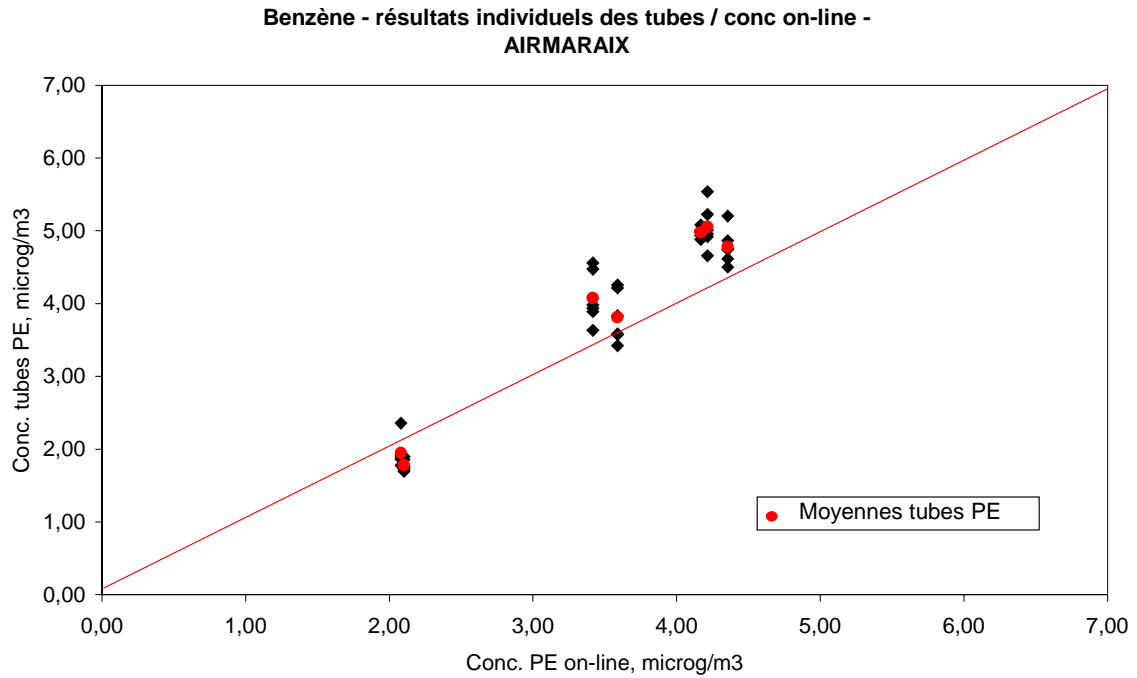


Figure 7 : résultats de la mesure en benzène de tous les tubes exposés 7 jours à Marseille

Comparaison entre les périodes de 7 et les périodes de 14 jours à Airmaraix : le Tableau 2 et la Figure 8 reportent les données de 4 périodes de 14 jours, pendant lesquelles il y a eu la semaine où l'analyseur Perkin Elmer a peu fonctionné. Il reste donc 3 périodes de 14 jours où nous pouvons comparer les tubes exposés pendant 14 jours, et la moyenne des tubes exposés 7 jours, par rapport à la moyenne arithmétique des concentrations données par l'analyseur Perkin. Sur ces 3 périodes, deux montrent un très bon accord entre les tubes à 7 jours et les tubes à 14 jours, et qui plus est, un bon accord également avec les données du Perkin. Un point correspondant à la concentration la plus élevée est un peu moins bon, les valeurs des tubes 14 jours étant légèrement inférieures à la moyenne des tubes 7 jours.

Périodes 14 jours	Moyenne anal. Perkin	Moyenne RPE des 2 fois 7 j	Expo RPE 14 j
27juin –11 juillet	2,75	3,02	2,93
11-25 juillet *	2,92	4,46	3,84
25 juil-8 août	3,23	3,28	3,15
8 - 26 août	4,19	5,02	4,56

\* Quinzaine annulée pour la comparaison

Tableau 2 : comparaison des périodes 14 jours et 7 jours ; mesures en benzène en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Nous avons également reporté pour mémoire les 7 valeurs moyennes des expositions de 7 jours en fonction de la concentration donnée par l'analyseur Perkin (marques  $\Delta$ ).

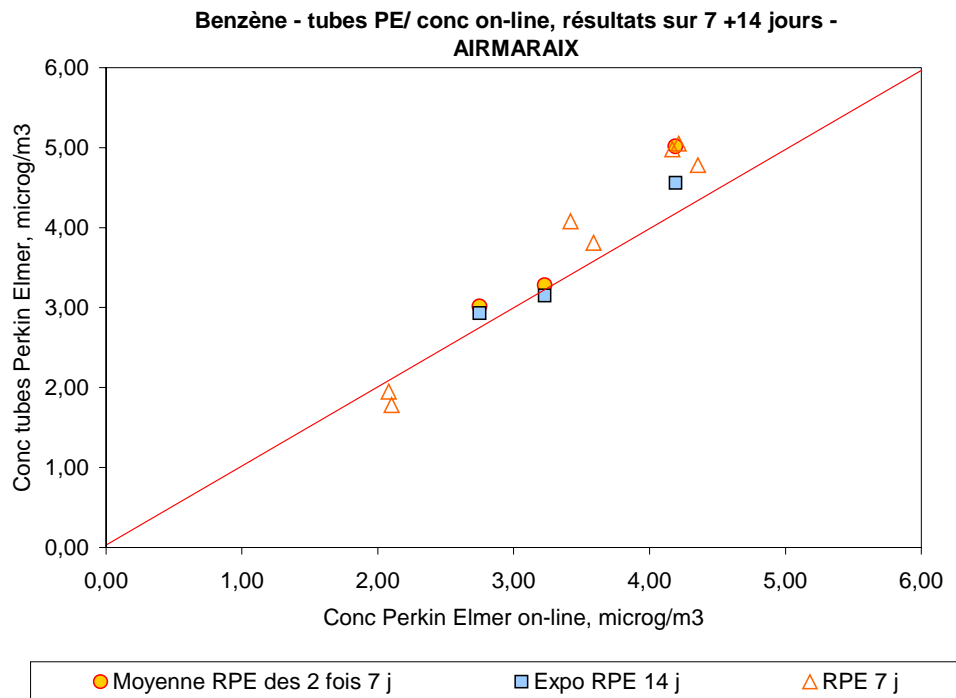


Figure 8 : comparaison des expositions 7 jours et 14 jours

### 4.3 TOLUENE

Qu'il s'agisse des essais à Dunkerque ou à Marseille, les mesures de toluène sur les tubes RPE sont plus groupées, et cette fois-ci, contrairement à ce qui se passe avec le benzène, les valeurs sont plutôt sous-évaluées par rapport aux données des analyseurs Perkin Elmer. Cette sous-exposition est systématique à Dunkerque, de  $-0,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sur tout le domaine mesuré : la pente de la droite de régression est très proche de 1 (voir Figure 10).

On remarque que, là aussi, les valeurs sont beaucoup plus faibles à Dunkerque : de 2 à  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , alors qu'à Marseille elles vont de 8 à  $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les valeurs ne sont pas significativement plus dispersées à Dunkerque qu'à Marseille, puisque les écart-types vont de 2,8 à 13 % pour le premier cas, et 2 à 8 % dans le deuxième (voir les tableaux en annexe 1).

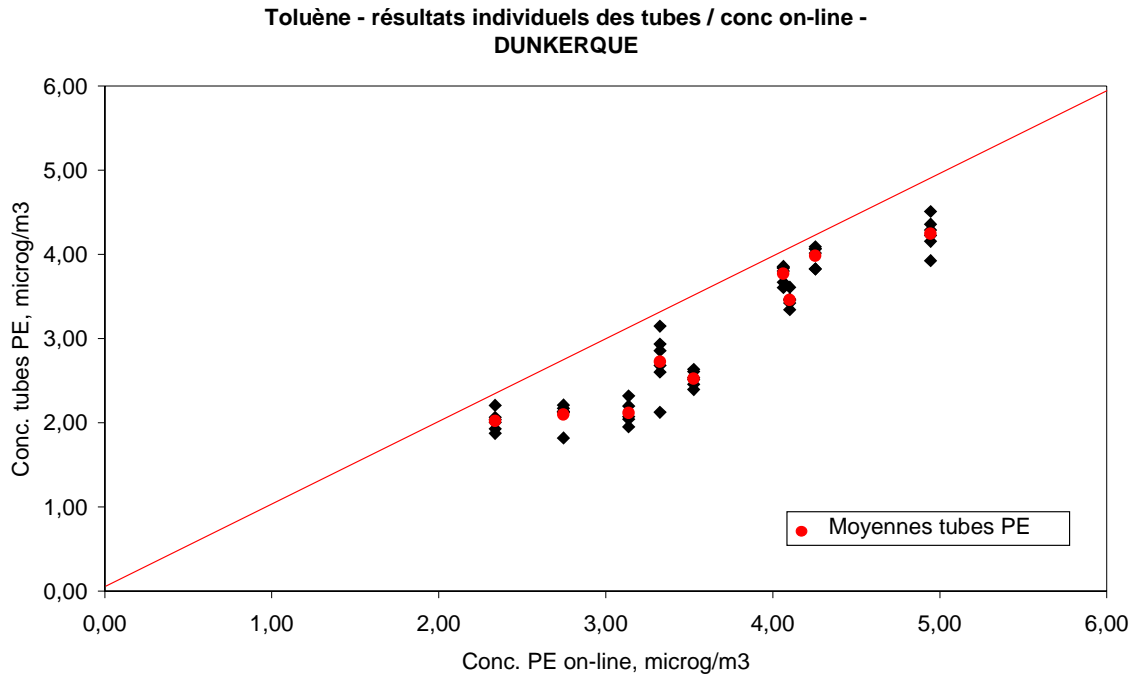


Figure 9 : résultats de la mesure en toluène de tous les tubes exposés 7 jours à Dunkerque

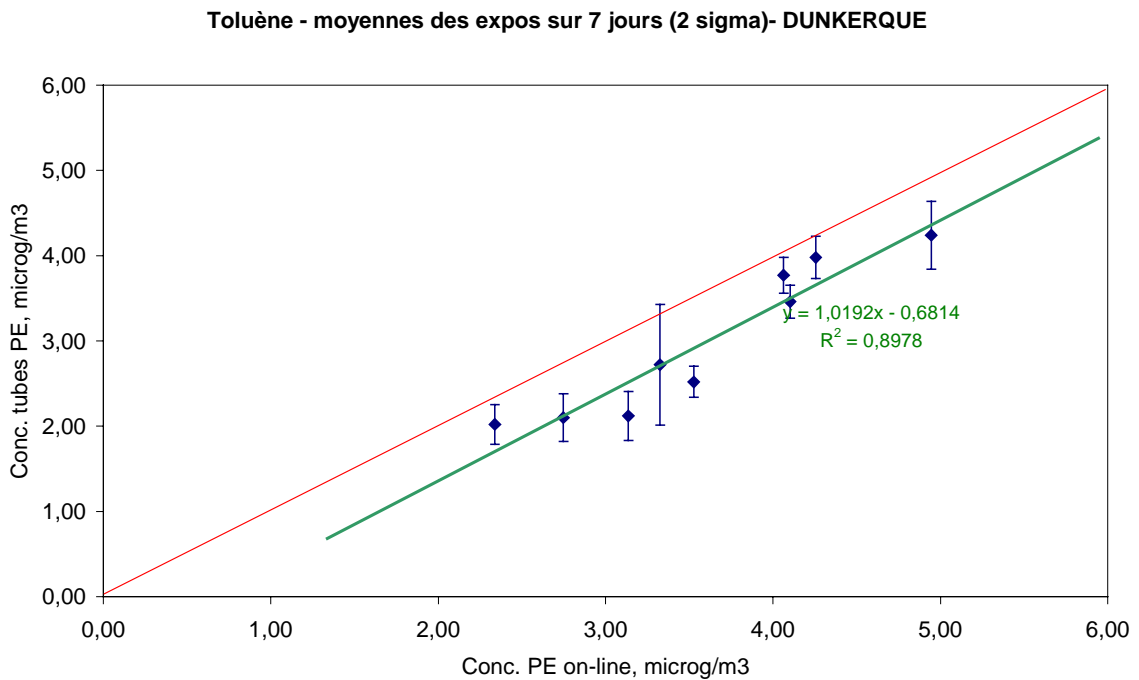


Figure 10 : toluène Dunkerque – moyennes des 6 tubes sur les périodes de 7 jours

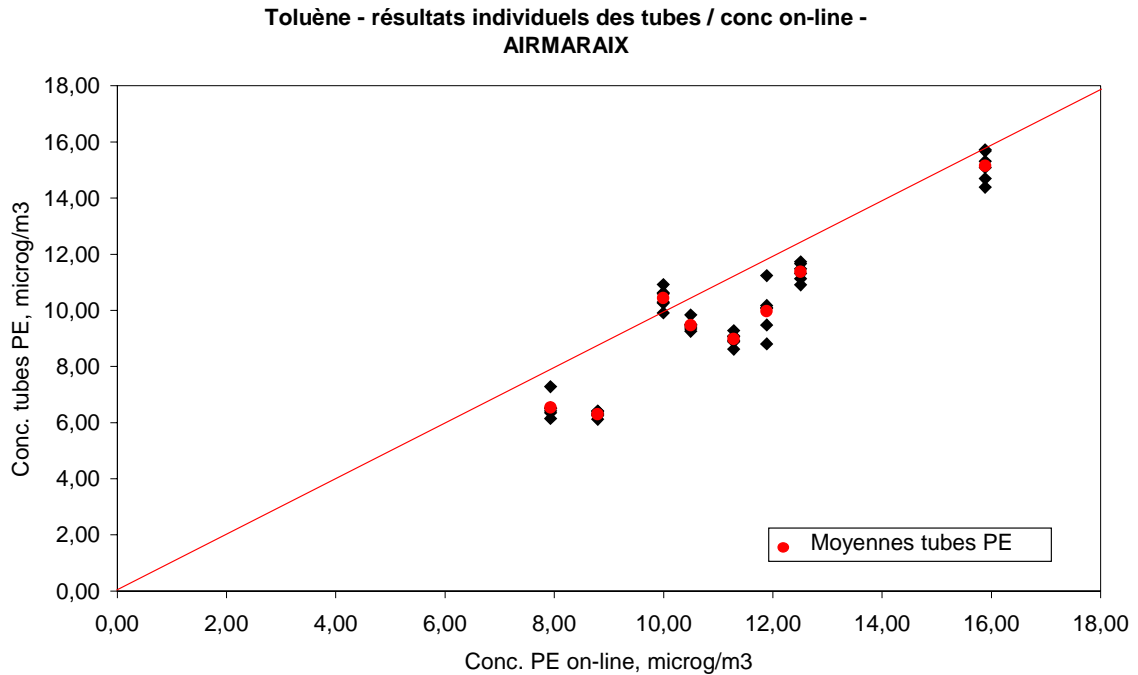


Figure 11 : résultats de la mesure en toluène de tous les tubes exposés 7 jours à Marseille

Nous reportons également en Figure 12 la comparaison des périodes d'expositions de 14 jours et les moyennes des expositions de 7 jours à Airmaraix. Pour le toluène, malgré la semaine de faible fonctionnement de l'analyseur, les données sont toutes exploitables.

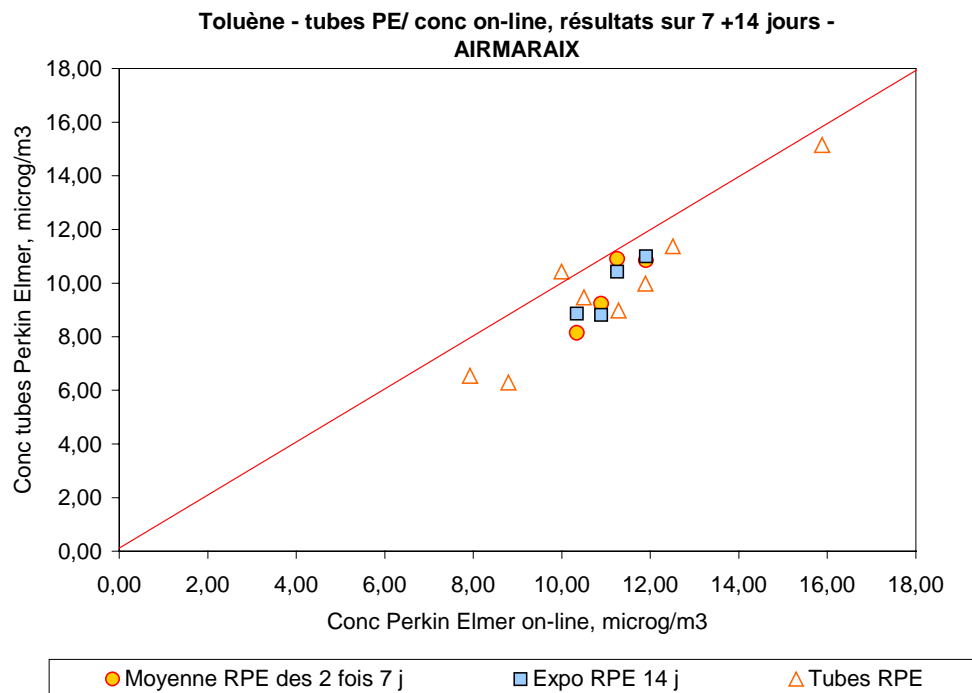


Figure 12 : comparaison des périodes de 14 jours – toluène - Airmaraix

Pour deux des quatre périodes de 14 jours, les tubes exposés 14 jours comme les moyennes des tubes exposés 7 jours montrent un meilleur accord avec la moyenne des données de l'analyseur Perkin que les concentrations mesurées sur 7 jours correspondantes : voir Tableau 3.

Périodes 14 jours	Moyenne Perkin	Moyenne RPE des 2 fois 7 j	Différence 2*7j, %	Expo RPE 14 j	Différence 14 j, %	Différences entre valeurs hebdomadaires de la période
27juin – 11 juillet	10,34	8,14	<b>-21</b>	8,86	<b>-14</b>	-28 ; -16
11-25 juillet	10,89	9,23	<b>-15</b>	8,82	<b>-19</b>	-10 ; -20
25 juil- 8 août	11,91	10,85	<b>-9</b>	11	<b>-8</b>	-18 ; -5
8 - 26 août	11,25	10,90	<b>-3</b>	10,42	<b>-7</b>	4 ; -9

Tableau 3 : comparaison des périodes 14 jours et 7 jours ; mesures en toluène en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$

#### 4.4 ETHYL-BENZENE

Les figures 9 et 10 représentent les résultats individuels de mesure en éthyl-benzène à Dunkerque et Marseille. Ceux-ci sont beaucoup plus comparables à ceux de l'analyseur Perkin Elmer que pour le benzène ou le toluène, malgré des concentrations mesurées très faibles, notamment à Dunkerque où elles sont toujours inférieures à  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Cependant, en dépit de concentrations plus importantes à Marseille, les résultats sont plus dispersés, mais ils se situent autour de la bissectrice : si l'on examine toutes les périodes, on n'a pas de tendance nette à la surestimation ou au contraire à la sous-estimation des concentrations. Pour Dunkerque, il existe une légère tendance à la sous-estimation : il y a plus de résultats individuels sous la bissectrice qu'au-dessus. Cependant les valeurs mesurées par les tubes sont très proches de celles de l'analyseur : l'écart maximum, qui est de  $-25 \%$ , entre la moyenne des 6 tubes et la valeur hebdomadaire de l'analyseur, correspond à une différence de mesure de  $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

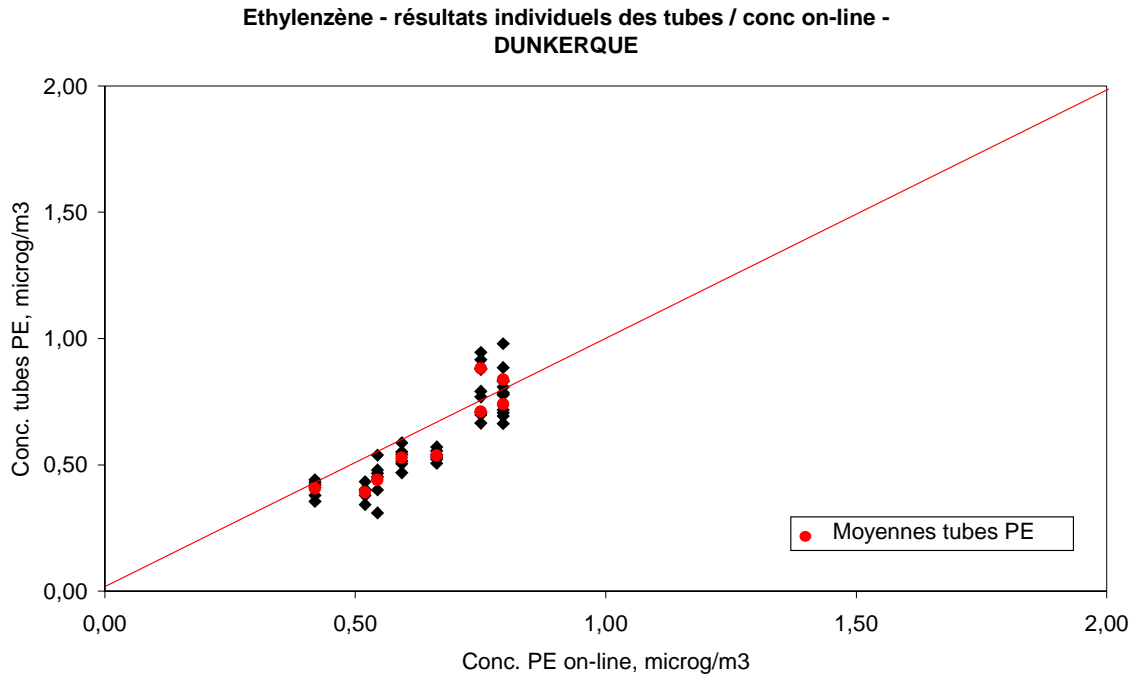


Figure 13 : résultats de la mesure en ethyl-benzène de tous les tubes exposés 7 jours à Dunkerque

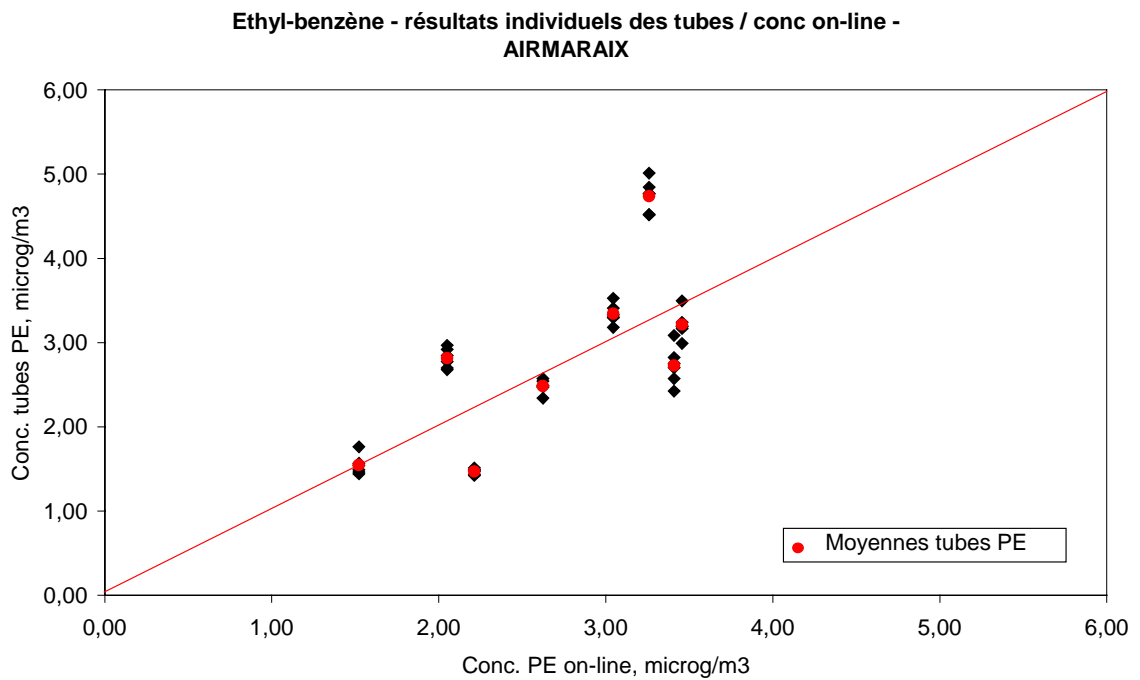


Figure 14 : : résultats de la mesure en ethyl-benzène de tous les tubes exposés 7 jours à Marseille

#### 4.5 M+P-XYLENES

Les résultats en m+p-xylènes à Dunkerque présentent un schéma encore différent des autres composés vus jusqu'à présent : les valeurs sont assez regroupées par série de tubes. Cependant, d'une période à l'autre, la tendance est différente : une série se situe nettement au-dessus de la valeur de l'analyseur ; deux séries se situent à cheval ou très près de la bissectrice, et six groupes se situent en-dessous, indiquant là encore, une tendance à la sous-estimation des concentrations.

En revanche à Marseille, les résultats sont très groupés, et les séries de tubes par exposition se répartissent, quatre sur la bissectrice, deux au-dessus, et deux au-dessous. Pour une série qui est très peu dispersée, l'écart par rapport à l'analyseur est important : il est de - 43 %.

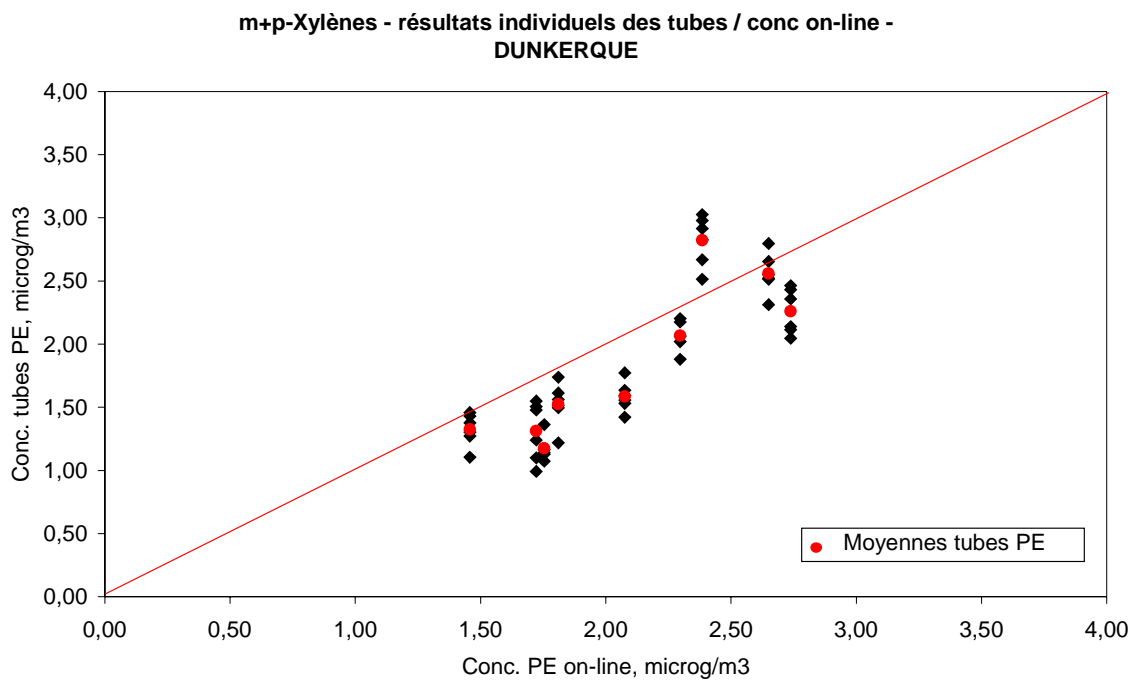


Figure 15 : résultats de la mesure en (m+p)-xylènes de tous les tubes exposés 7 jours à Dunkerque



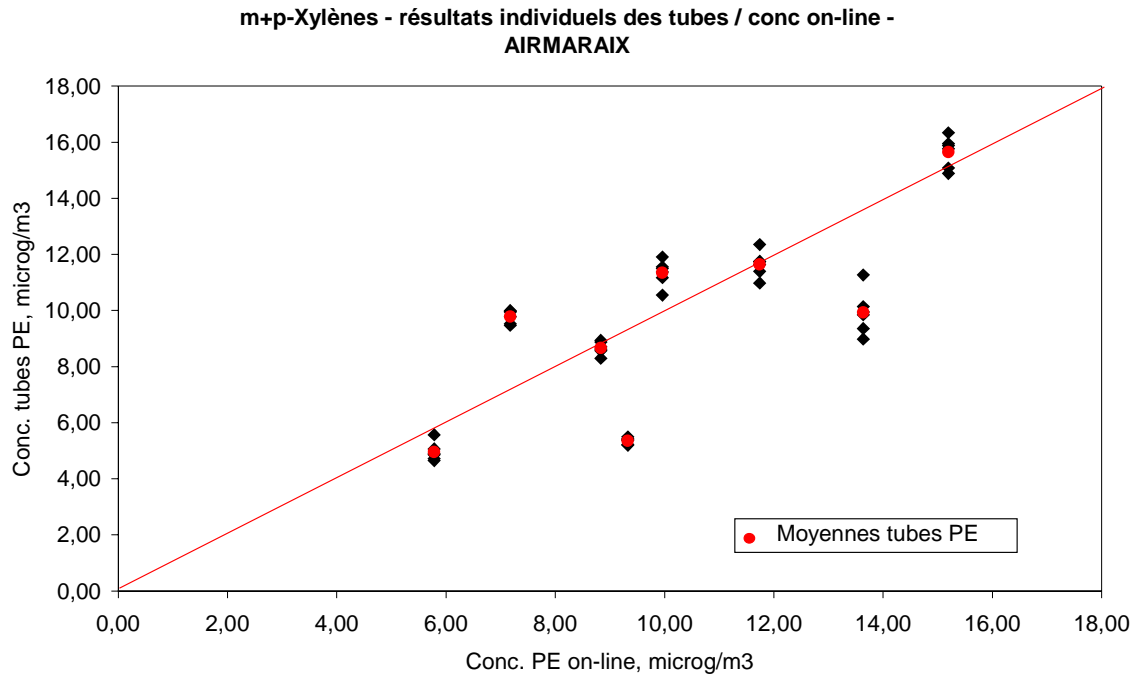
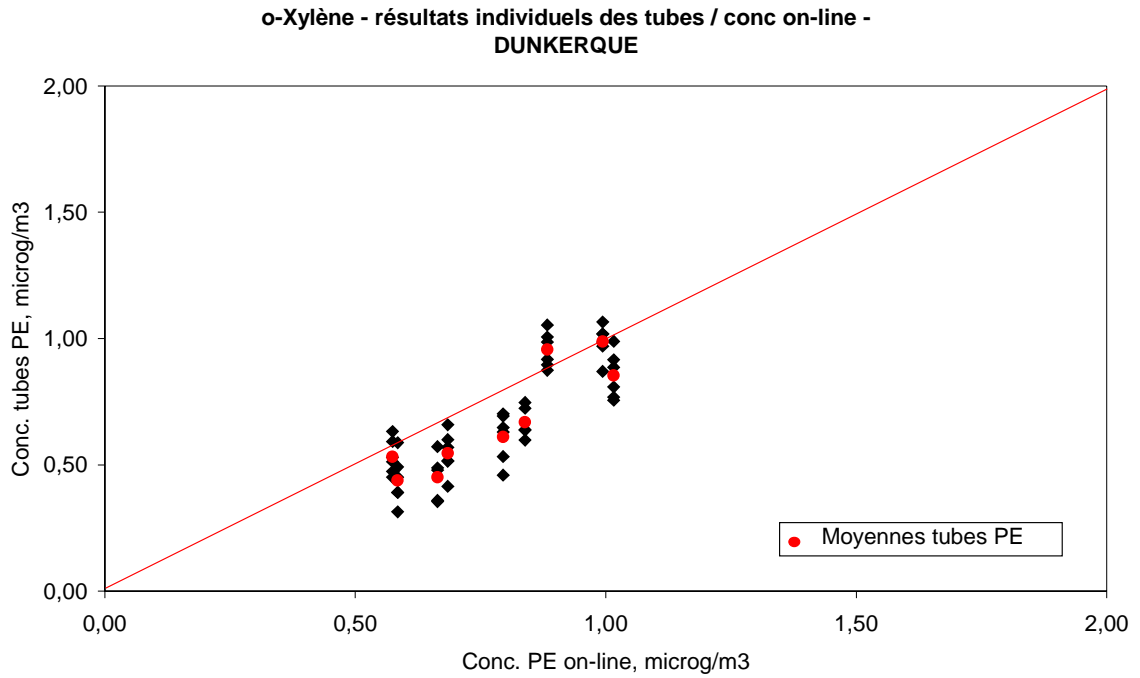


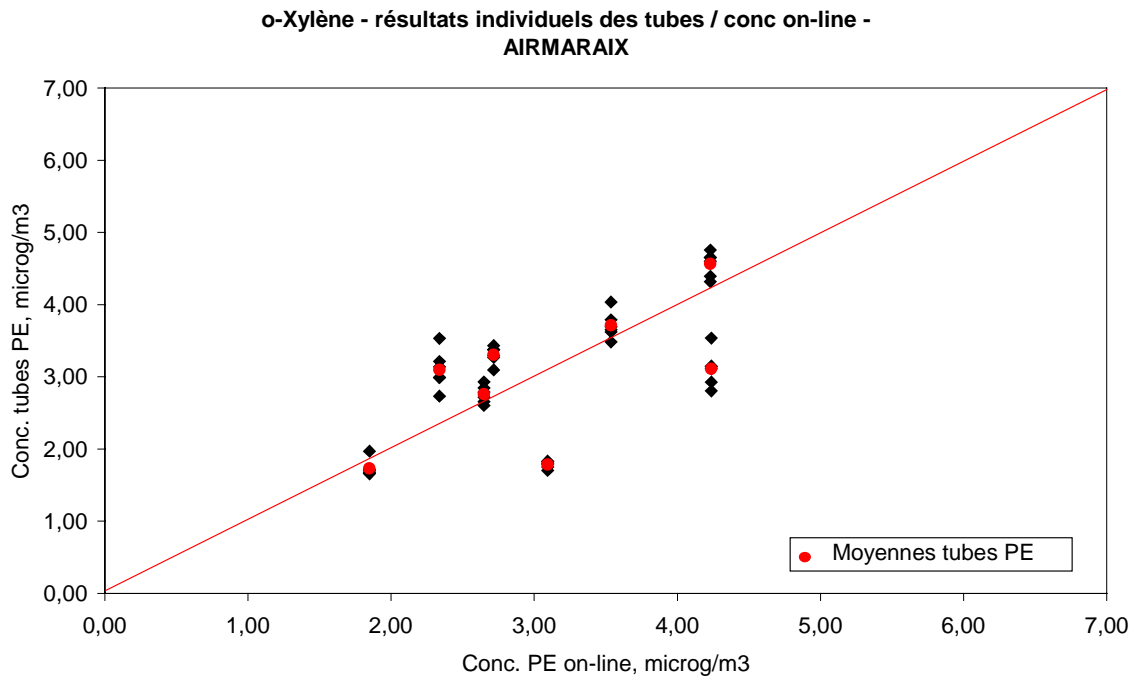
Figure 16 : résultats de la mesure en (m+p)-xylènes de tous les tubes exposés 7 jours à Marseille

#### 4.6 O-XYLENE

Là encore, malgré des teneurs plus faibles, les résultats des tubes sont plus groupés à Dunkerque qu'à Marseille, et on sous-estime légèrement les valeurs, de – 15 % en moyenne. Les teneurs sont plus importantes à Marseille, et les résultats des tubes sont plus dispersés autour de la bissectrice ; nous n'avons pas d'explication à ce phénomène.



*Figure 17 : résultats de la mesure en o-xylène de tous les tubes exposés 7 jours à Dunkerque*



*Figure 18 : résultats de la mesure en o-xylène de tous les tubes exposés 7 jours à Marseille*

#### 4.7 DIFFERENCES DES MESURES SUR TUBES AVEC LES ANALYSEURS

Les deux tableaux suivants donnent les différences, en pour cents, entre les moyennes des tubes RPE exposés 7 jours et les concentrations données par les analyseurs Perkin Elmer. Nous avons distingué les différences selon 4 classes :

- Inférieures à 10 % en rouge,
- Egales ou supérieures à 10 % et inférieures à 20 % en vert,
- Egales ou supérieures à 20 % et inférieures à 30 % en bleu,
- Supérieures à 30 % en noir.

Début période 7 jours	Ecart par rapport au Perkin Elmer, %				
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m+p-Xylène	o-Xylène
6/5/03	17	-18	-11	-16	-20
13/5/03	42	-32	-25	-33	-32
20/5/03	93	-24	-19	-24	-25
27/5/03	64	-7	-7	-17	-16
3/6/03	22	-29	-18	-24	-23
15/7/03	56	-16	-5	-10	-20
26/8/03	39	-14	-2	-9	-8
2/9/03	34	-6	17	18	9
9/9/03	34	-14	6	-3	0
<b>Différence moyenne</b>	<b>45</b>	<b>-18</b>	<b>-7</b>	<b>-13</b>	<b>-15</b>

*Tableau 4 : Ecart à Dunkerque entre moyennes des tubes RPE et données de l'analyseur, %*

A Dunkerque, à part pour le benzène pour lequel le phénomène de surestimation est très important, les différences entre les moyennes des tubes et les mesures de l'analyseur sont généralement inférieures à 30 %, avec comme nous l'avons vu plus haut, une tendance à sous-estimer les valeurs : voir Figure 19.

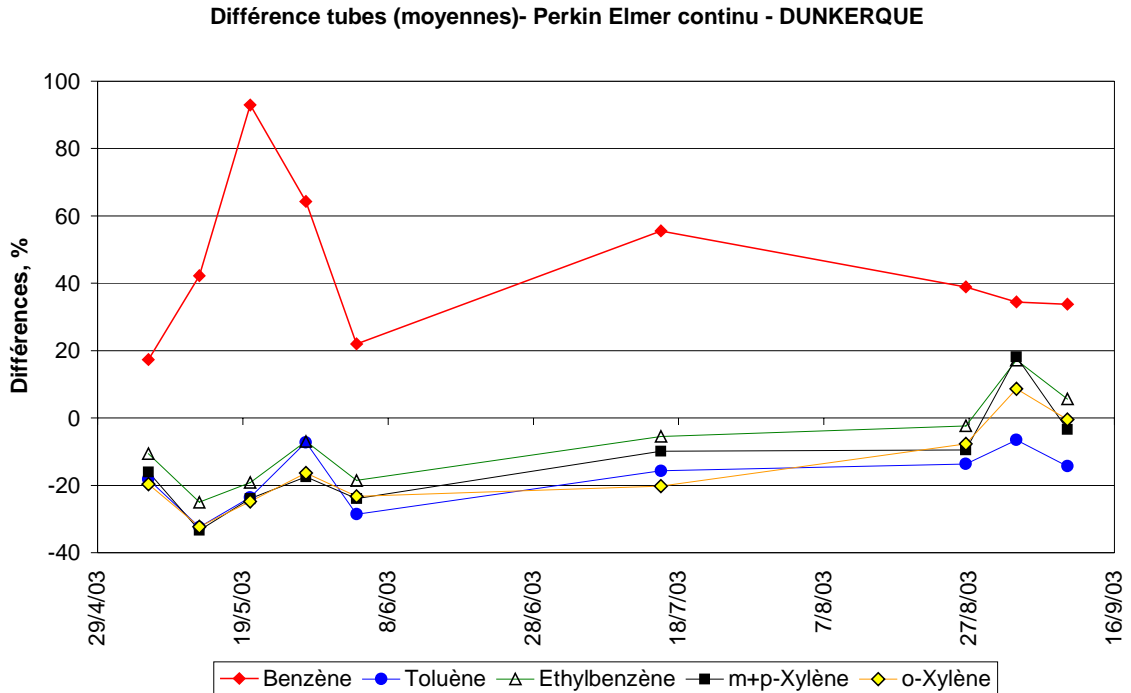


Figure 19 : différences entre les moyennes des mesures tubes passifs et l'analyseur pour tous les composés à Dunkerque, sur toutes les périodes de 7 jours

Période	Ecart par rapport au Perkin Elmer, %				
	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m+p-Xylène	o-Xylène
27/6/03 15:00	-6	-28	-33	-43	-42
4/7/03 17:00	19	-16	-19	-27	-27
<b>11/7/03 7:00</b>	<b>126</b>	<b>-10</b>	<b>33</b>	<b>36</b>	<b>33</b>
18/7/03 8:00	6	-20	-6	-2	4
25/7/03 8:00	-15	-18	2	-14	-6
1/8/03 8:00	10	-5	46	3	8
12/8/03 12:00	19	4	9	14	22
19/8/03 13:00	20	-9	-7	-1	5
<b>Différence moyenne</b>	<b>8*</b>	<b>-13</b>	<b>3</b>	<b>-4</b>	<b>-1</b>

\* : sans la valeur à 126 %

Tableau 5 : Ecart à Marseille entre moyennes des tubes RPE et données de l'analyseur, %

Pour Marseille, l'ensemble des moyennes des tubes est généralement compris dans l'intervalle (-20, +20) % autour de la valeur de l'analyseur : voir Figure 20, sauf pour la première période : tous les composés sauf le benzène sont très en-dessous, et sauf pour la troisième période : tous les composés mesurés sur les tubes sauf le toluène sont supérieurs de 40 % ou plus.

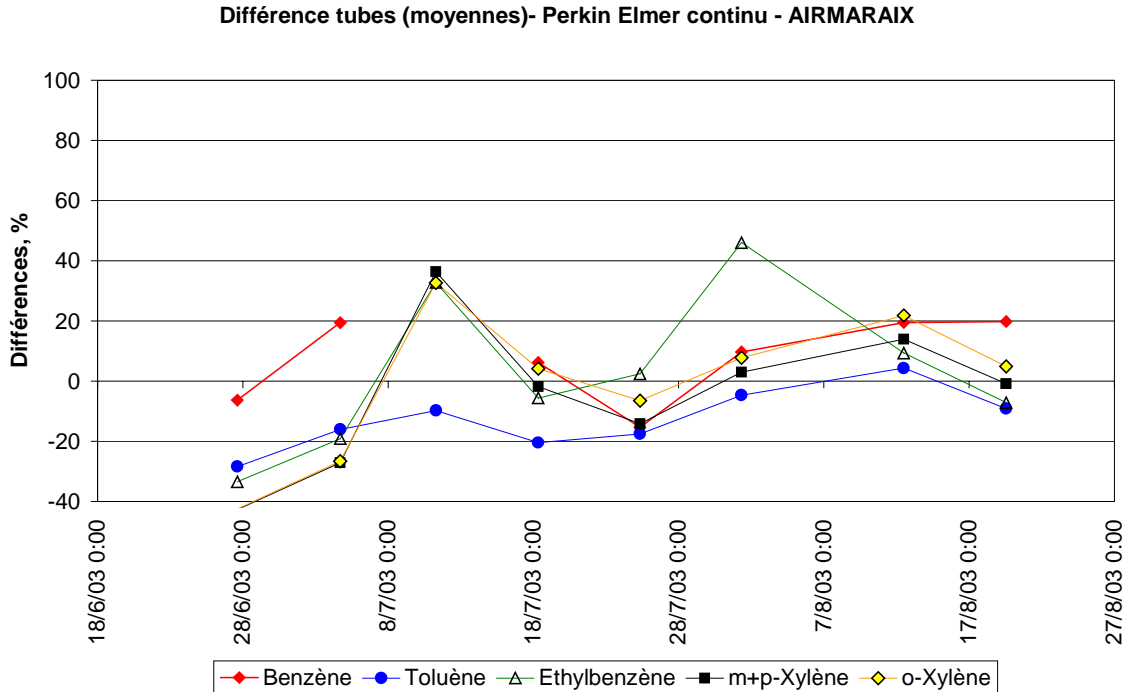
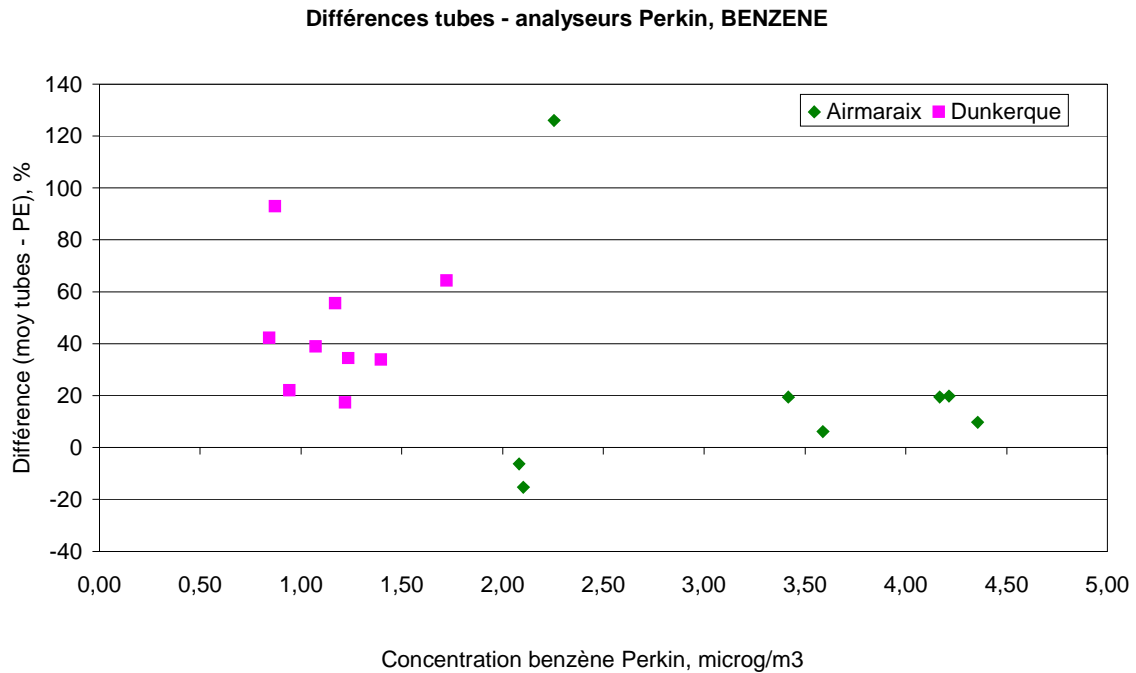


Figure 20 : différences entre les moyennes des mesures tubes passifs et l'analyseur pour tous les composés à Marseille, sur toutes les périodes de 7 jours

Nous nous sommes également intéressés aux différences sur les mesures du benzène en fonction de la concentration. Ainsi, nous avons placé l'ensemble des valeurs pour Dunkerque et Marseille sur le même graphique : voir Figure 21.



*Figure 21 : différences des moyennes des tubes 7 jours par rapport aux concentrations données par les analyseurs Perkin Elmer, en %, en fonction des teneurs en benzène, pour Dunkerque et Marseille*

Les concentrations mesurées sont très différentes sur les deux sites, et les comportements ne sont absolument pas semblables : il n’y a pas de tendance, ni sur un site ni sur l’autre. Les effets pouvant expliquer ces différences de valeurs entre les deux sites sont :

- une augmentation de la dispersion lorsque les concentrations sont très basses,
- peut-être un effet des variations de température : à Marseille, la période a recouvert un intervalle de temps toujours très chaud (période de canicule), alors qu’à Dunkerque la température a probablement plus varié sur la période, de mai à septembre, que pour la campagne à Marseille,
- un effet du couple [composé/adsorbant] : en effet, les deux précédents phénomènes devraient jouer pour tous les composés, or nous avons vu que ce n’est pas le cas.

Ainsi, nous pensons que la forte surestimation des valeurs mesurées en benzène à Dunkerque vient du fait que le débit de prélèvement utilisé pour les calculs de concentrations a été déterminé en chambre d’exposition, pour des concentrations de 5 à 6 µg/m<sup>3</sup>. La concentration jouant un rôle sur le débit de prélèvement, les paramètres déterminés à 5 µg/m<sup>3</sup> ne sont donc probablement plus valables pour des concentrations inférieures à 1,5 µg/m<sup>3</sup>. De plus, le débit de prélèvement déterminé en chambre l’est avec un mélange, où le toluène est présent avec une concentration d’environ 3 fois celle du benzène, ainsi que du xylène... Le toluène et les composés plus lourds ayant tendance à s’adsorber préférentiellement, lorsque ces composés se trouvent dans l’air ambiant à faibles concentrations (ce qui est le cas à Dunkerque), il reste plus de sites disponibles sur l’adsorbant pour le piégeage du benzène, ce qui peut expliquer, dans une certaine mesure, cette surestimation. On voit bien là qu’à de si basses concentrations, on atteint les limites d’utilisation de ce type de tubes et de ce type d’adsorbant pour le prélèvement du benzène.

Le recours à un adsorbant plus fort (comme le Carbopack X, utilisé en Grande-Bretagne) pourrait éventuellement pallier cette difficulté. Néanmoins, compte-tenu des faibles quantités de produit analysé, notamment sur les prélèvements à 7 jours, une erreur de 1 ng peut avoir des conséquences importantes. Dans ces circonstances, les blancs de tubes prennent également de l'importance, en benzène notamment, car il reste souvent un pic plus important pour ce composé, même après un conditionnement poussé des tubes, que pour les autres composés de la même famille.

#### 4.8 COMPARAISON DES EXPOSITIONS DE 7 JOURS ET DES EXPOSITIONS DE 14 JOURS

Compte-tenu du faible nombre de périodes à Dunkerque couvrant à la fois des expositions de 7 jours et des expositions de 14 jours : deux au total, nous ne donnerons pas de graphiques détaillés, composé par composé. Nous avons reporté sur le même graphique, les concentrations mesurées sur les tubes exposés pendant 14 jours, par rapport à la moyenne arithmétique des concentrations mesurées sur les deux périodes de 7 jours correspondantes (Figure 22). Les valeurs sont à chaque fois moyennées sur les lots de 6 tubes.

Nous reportons les mêmes données (expositions de 14 jours par rapport aux moyennes des expositions de 7 jours) pour tous les composés, pour Airmaraix : voir Figure 23.

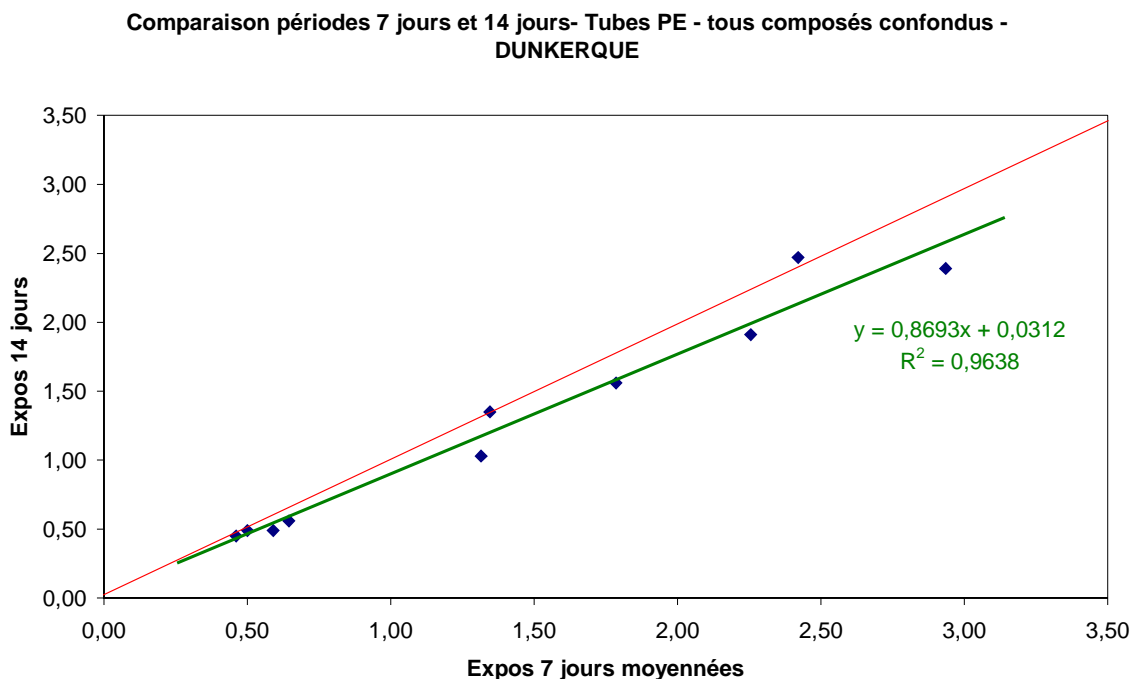


Figure 22 : comparaison tubes 7 jours / tubes 14 jours sur tous les BTEX - Dunkerque

Sur Dunkerque, les valeurs sont bien corrélées dans l'ensemble puisque le coefficient est de 0,96. Néanmoins, les expositions de 14 jours ont tendance à donner des concentrations légèrement inférieures à celles de 7 jours.

Comparaison périodes 7 jours et 14 jours - Tubes PE - tous composés confondus - AIRMARAIX

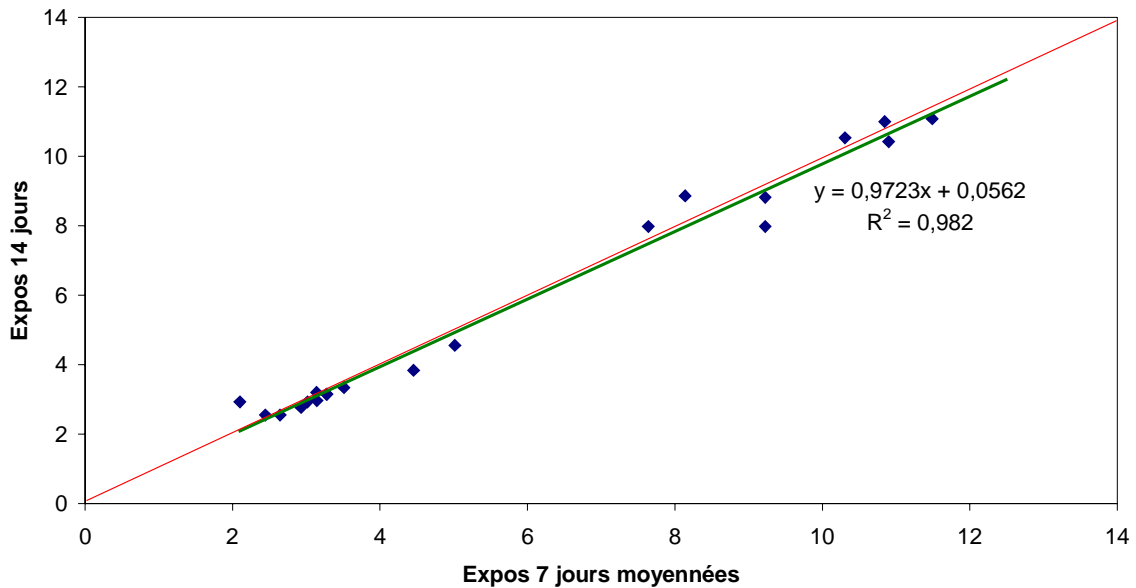


Figure 23 : comparaison tubes 7 jours / tubes 14 jours sur tous les BTEX -Marseille

Pour Marseille en revanche, où les concentrations sont plus représentatives d'un air urbain, avec des concentrations sur lesquelles cette méthode a été mise au point, les corrélations sont très bonnes pour l'ensemble des composés sur l'ensemble du domaine de concentrations, de 2 à 12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : ainsi, les expositions de 7 et de 14 jours sont quasiment identiques puisque la pente de la droite de régression est de 0,97, et la corrélation est excellente avec un  $R^2$  de 0,98.

#### 4.9 GESTION DES BLANCS DE TUBES

L'INERIS utilisant principalement des tubes axiaux, la quantité de produits analysés est très petite : quelques nanogrammes sur un tube, correspondant à quelques microgrammes par mètre cube d'air. La qualité des blancs est donc primordiale, surtout lors d'une campagne où à la fois les durées d'exposition sont courtes et les concentrations attendues sont faibles. A titre de comparaison, la quantité de produit analysée sur les blancs des tubes Radiello est de l'ordre de 4 ng de benzène, ce qui représente environ 2 % de la quantité de produit analysé sur un tube exposé (communication de H. Plaisance, EMD). A l'INERIS, les quantités analysées vont de quelques nanogrammes à une dizaine de nanogrammes de produit, les blancs sont compris entre 0,2 et 0,8 ng de produit, ce qui correspond à environ 10 % de l'analyse. Si les blancs sont moins bons que 1 ng, le tube est reconditionné. Pour ces campagnes, comme pour tous les prélèvements passifs effectués depuis un an, le blanc de tous les tubes a été vérifié par l'analyse avant utilisation. On espère ainsi avoir suffisamment de recul sur la qualité des tubes (qui ont tous été utilisés, donc vérifiés plusieurs fois) pour alléger ce dispositif de contrôle.



## 5. CARACTERISTIQUES DE LA CHAMBRE D'EXPOSITION DE L'INERIS

Elles sont résumées dans le tableau suivant. Ces caractéristiques sont basées sur la norme NF-EN 13528-2. La figure représente le schéma de la chambre.

**Fonctionnement dynamique de la chambre :** elle a été principalement conçue pour travailler dans des conditions stabilisées. Ainsi, le volume n'a pas été réduit, et le principe de la thermostatisation (circulation d'un fluide caloporteur dans une double enveloppe, l'ensemble étant calorifugé) minimise les échanges avec l'extérieur. Le but visé était d'obtenir une bonne stabilité sur des périodes de 2 à 4 semaines. N'ayant pas fait d'essais de variations de température, nous ne savons donc pas quelle est la dynamique possible à atteindre. En ce qui concerne les variations de concentrations, la dynamique dépend de la vitesse de renouvellement du mélange gazeux. Actuellement, la chambre d'un volume de 155 litres fonctionne avec un taux de renouvellement de 300 litres/heures. Il faut donc environ 2 heures entre deux niveaux de concentration, temps nécessaire pour renouveler au moins 3 fois le volume, pour obtenir une concentration stabilisée. Ce temps a effectivement été vérifié par analyse des concentrations en BTEX, sur un échelon de concentrations.

L'équivalence des différentes positions et orientations des préleveurs dans la chambre, montrant l'homogénéité des concentrations de la veine gazeuse, a également été vérifiée.

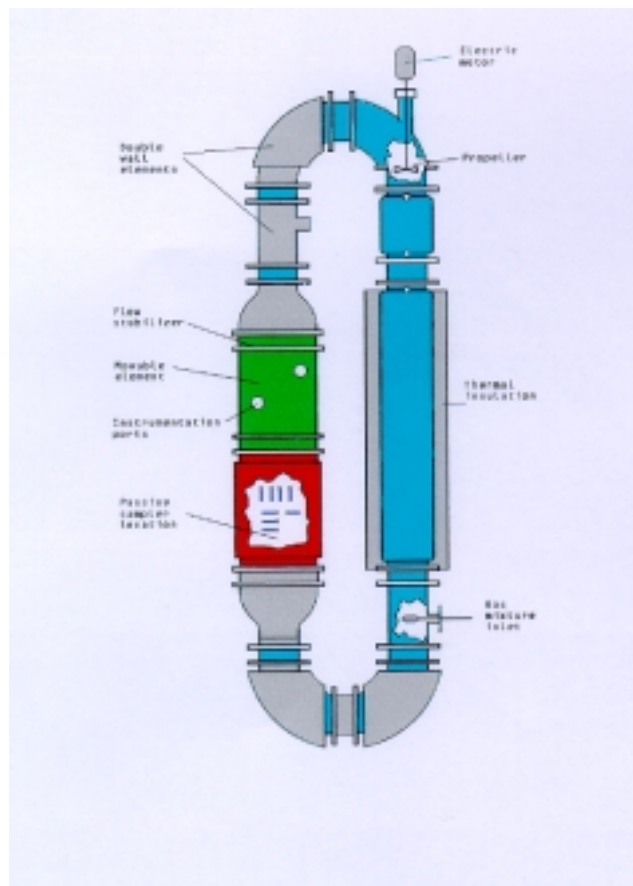


Figure 24 : schéma de la chambre d'exposition de l'INERIS (Extrait de Diffusive Monitor)

<b>Caractéristiques de la chambre</b>	<b>Conditions des essais réalisés pour le LCSQA</b>	<b>Rappel : caractéristiques demandées par la norme</b>
<b><i>Configuration générale</i></b>		
Enceinte en verre à double enveloppe, thermostatée par circulation d'un fluide caloporteur. Volume interne : 155 l environ.		
Dimensions de la partie exposition : hauteur 50 cm x Ø 30 cm		
Débit de fuite : 150 l/h (1 renouvellement/heure)	Débit de fuite porté à 300 l/h lors de l'exposition de tubes Radiello (vitesse de prélèvement élevée)	
Quantité de tubes exposés : dépend du type de tubes : compromis vitesse de prélèvement/taux de renouvellement de la chambre	Essais réalisés sur 40 tubes en simultané : 20 tubes Radiello BTX + 20 tubes axiaux Perkin Elmer	Mini 12 tubes
<b><i>Paramètres physiques</i></b>		
Vitesse d'air : 0,1 à 2 m/s	Fonctionnement actuel à 1 m/s	Vitesse d'air : 0,1 à 2 m/s
Température : - 10 °C à + 40 °C (chambre thermostatée et isolée)	Fonctionnement actuel : 20 °C	Temp. : + 10°C à + 30°C
Humidités relatives : 30 %RH – 80 %RH (à toutes les températures)	Fonctionnement actuel : 50 %RH	Humidités relatives : 20 %RH – 80 %RH
	Pas d'impossibilité de principe pour faire varier les paramètres, mais dynamique non déterminée (température en particulier)	

<p align="center"><b>Caractéristiques de la chambre</b></p> <p><i>Paramètres chimiques</i></p>	<p align="center"><b>Conditions des essais réalisés pour le LCSQA</b></p>	<p align="center"><b>Rappel : caractéristiques demandées par la norme</b></p>
<p>Interférents : oui</p>	<p>Actuellement introduction supplémentaire de toluène pour un essai conc(toluène) = 20 x conc(benzène)</p>	<p>Interférents : oui</p>
<p>Suivi des concentrations en ligne (semi-continu) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- COV divers par préconcentration (toutes les heures) et analyse GC/MS, appareil Entech/Agilent</li> <li>- BTX par analyseur Syntech Spectra (PID+FID)</li> <li>- Ozone, NO<sub>x</sub>, CO par analyseurs en continu (existants dans l'unité AIRE)</li> </ul>	<p>Suivi réalisé par prélèvements actifs suivi d'analyse sur chaîne à part, ATD400/GC/FID : celui-ci est réalisé plusieurs fois par jour (piquages existants)</p>	
<p>Air de mélange : Prévu en 2004 : générateur d'air purifié ayant un débit de qq centaines de l/h</p>	<p>Air de mélange : air de qualité FID fourni par un cadre de bouteilles</p>	
<p>Teneurs visées : quelques ppbv à quelques dizaines de ppbv ; au-delà, éventuelle contamination possible....</p> <p><i>Nota : Existence à l'INERIS d'un générateur d'atmosphères contrôlées en dans les gammes ppmv et ppbv</i></p>	<p>Essais réalisés jusqu'à présent :</p> <p>VL en benzène (5 µg/m<sup>3</sup>) avec toluène = 20 µg/m<sup>3</sup></p> <p>Essai haute concentration en toluène en cours (100 µg/m<sup>3</sup>)</p> <p>Possibilité d'étudier des cycles de concentration avec des analyses en ligne (suivi de la dynamique à valider)</p>	

## 6. SYNTHÈSE DES ESSAIS RÉALISÉS EN CHAMBRE SUR DES TUBES BTX

---

Nous avons complété en 2003 les essais précédemment réalisés en chambre, au NPL et à l'INERIS, ainsi que ceux réalisés sur les tubes Radiello par l'École de Mines de Douai dans des conditions standard de vitesse du vent, température et hygrométrie : 1 m/s, 20 °C, 50 % HR. Trois jeux de concentrations en benzène/toluène/xylène ont été réalisés :

C1 = 5/15/5 µg/m<sup>3</sup>,

C2 = 10/30/10 µg/m<sup>3</sup>,

C3 = 20/60/20 µg/m<sup>3</sup> environ.

Les durées d'exposition vont de 3 à 15 jours. Les tubes testés sont de deux types : les axiaux et les radiaux.

Les tubes axiaux sont de trois types :

- des tubes Radiello-Perkin Elmer (type I), de fabrication INERIS, où une cartouche Radiello compatible avec les tubes Perkin Elmer a été chargée de Carbotrap B. Cette configuration permet un bon contrôle de la longueur de diffusion, et de plus la maille de la cartouche Radiello étant très fine, on a moins de problèmes de pertes d'adsorbant que dans les tubes Perkin Elmer classiques,
- des tubes passifs Perkin Elmer, avec la grille d'origine, chargés de Carbopack B (type II),
- des tubes passifs Perkin Elmer chargés de Carbotrap B (type III).

Ces deux derniers types de tubes sont en principe équivalents, les deux adsorbants sont très comparables en composition, seule la taille des grains (le mesh) change (voir les résultats en 6.1).

Les tubes radiaux sont les cartouches BTX commercialisées par la Fondazione Salvatore Mauggeri (corps diffusif jaune).

Nous rappelons qu'un essai d'exposition simultanée de 14 jours sur des tubes Radiello et Perkin Elmer est lourd, parce qu'aux 14 jours d'exposition, il faut rajouter la préparation et vérification des blancs de tubes, puis les analyses en deux lots, l'étalonnage du CG pour les tubes Radiello n'étant pas le même que pour les tubes Perkin Elmer. Ceci vient du fait que les quantités de produits échantillonnés sont très différentes pour les deux techniques : ainsi, la quantité de benzène recueillie sur les tubes Radiello est 60 fois supérieure à celle analysée sur les tubes Perkin Elmer. Nous devons donc étalonner donc la chaîne d'analyse sur les deux gammes de concentration.

### 6.1 MESURES SUR LES TUBES AXIAUX

Le tableau 6 et les figures 23, 25 et 26 reportent les débits de prélèvements sur les trois types de tubes axiaux disponibles pour le mélange C1. La figure 24 reporte les débits de prélèvement sur les tubes RPE pour le mélange C2. Les débits de prélèvement sont légèrement plus faibles sur les tubes RPE par rapport aux autres tubes, parce que la

distance de diffusion est légèrement plus grande. Les tubes PE Carbotrap et Carbopack ont en revanche exactement les mêmes vitesses de prélèvement, et nous retrouvons les valeurs de la littérature<sup>4</sup>. Les débits semblent chuter légèrement au cours du temps pour le toluène et le xylène, mais en fait la valeur au jour 0 est la valeur calculée, ce qui explique qu'elle puisse être un peu supérieure aux valeurs mesurées parce que c'est une valeur « idéale ». Les valeurs mesurées sont elles très stables sur la période. En revanche sur le benzène, on observe une légère chute du débit de prélèvement. Sur les tubes RPE, il n'y a pas de différence de comportement entre les concentrations C1 et C2.

Expositions jours	RPE (type I)	PE Carbopack (type II)	PE Carbotrap (type III)
0	0,49	0,63	0,63
3	0,55	0,66	0,67
5	0,48	0,61	0,59
14	0,43	0,56	0,55

*Tableau 6 : débits de prélèvements en ml/min pour le benzène à 5 µg/m<sup>3</sup> sur différents types de tubes axiaux*

---

<sup>4</sup> HELLEN H., HAKOLA H., LAURILA T., HILTUNEN V., KOSKENTALO T. : « Aromatic hydrocarbon and MTBE measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers ». Sci Total Environ., vol. 298, pp 55-64, 2002

Tubes RPE Carbotrap B (type I)  
exposés à la concentration C1 (5-15-5)

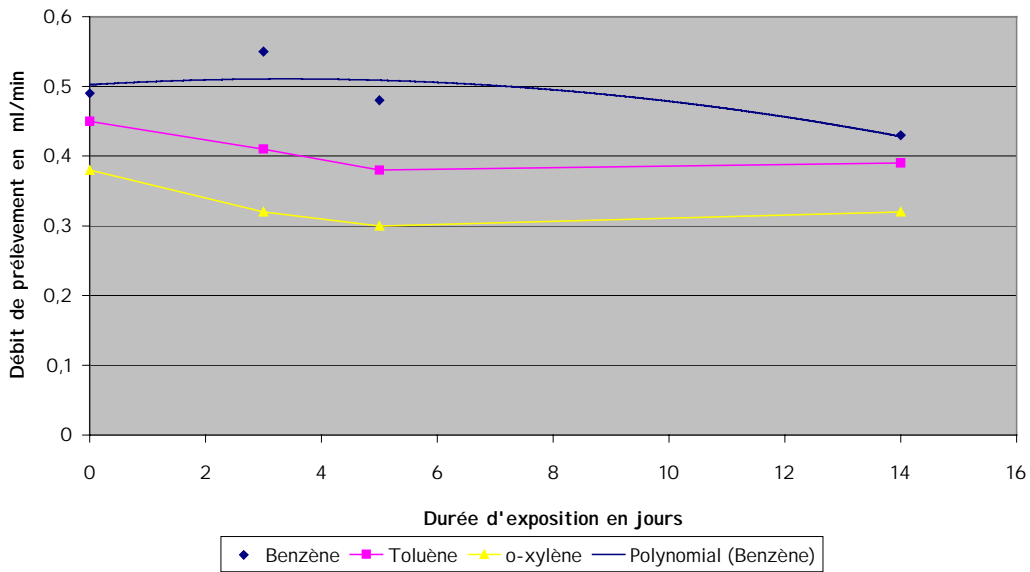


Figure 25 : débits de prélèvement en fonction de la durée d'exposition aux BTX – tubes RPE – Carbotrap B (C1)

Tubes R.P.E Carbotrap B (type I)  
exposés à la concentration C2 (10-30-10)

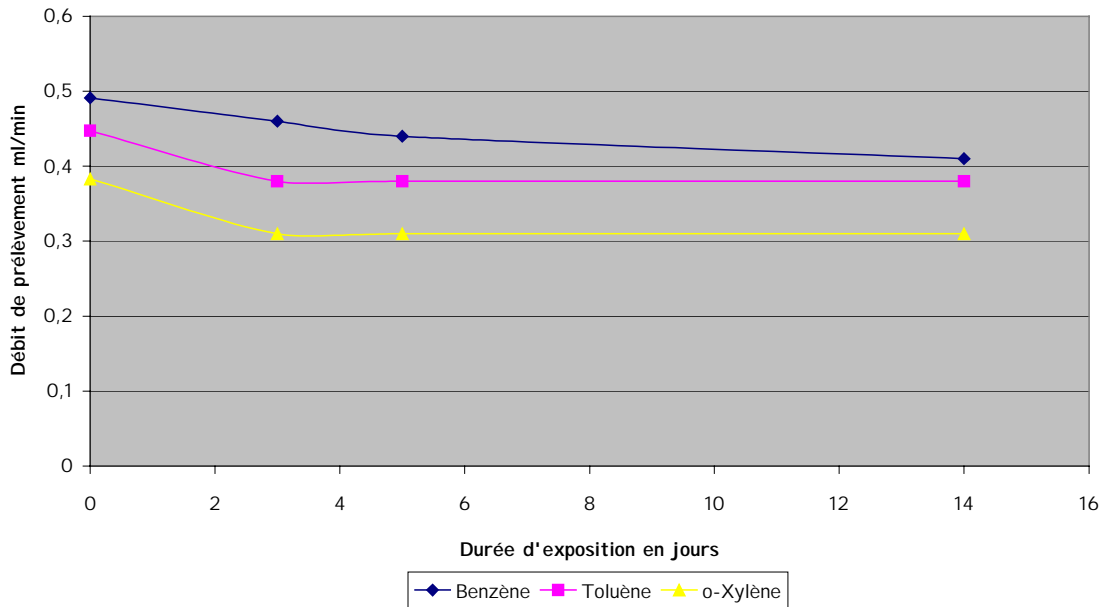


Figure 26 : débits de prélèvement en fonction de la durée d'exposition aux BTX – tubes RPE – Carbotrap B (C2)

Tubes PE Carbopack B (type II)  
exposés à la concentration C1 (5-15-5)

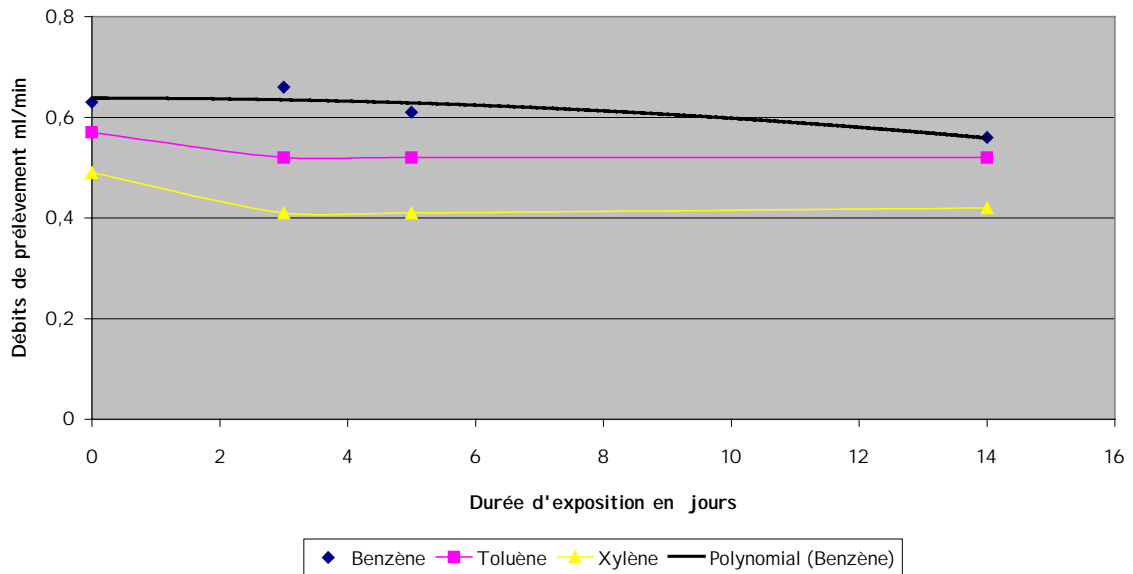


Figure 27 : débits de prélèvement en fonction de la durée d'exposition aux BTX – tubes Perkin Elmer – Carbopack B –(C1)

Tubes P.E Carbotrap B (type III)  
exposés à la concentration C1 (5-15-5)

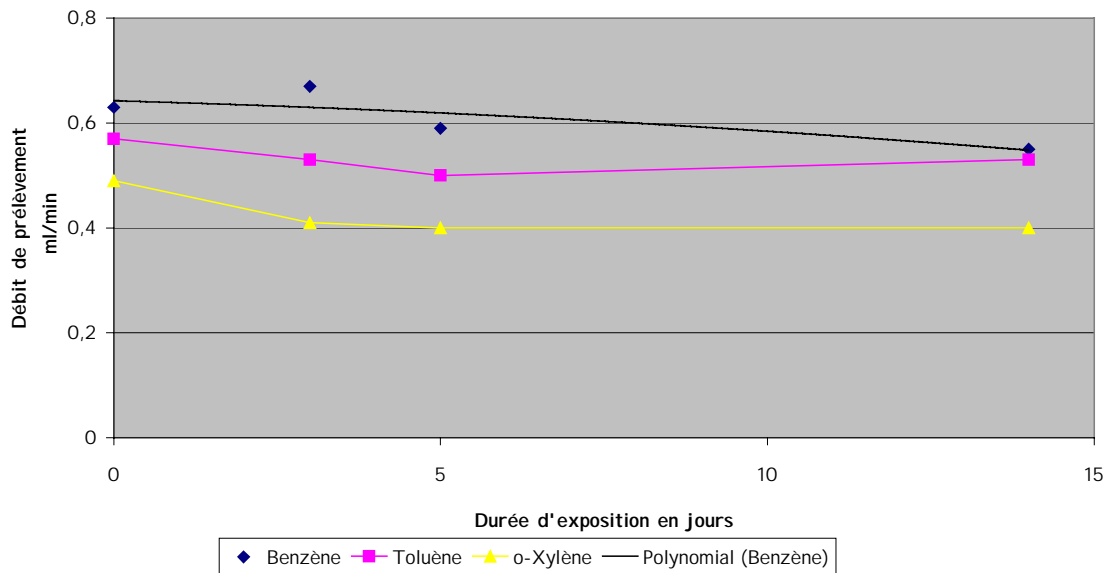


Figure 28 : débits de prélèvement en fonction de la durée d'exposition aux BTX – tubes Perkin Elmer – Carbotrap B (C1)

## 6.2 MESURES SUR LES TUBES RADIAUX

La Figure 29 présente l'essai réalisé en 2003 dans la chambre de l'INERIS sur un lot neuf de tubes Radiello, pour compléter les essais déjà réalisés à l'EMD et à l'INERIS sur le mélange C1. Les essais au NPL sur les tubes Radiello n'ont pas porté sur ces concentrations. On remarque que la chute du débit de prélèvement pour le benzène, déjà signalée par l'EMD sur des concentrations plus importantes, et par l'INERIS pour les mêmes concentrations que cet essai, est encore plus marquée sur ce lot neuf : le débit à 3 jours est plus élevé, et celui à 14 jours plus bas que ce que l'on observe habituellement. Il y peut-être donc un effet de série sur ce phénomène.

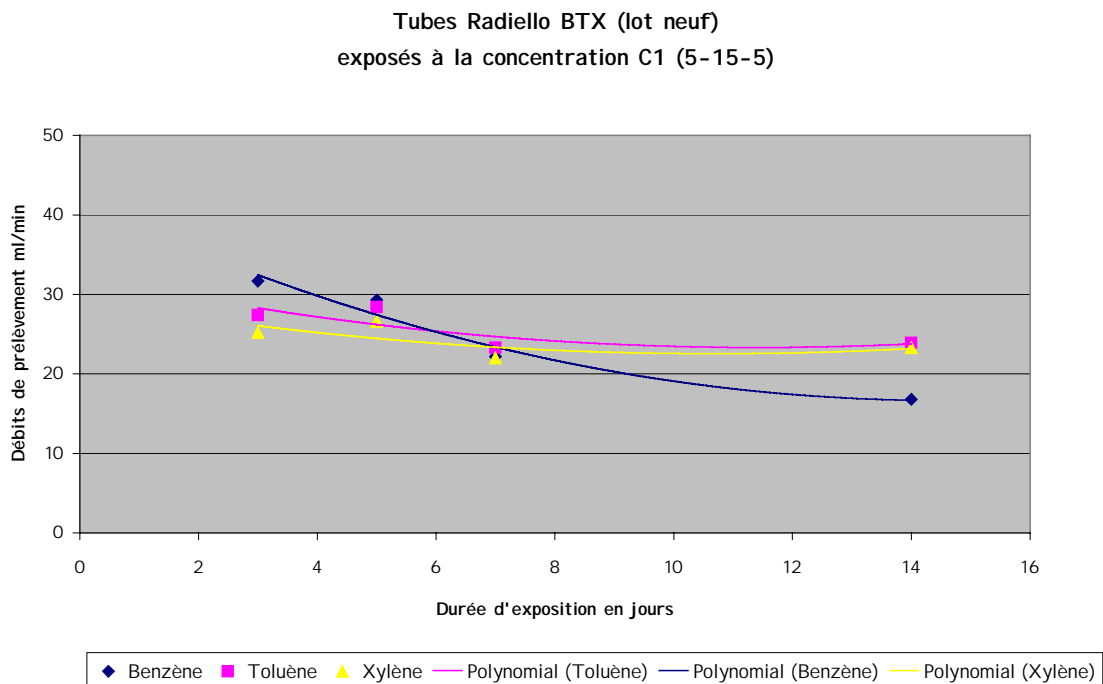


Figure 29 : débits de prélèvement en fonction de la durée d'exposition aux BTX – tubes Radiello (C1)

La Figure 30 représente les débits de prélèvements mesurés au NPL pour la concentration C2. Si, pour le benzène, le débit à 3 jours est très semblable à celui mesuré pour le mélange C1 à l'INERIS, en revanche le débit à 14 jours n'a pas chuté autant que lors de notre dernier essai. Là encore, ce peut être un effet du lot utilisé.



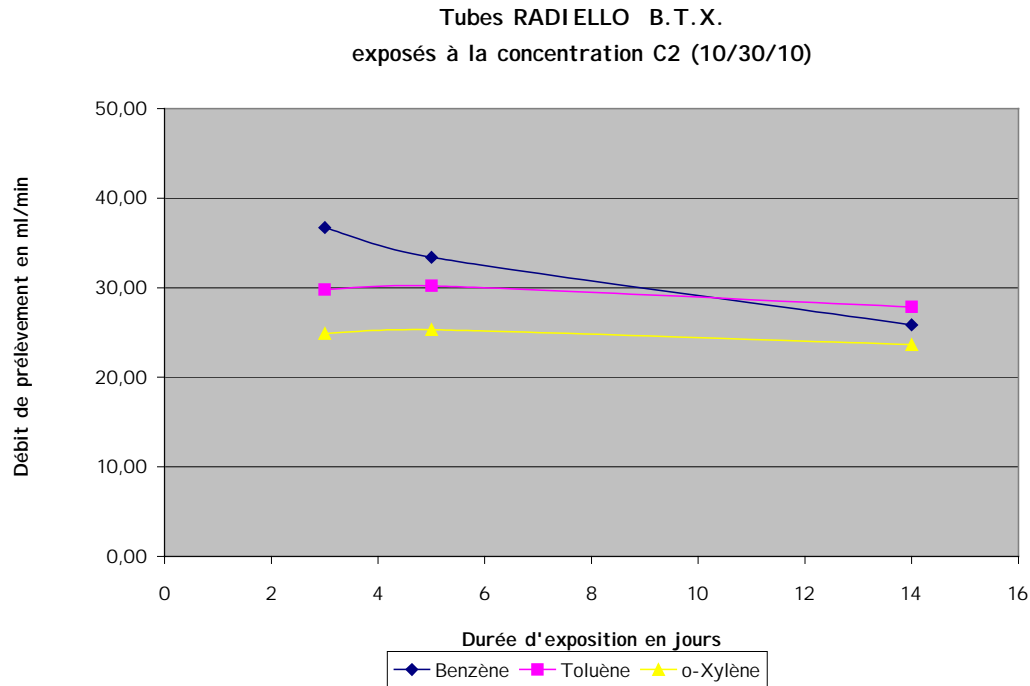


Figure 30 : débits de prélèvement en fonction de la durée d'exposition aux BTX – tubes Radiello (C2)

### 6.3 COMPARAISON TUBES AXIAUX – TUBES RADIAUX

Le Tableau 7 et la Figure 31 représentent les résultats de mesure en chambre, au NPL et à l'INERIS, sur les tubes RPE, pour le mélange C1. Si les valeurs mesurées à 3 et 5 jours sont légèrement différentes entre le NPL et le dernier essai INERIS, en revanche à 14 jours les résultats sont comparables et les deux essais réalisés à l'INERIS donnent des résultats quasi-identiques.

Exposition jours	Essai NPL	1 <sup>er</sup> essai INERIS	2 <sup>ème</sup> essai INERIS
0	0,49		
3	0,55		0,40
5	0,48		0,38
7		0,41	0,39
14	0,43		0,40
15		0,40	

Tableau 7 : débits de prélèvement, en ml/min, du benzène à 5 µg/m<sup>3</sup> sur les tubes RPE (type I)

Tubes RPE - Carbotrap B exposés au benzène à 5 µg/m<sup>3</sup>

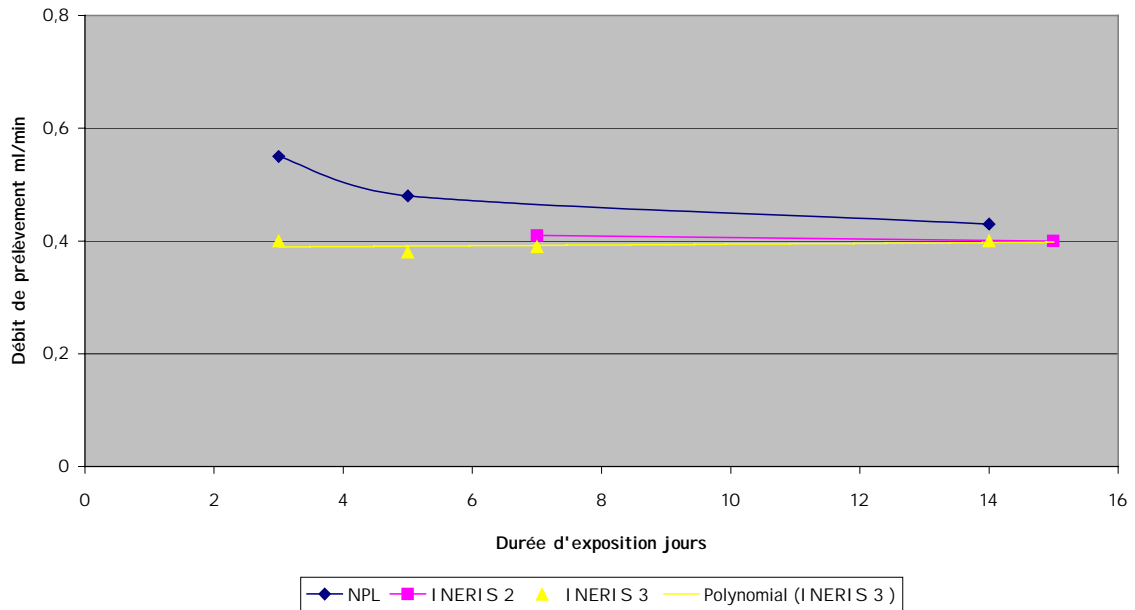


Figure 31 : débits de prélèvement en fonction du temps d'exposition au benzène à 5 µg/m<sup>3</sup> - différents essais – tubes RPE Carbotrap B

La Figure 32 représente les différents débits de prélèvements mesurés lors des essais d'exposition des tubes Radiello au benzène dans le mélange C1 : des données publiées par l'EMD, et les deux essais de l'INERIS, dont le dernier sur le lot neuf. On remarque que les débits mesurés par l'EMD et l'INERIS lors de l'essai numéro 2 sont très semblables : 27 ml/min au 7<sup>ème</sup> jour, et 24-25 ml/min au 14<sup>ème</sup>-15<sup>ème</sup> jour. Bien sûr, notre essai sur le lot neuf se démarque fortement puisqu'à 7 jours on est déjà à 23 ml/min, et au 14<sup>ème</sup> jour le débit chute à 16 ml/min. Dans le même temps, les tubes RPE ne connaissent pas une telle chute : il ne peut donc s'agir d'un effet lié à la chambre.

Tubes Radiello BTX exposés au benzène à 5 µg/m<sup>3</sup>

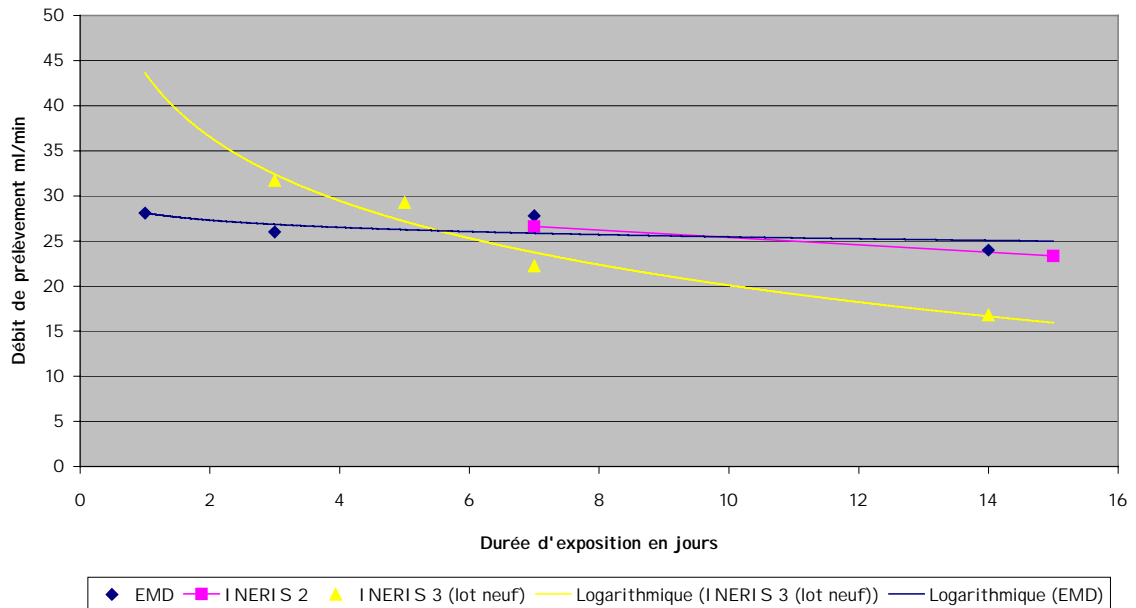


Figure 32 : débits de prélèvement en fonction du temps d'exposition au benzène à 5 µg/m<sup>3</sup> – différents essais - tubes Radiello BTX

Sur les tubes Radiello, les débits de prélèvements mesurés à l'EMD comme à l'INERIS montrent une dispersion assez importantes sur les 7 premiers jours. Ainsi, bien que nous ayons tracé des courbes de tendance, on peut considérer ces valeurs relativement stables sur les 7 premiers jours. En revanche le débit de prélèvement chute pour l'exposition de 14 jours dans tous les essais. Les essais complémentaires réalisés à l'EMD devraient néanmoins permettre de modéliser le comportement d'adsorption sur cette période, et donc de corriger les concentrations mesurées en fonction d'un effet de dose : [concentration × temps].

A l'INERIS, nous continuerons de travailler sur les tubes axiaux RPE et Perkin Elmer que nous utilisons depuis des années, et qui nous ont donné toutes satisfactions sur des applications variées : campagne Macbeth, Journée sans voitures 1998 à Nancy....

## 7. CONCLUSION

---

Les tubes thermodésorbables RPE, de même que les tubes passifs axiaux de type Perkin Elmer simples, chargés d'adsorbant de type Carbotrap B ou Carbopack B, sont particulièrement bien adaptés à la mesure du benzène sur des périodes de 14 jours, dans la gamme de concentrations autour de la valeur limite -pour la moyenne annuelle- de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Théoriquement, des expositions jusqu'à un mois sont possibles, elles sont d'ailleurs citées dans les tables de débits de prélèvement à l'environnement, pour le Tenax et le Chromosorb 106 (voir l'annexe 3) mais ce point demanderait à être validé en chambre d'exposition sur les adsorbants graphités comme le Carbotrap ou le Carbopack B.

Pour des expositions plus courtes que 14 jours, et/ou des concentrations très basses, l'utilisation de tubes thermodésorbables Radiello sera préférable. Néanmoins, les travaux réalisés à l'Ecole des Mines de Douai devraient permettre, en modélisant l'adsorption, d'utiliser les tubes Radiello pour des durées plus longues, par l'utilisation de facteurs correctifs.

On dispose ainsi, en ce qui concerne le prélèvement par diffusion sur tubes thermodésorbables, de méthodes complémentaires pour l'établissement de la valeur moyenne annuelle du benzène, en conformité avec la Directive-fille, dans tous les cas de figure rencontrés en France à l'air ambiant. Au vu du nombre d'essais réalisés depuis plusieurs années, ces méthodes commencent à être bien connues et validées en laboratoire comme sur le terrain. Cela permettra en 2004 de faire un bilan complet de leurs performances en regard des normes européennes, et du texte-guide sur l'équivalence de méthodes alternatives par rapport à une méthode de référence. Ce bilan sera effectué en commun avec l'EMD. Il donnera lieu à la rédaction d'un rapport commun courant 2004.

Les deux méthodes de prélèvement sur tubes Radiello et tubes axiaux Perkin Elmer, suivies de la thermodésorption et de l'analyse par GC/FID, sont applicables par les AASQA à partir des études LCSQA. Les essais de l'INERIS sur les tubes RPE/Perkin Elmer sont directement utilisables par les AASQA. Les attentes des AASQA en matière de prélèvement passif du benzène devraient ainsi être satisfaites.

## 8. REFERENCES

---

- HELLEN H., HAKOLA H., LAURILA T., HILTUNEN V., KOSKENTALO T. : « Aromatic hydrocarbon and MTBE measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers ». *Sci Total Environ.*, vol. 298, pp 55-64 (2002)
- MARTIN N.A., DUCKWORTH P., HENDERSON M. H., MARLOW D. J., GOODY B. A. : « Determination of the 7-day and 14-day 1,3-butadiene diffusive uptake rates for the sorbent Carboxack X employed in Perkin-Elmer-tupe axial samplers ». *Diffusive Monitor*, n°14, HSE Editions (2003) : téléchargeable sur le site HSL : <http://www.hsl.gov.uk/publications/issue14.pdf>
- WIDEQVIST U., VESELY V., JOHANSSON C., POTTER A., BRORSTROM-LUNDEN E., SJOBERG K., JONSSON T. : « Comparison of measurement methods for benzenes and toluene ». *Atmosph. Envir.*, vol 37, pp 1963-1973 (2003)
- ZDANEVITCH I., GUILLARD D. : « Utilisation du Turbomatrix/GC Perkin Elmer pour l'analyse de COV prélevés sur tubes - Précurseurs d'ozone – partie 3 » Rapport LCSQA-INERIS, décembre 2003

## 9. LISTE DES ANNEXES

---

**ANNEXE 1** : tableaux de résultats -valeurs en BTEX- des analyseurs Turbomatrix Perkin Elmer et tubes passifs Perkin Elmer, à Dunkerque et Airmarais – campagne été 2003

**ANNEXE 2** : tableaux issus du projet de norme ISO 16017-2 pour l'aide à la sélection d'adsorbants

**ANNEXE 3** : débits de prélèvements publiés pour des tubes axiaux (type Perkin Elmer) pour différents COV : ces données, principalement destinées aux applications hygiène du travail, ont été rassemblées en Grande-Bretagne par le HEALTH & SAFETY LABORATORY ; document fourni par Perkin Elmer France.