

# **ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**ETUDE n°3**

**ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL  
DES RESEAUX A LA MESURE DES COV**

**Nadine LOCOGE, Jean-Claude GALLOO  
avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS,  
Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL  
Décembre 2003**





**RESUME de l'étude n°3 du rapport d'activités de l'EMD 2003**  
**Etude suivie par: Nadine Locoge**

**Tel.: 03 27 71 26 19**

**ASSISTANCE ET FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX A  
LA MESURE DES COV**

Cette étude a pour objectifs d'une part la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX et de COV spécifiques suite à la mise en place de ces appareils dans les stations de mesure, d'autre part une assistance aux réseaux pour la mise en place et la vérification du bon fonctionnement des analyseurs et le contrôle qualité relatif à ces analyseurs. En particulier, la dernière partie est consacrée à un exercice d'intercomparaison au travers d'une circulation de canisters dans le but de vérifier et d'assurer la qualité des mesures de COV dans l'ensemble des réseaux concernés.

Dans le cadre de cette étude, la formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'utilisation aussi bien des analyseurs de BTEX (sous forme d'un stage d'une durée de 2,5 jours) que des analyseurs de COV spécifiques (sous forme de contacts téléphoniques ou de rencontres avec le personnel des réseaux en charge de ces analyseurs) a été poursuivie au cours de l'année 2003.

Des actions plus ponctuelles ont été menées, telles que :

- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer
- l'analyse de mélanges gazeux étalons contenant les 5 BTEX ou les 31 COV spécifiques visés dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant ont été réalisés. Dans certains cas, ces analyses ont conduit à l'échange des mélanges gazeux concernés par le fabricant lorsque des écarts importants entre teneur certifiée et teneur évaluée, parfois de plus de 40%, avaient été mis en évidence.
- Echantillonnage et analyse de l'air contenu dans un canister prélevé à proximité d'un analyseur de BTEX lorsque des résultats surprenants sont obtenus avec cet analyseur. L'analyse chromatographique a été menée avec détection FID pour la quantification des COV et de manière complémentaire avec détection en spectrométrie de masse de manière à identifier les composés présents.

Un autre type d'action a consisté en l'organisation et l'animation d'une journée utilisateur concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C10) mis en place par les AASQA en 2001.

L'EMD a également participé, notamment au travers de deux exposés, à un atelier de travail européen concernant la mesure des COV spécifiques au sein de la Communauté Européenne afin de faire le point concernant les mesures menées à ce jour dans les différents pays et d'envisager les projets pour le futur en particulier

en termes de méthode de référence, de stratégie de surveillance en fonction des objectifs affichés et de la nécessité d'exercices d'intercomparaison.

Finalement l'ensemble des travaux LCSQA menés à l'EMD dans le domaine des COV ont été présentés au cours du séminaire technique du 20 juin 2003.

En dernier lieu, un second exercice d'intercomparaison concernant la mesure des COV spécifiques a débuté en 2003. Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003 a été de 8. L'exercice d'intercomparaison comprendra à terme quatre types d'échantillons gazeux : un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis par la liste de priorité européenne et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents.

Au cours de l'année 2003, une 1<sup>ère</sup> circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon a eu lieu au courant du mois de novembre, une 2<sup>ème</sup> circulation concernant les échantillons d'air ambiant aura lieu au mois de janvier/février 2004.

Dans un premier temps, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en totalité à un effet mémoire qui reste cependant limité.

Les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation, de l'ordre de 5% et des écarts par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation montre l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme.

Enfin une analyse plus fine de l'ensemble des résultats (étalon et air ambiant) sera réalisée lorsque l'ensemble des analyses seront parvenues à l'EMD et notamment au travers du calcul d'un Z-score.

# SOMMAIRE

<b>1 - INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR A LA MESURE DES BTEX.....</b>	<b>1</b>
2.1 – Organisation de la formation.....	1
2.2 – Programme .....	2
<b>3 – ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS BTEX.....</b>	<b>2</b>
3.1 – Objectif .....	2
3.2 – Travaux menés .....	2
3.3 – Comparaison des teneurs évaluées avec l’analyseur de BTEX et avec des prélèvements par canister suivis d’une analyse en différé au laboratoire.....	3
3.3.1 – Protocole d’échantillonnage.....	3
3.3.2 – Résultats de l’analyse qualitative de l’air contenu dans le canister par couplage GC/MS .....	4
3.3.3 – Résultats de la quantification des BTEX par analyse en CPG et détection FID .....	9
<b>4 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR A LA MESURE DES COV SPECIFIQUES .....</b>	<b>10</b>
4.1 – Formation à l’utilisation des analyseurs de COV .....	10
4.2 – Organisation de réunions utilisateurs et participation à un séminaire technique .....	10
4.3 – Participation à un atelier de travail concernant la mesure des COV12	
<b>5 – CIRCULATION DE CANISTERS.....</b>	<b>12</b>
5.1 – But .....	12
5.2 – Protocole.....	13
5.3 – Résultats de la circulation de canisters .....	17
5.3.1 – Outil de calcul des écarts.....	17
5.3.2 – Mélange gazeux « AIR ZERO » .....	17
5.3.3 – Mélange gazeux « ETALON » .....	20
<b>5 – CONCLUSION.....</b>	<b>23</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>25</b>
<b>ANNEXE I.....</b>	<b>27</b>

<b>ANNEXE II</b> .....	<b>31</b>
<b>ANNEXE III</b> .....	<b>33</b>
<b>ANNEXE IV</b> .....	<b>41</b>
<b>ANNEXE V</b> .....	<b>55</b>

## **1 - INTRODUCTION**

Cette activité, menée dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), a pour objectifs d'une part la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTEX suite à la mise en place de ces appareils dans les stations de mesure, d'autre part une assistance aux réseaux pour la mise en place et la vérification du bon fonctionnement des analyseurs. En dernier lieu, suite à la mise en place d'analyseurs de COV spécifiques dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air au cours de l'année 2001, un autre axe d'action consiste à assurer la continuité de la qualité des mesures de COV spécifiques dans l'ensemble de ces réseaux. Pour ce faire, un second exercice d'intercomparaison au travers d'une circulation de canisters a été organisé suite aux enseignements tirés d'un premier exercice du même type conduit au cours de l'année 2002.

## **2 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR A LA MESURE DES BTEX**

### **2.1 – Organisation de la formation**

Dans le cadre de la formation à l'utilisation des analyseurs de BTEX, la formation est organisée sous la forme d'un stage qui a pour but d'initier le personnel des Réseaux de Surveillance de la Qualité de l'Air à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse du point de vue théorique et pratique, de leur présenter les techniques de préconcentration et de leur indiquer comment exploiter les chromatogrammes délivrés par les analyseurs.

La formation d'une durée de 2,5 jours se déroule au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, elle s'adresse en priorité aux personnels des réseaux déjà équipés d'analyseurs BTEX.

L'encadrement des deux premières journées est pris en charge par deux enseignants-chercheurs et un technicien de l'Ecole des Mines Douai.

Un ingénieur et une technicienne de l'INERIS participent à la formation de la dernière demi-journée.

Le nombre de stagiaires est limité, dans la mesure du possible, à six personnes, à raison d'un ou deux représentants par réseau. La session s'est déroulée du 24 au 26 juin 2003, les réseaux concernés par ce stage étaient équipés ou en cours d'équipement de l'analyseur VOC 71M environnement SA pour la majorité, un seul était équipé de l'analyseur GC 855 Syntech et une demi-journée supplémentaire lui a été consacré pour la présentation de cet analyseur.



Ces réseaux étaient les suivants :

- LIG'AIR (Orléans)
- AIR LANGUEDOC ROUSSILLON (Montpellier)
- ASQUADRA (Valence)
- AREMA LILLE METROPOLE (Lille)
- REMARTOIS (Béthune)

## **2.2 – Programme**

Comme l'indique le programme détaillé en annexe I, la première journée est consacrée à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, d'un point de vue théorique et pratique. Au cours de la deuxième journée, l'analyseur BTX et son mode de fonctionnement sont présentés dans le détail (et par conséquent le stage est particulièrement axé sur un analyseur d'un constructeur en particulier équipant la majorité des réseaux participant à la session de stage concernée), l'exploitation des données chromatographiques et les performances de l'appareil sont également étudiées. Les problèmes pratiques, et en particulier l'étalonnage, sont traités.

La dernière demi-journée est consacrée à la présentation des résultats de l'évaluation de l'analyseur BTEX concerné par la session du stage et à une discussion entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants.

## **3 – ASSISTANCE TECHNIQUE POUR LE FONCTIONNEMENT DES ANALYSEURS BTEX**

### **3.1 – Objectif**

L'objectif est d'apporter une aide technique lors de la mise en œuvre des dispositifs de mesure des BTEX, et plus particulièrement lorsque des campagnes autour d'émetteurs industriels sont menés en vue de valider avec certitude les teneurs mesurées à l'aide de ces analyseurs automatiques.

### **3.2 – Travaux menés**

Les aides apportées au cours de cette année ont consisté essentiellement à des conseils téléphoniques. Les principaux points qui ont été abordés concernent la mise en œuvre des mélanges gazeux étalon et en particulier la mise à pression atmosphérique du gaz utilisé pour réaliser l'étalonnage de l'analyseur, la stratégie à adopter pour mettre en évidence d'éventuelles fuites sur le circuit fluidique d'un analyseur et solutions afin d'y remédier.

D'autres actions ont consisté, par exemple, à apporter une aide concernant la certification de bouteilles étalon BTEX basses teneurs comme en dispose la majorité des réseaux et pour l'ensemble des COV présents dans les mélanges gazeux étalon. C'est au total cinq mélanges gazeux étalon qui ont été analysés. Pour trois d'entre eux, les teneurs évaluées à l'EMD étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par le fabricant et les incertitudes associées à ces teneurs certifiées mais pour deux d'entre eux, des écarts importants (de plus de 40%) ont été mis en évidence pour le para+méta-xylène pour un mélange et pour le para+méta-xylène et

l'ortho-xylène pour un autre mélange. Ces écarts ont entraînés l'échange des mélanges gazeux concernés par le fabricant.

Un dernier type d'action a consisté à apporter une aide technique à un réseau lorsque le bon fonctionnement de l'analyseur de BTEX était remis en cause compte tenu des teneurs observées. Ce dernier point est abordé dans le paragraphe suivant.

### **3.3 – Comparaison des teneurs évaluées avec l'analyseur de BTEX et avec des prélèvements par canister suivis d'une analyse en différé au laboratoire**

Lors de campagnes de mesure réalisées autour de sites industriels susceptibles d'émettre des COV, il est parfois difficile d'attribuer avec certitude des teneurs aux composés que sont les BTEX mesurés à l'aide d'analyseurs de BTEX. En effet, les émissions de COV liées aux zones industrielles sont fortement dépendantes du type de composés utilisés dans les différents process et les COV détectés assez différents de ceux habituellement mesurés dans les zones urbaines de proximité automobile ou urbaine de fond. Or, il s'est avéré que pour le réseau AREMASSE équipé à la fois d'un analyseur BTEX avec détection FID et d'un analyseur BTEX avec détection PID, dans certaines conditions, les deux analyseurs placés au même point de prélèvement ne donnaient pas de résultats concordants concernant les teneurs en BTEX. L'hypothèse émise a donc été la présence d'un composé susceptible de coéluer avec les BTEX et détecté avec l'un des détecteurs (le détecteur FID n'étant pas spécifique) et non détecté par l'autre détecteur (le détecteur PID est relativement spécifique puisque équipé d'une lampe avec un potentiel d'ionisation à 10,6eV, seuls les composés ayant un potentiel d'ionisation inférieur et en particulier les composés aromatiques seront quantifiés). Afin d'essayer de comprendre d'où pouvait provenir cet écart, il a été jugé utile de comparer les teneurs délivrées par ces analyseurs automatiques de BTEX à celles déterminées lors d'un prélèvement à l'aide d'un canister et après analyse de l'air contenu dans ce canister en différé sur un analyseur de COV spécifiques avec détection FID et de manière complémentaire avec détection en spectrométrie de masse de manière à identifier les composés présents.

#### **3.3.1 – Protocole d'échantillonnage**

Afin de disposer d'un élément de comparaison fiable, il a été choisi de procéder à un prélèvement d'air dans un canister pendant quatre heures. Le dispositif de prélèvement joint au canister est constitué d'un système de régulation de débit appelé " vériflo " et d'un filtre en acier inoxydable de porosité 2µm afin d'éviter l'introduction de poussières à l'intérieur du dispositif de prélèvement ou du canister.

### 3.3.2 – Résultats de l'analyse qualitative de l'air contenu dans le canister par couplage GC/MS

Afin d'identifier avec certitude les COV présents dans l'air échantillonné, il a été jugé utile de réaliser une identification précise de l'ensemble des pics chromatographiques ayant des temps de rétention proches des BTEX mesurés à l'aide des analyseurs automatiques. Une analyse a donc été réalisée à l'aide d'un couplage chromatographie en phase gazeuse (GC)/ Spectrométrie de masse (MS). L'hypothèse envisageable pour expliquer les observations menées sur les deux analyseurs étant la coélution de certains COV d'origine industrielle avec les BTEX.

Le chromatogramme complet est présenté sur la figure 1 et le tableau I présente l'identification des principaux pics chromatographiques conduite à l'aide de la spectrométrie de masse. Le composé majoritaire identifié en GC-MS est le toluène. A noter que les autres composés majoritaires identifiés sont le benzène, l'éthyl benzène, les para+méta-xylènes et l'ortho-xylène.

L'empreinte chromatographique révèle d'autres pics mais qui sont situés à des temps de rétention éloignés des BTEX visés ou qui restent minoritaires par rapport aux BTEX.

**Tableau I : identification des principaux pics**

<b>Temps de rétention (minute)</b>	<b>Composé identifié</b>
14,209	dichlorométhane
24,514	benzène
32,796	toluène
39,747	éthyl benzène base fin de pic : composé fluoré
40,325	para + méta-xylènes
41,988	ortho-xylène
46,539	triméthyl benzène
48,534	hexaméthyl trisiloxane
48,715	triméthyl benzène

L'analyse complète avec détection par spectrométrie de masse a été réalisée pour l'ensemble des pics chromatographiques situés entre le benzène et l'ortho-xylène et donc susceptibles d'être coélusés avec les BTEX sur un analyseur de BTEX équipé d'une colonne chromatographique comportant le même type de phase stationnaire mais de longueur moins importante que celle équipant l'analyseur à l'aide duquel l'analyse a été conduite à l'EMD. Les résultats sont présentés sur les figures 2 à 4 et les pics identifiés sont répertoriés dans les tableaux II à IV.

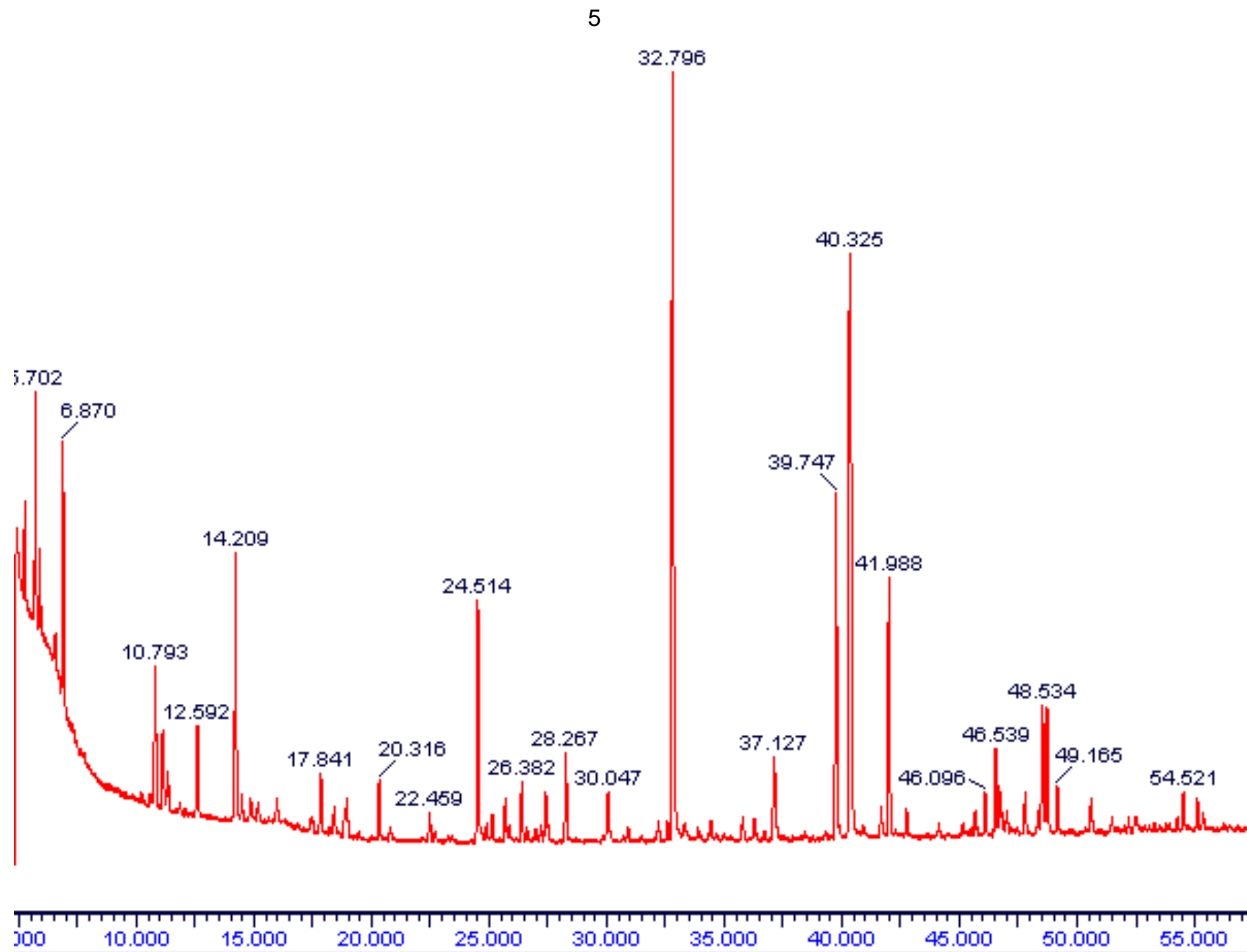
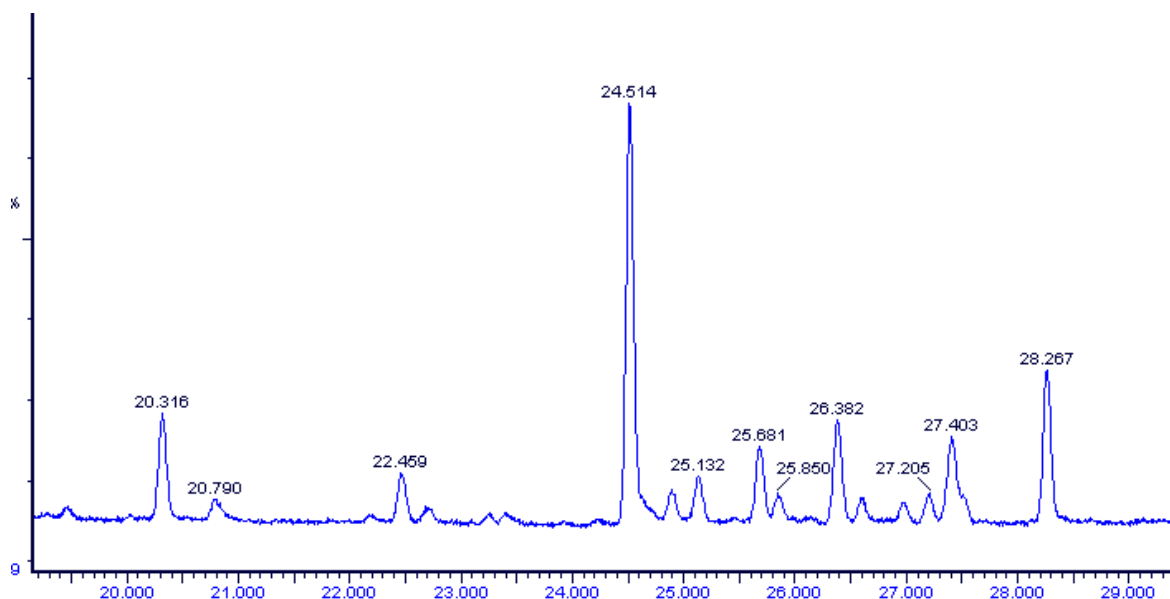


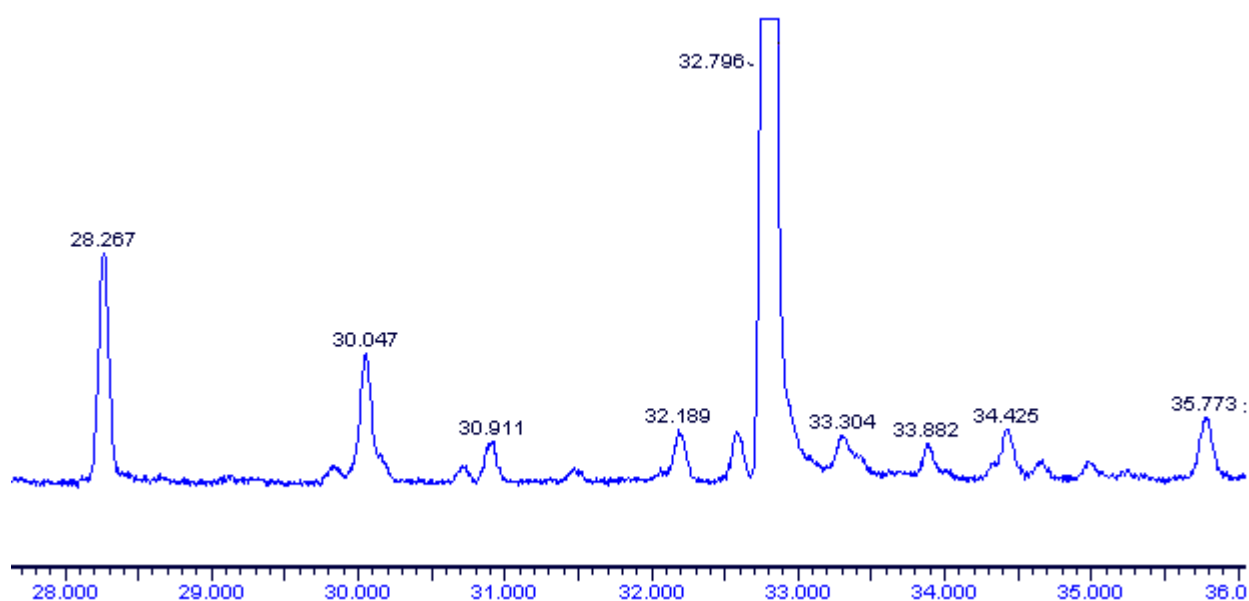
Figure 1 : Chromatogramme complet



**Figure 2 : zoom du chromatogramme obtenu dans la zone des temps de rétention du benzène**

**Tableau II : identification des pics observés à des temps de rétention proches du benzène**

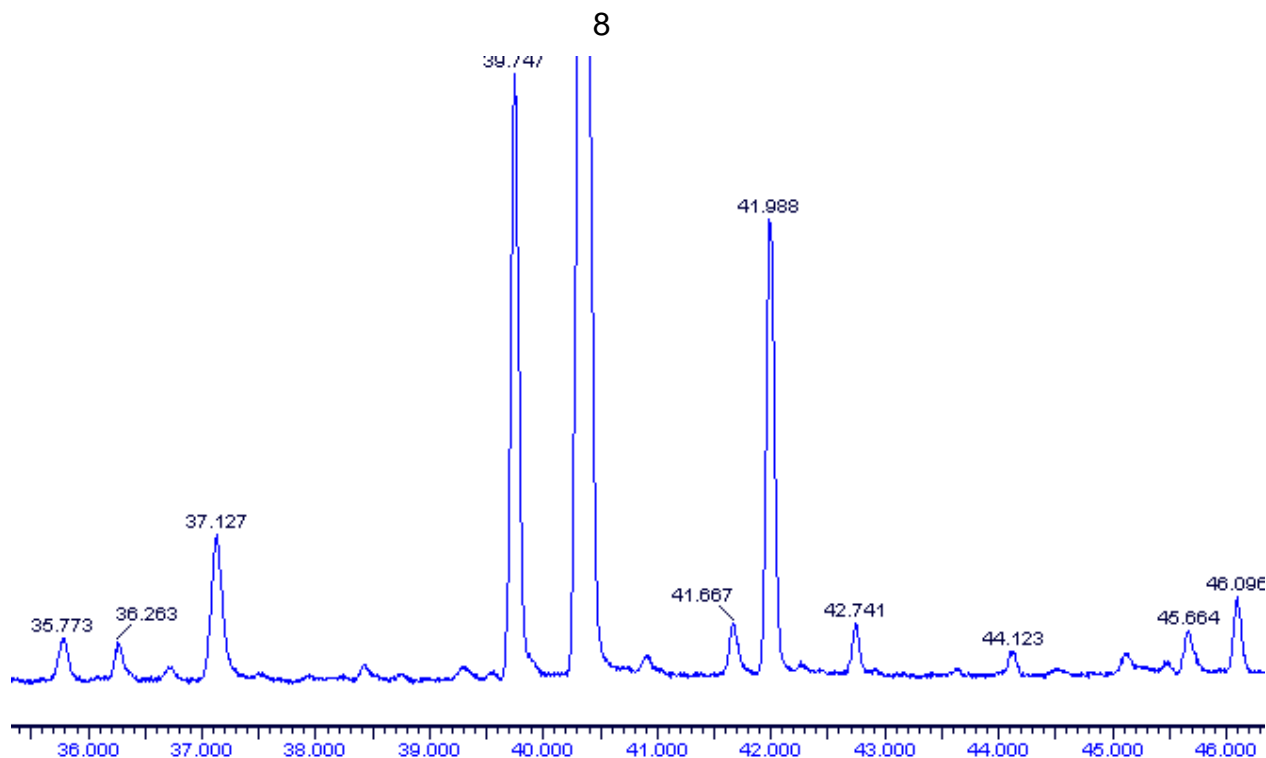
Temps de rétention (minute)	Composé identifié
20,316	hexane
20,790	éthylacétate
22,459	propyl pentène ou méthylcyclopentane
22,681	dichloroéthane
<b>24,514</b>	<b>BENZENE</b>
24,893	tétrachlorométhane
25,132	cyclohexane
25,681	2-méthylhexane
25,850	2,3-diméthylpentane
26,382	3-méthylhexane
26,592	composé oxygéné (éther)
26,977	diméthylcyclopentane
27,205	composé non identifié
27,403	début du pic : alcane ramifié en C <sub>7</sub> fin du pic : trichloroéthylène
28,267	heptane



**Figure 3 : zoom du chromatogramme obtenu dans la zone des temps de rétention du toluène**

**Tableau III : identification des pics observés à des temps de rétention proches du toluène**

Temps de rétention (minute)	Composé identifié
28,267	heptane
30,047	début du pic : méthylcyclohexane fin du pic : 2 hexanone
32,189	triméthylpentane
32,580	alcane ramifié en C <sub>8</sub>
<b>32,796</b>	<b>TOLUENE</b>
33,304	alcane ramifié en C <sub>8</sub>
33,882	méthyl heptane ou éthyl heptane
34,425	composé oxygéné (hexanal ?)
35,773	octane



**Figure 4 : zoom du chromatogramme obtenu dans la zone des temps de rétention des xylènes**

**Tableau IV : identification des pics observés à des temps de rétention proches des xylènes**

Temps de rétention (minute)	Composé identifié
35,773	octane
36,263	tétrachloroéthylène
36,701	composé fluoré
37,127	pic parasite (phase colonne)
38,434	cyclohexane substitué
39,286	composé fluoré
<b>39,747</b>	<b>ETHYLBENZENE</b> base fin de pic : composé fluoré
<b>40,325</b>	<b>para + méta XYLENES</b>
40,920	alcane ramifié en C <sub>9</sub>
41,667	2 composés coélus : styrène + composé non identifié
<b>41,988</b>	<b>Ortho XYLENE</b>
42,741	nonane
44,123	isopropylbenzène
45,664	benzaldéhyde
46,096	propylbenzène

Au vu de ces résultats, il n'apparaît pas de composé en concentration relativement importante et susceptible d'interférer dans la quantification des BTEX. De plus, les analyses fines en couplage GC-MS et la recherche du composé élué sur la totalité de la largeur du pic pour chacun des cinq pics correspondants aux BTEX ont permis de s'assurer de l'élution d'un seul composé pour chacun des pics. Par conséquent, il s'agit donc avec certitude des composés indiqués et notamment du benzène pour le pic élué à 24,514min.

### 3.3.3 – Résultats de la quantification des BTEX par analyse en CPG et détection FID

Après analyse par couplage GC/MS, l'air contenu à l'intérieur du canister a été analysé à l'aide de l'analyseur automatique de COV spécifiques VOC-AIR Chrompack. Pour cet analyseur, équipé d'un système chromatographique multidimensionnel dans lequel la séparation des BTEX est assurée à l'aide d'une colonne CP Sil 5 CB. Aucune coélution des BTEX avec un autre COV n'a été mise en évidence au cours de l'analyse par GC/MS avec la programmation de température mise en place lors de cette analyse chromatographique.

Les profils des chromatogrammes sont identiques à ceux obtenus lors de l'analyse en GC/MS indiquant la présence des BTEX comme composés majoritaires.

Les teneurs en benzène, toluène, éthyl benzène, para+méta-xylène et ortho-xylène de l'air contenu dans le canister et quantifiées à l'aide de l'analyseur VOC AIR Chrompack sont présentées dans le tableau V.

**Tableau V : teneurs en BTEX de l'air du canister déterminées à l'aide de l'analyseur VOC-AIR Chrompack**

<b>Composé</b>	<b>AREMASSE Campagne SAULTAIN  prel : 20/02/03  concentration (ppb)</b>
<b>benzène</b>	0,82
<b>toluène</b>	2,63
<b>éthyl benzène</b>	0,79
<b>méta+para-xylènes</b>	2,02
<b>ortho-xylène</b>	0,70

Le ratio des teneurs ambiantes toluène/benzène rencontré dans l'environnement est généralement compris entre 2 et 4 (données de stations urbaines de proximité automobiles et urbaines de fond). Le ratio est ici de cet ordre de grandeur (3,2) indiquant une pollution sans doute largement d'origine automobile.



## **4 – FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L’AIR A LA MESURE DES COV SPECIFIQUES**

### **4.1 – Formation à l’utilisation des analyseurs de COV**

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l’ozone, des analyseurs de COV ont été implantés au cours de l’année 2001 dans quelques réseaux de mesure. L’EMD met son expérience au service des réseaux dans les domaines de l’assistance, de la formation et de la qualité de la mesure des COV.

Plusieurs actions ponctuelles ont été menées notamment au travers de rencontres avec le personnel des réseaux en charge du fonctionnement des analyseurs de COV ou au travers de contacts téléphoniques suite à des comportements anormaux des analyseurs, concernant la validation des données (à partir des suivis des temps de rétention) ou la mise en place des techniques détalonnage...

D’autres actions ont porté, par exemple, sur l’analyse d’un mélange gazeux étalon contenant les 31 COV afin de vérifier la cohérence des teneurs évaluées à l’EMD avec la certification réalisée par le fabricant. Il s’est avéré que pour tous les composés (à l’exception du 1,2,3-triméthyl benzène) les teneurs évaluées à l’EMD étaient cohérentes avec les teneurs certifiées par le fabricant associées sur ces teneurs certifiées.

Un dernier type d’action a consisté en la préparation de pièges de préconcentration permettant la mesure des 31 COV avec un volume de perçage supérieur à 600mL, c’est au total 12 pièges qui ont été préparés au cours de l’année 2003. En effet, la composition de ces pièges a été mise au point à l’EMD au cours de l’étude visant à permettre la mesure automatique des 31 COV visés dans la directive ozone et les pièges ne sont donc pas des produits standard de la gamme Perkin Elmer.

Outre ces actions relativement ponctuelles, trois autres activités ont été menées et sont détaillées dans les trois paragraphes suivants.

### **4.2 – Organisation de réunions utilisateurs et participation à un séminaire technique**

Une réunion a été organisée afin de faire le point sur le fonctionnement au cours de l’année 2002 des analyseurs de COV spécifiques (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) mis en place dans les AASQA en 2001. Cette réunion a eu lieu à l’Ecole des Mines de Douai le 23 janvier 2003. Etaient présents à cette réunion les participants suivants :

- Dominique Robin, Grégory GILLE	<b>AIRMARAIX</b>
- Alain Cornille,	<b>ATMO Picardie</b>
- Fabrice Finet, Emmanuel Moussu	<b>ASCOPARG</b>
- Guy Clauss, Yannick Sander	<b>ASPA</b>
- Isabelle Zdanévitch,	<b>INERIS</b>
- Souad Bouallala, Rémy Stroebel	<b>ADEME</b>
-Thierry Léonardis, Jean Claude Galloo, Laurence Depelchin, Isabelle Fronval, Agnès Borbon, Nadine Locoge	<b>EMD</b>

Il s'agit de la seconde réunion concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C10) mis en place par les AASQA en 2001.

Les appareils acquis par les AASQA présentes sont des analyseurs constitués d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un préconcentrateur TurboMatrix de Perkin Elmer permettant la mesure en continu (on-line) ou en différé (off-line) de nombreux composés organiques volatils.

L'ordre du jour était le suivant :

10h00 : Accueil

10h30-12h45 : Bilan de la circulation des canisters 2002

- présentation des résultats de la 1<sup>ère</sup> campagne de circulation (EMD)
- présentation des résultats de l'étude LCSQA 2002 concernant l'étalonnage des analyseurs de COV (EMD)
- discussion
  - point sur le fonctionnement des analyseurs de COV ( $\neq$  réseaux utilisateurs)
  - difficultés éventuelles
- présentation de l'utilisation des données ( $\neq$  réseaux)

13h00 : Repas

14h00 - 16h00 : Réflexion autour des actions à mettre en œuvre en 2003 dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air.

- utilisation des données de concentrations
- circulation de canisters en 2003 souhaitée
- fiche LCSQA sur la mesure des composés toxiques
- tests sur piège au chlorure de lithium

De manière générale, il est apparu une nette amélioration du fonctionnement des analyseurs de COV au cours de l'année 2002 par rapport à ce qui avait été constaté au cours de l'année 2001.

Suite à cette réunion, il a été décidé d'organiser au cours de l'année 2003, un second exercice d'intercomparaison à l'aide de canisters avec un plus grand nombre de participants qu'au cours du premier exercice (le nombre de participants était de 4 pour l'exercice conduit en 2002) et avec une procédure analytique plus finalisée (un protocole de mise en œuvre des canisters sera rédigé et plusieurs analyses successives seront conduites) afin de pouvoir analyser avec plus de précision l'ensemble des résultats obtenus par les différents participants.

Compte tenu du nombre important de données accumulées au cours des années 2002 et 2003 en terme de concentration horaires de COV, il semble intéressant de mener une réflexion quant à l'utilisation de ces données. En effet, il semble que l'utilisation des données soit indispensable afin d'assurer la continuité du programme et de justifier les efforts financiers et les moyens de personnel conséquents qui y ont été consacrés jusqu'ici.

Une solution consisterait à démarrer une thèse dans ce domaine avec l'appui de l'ADEME, de l'EMD et de l'INERIS à la suite notamment des travaux de la doctorante Agnès Borbon dont la thèse avait pour titre « Le comportement des hydrocarbures non-méthaniques en zone urbaine : identification et contribution des sources ».

En dernier lieu, il a été également évoqué au cours de cette réunion l'éventualité de choisir le thème « mesure et surveillance des COV » comme un des fils conducteurs du séminaire LCSQA du 20 juin 2003.

Un séminaire a donc été organisé le 20 juin 2003 au LNE et l'EMD a présenté l'ensemble des travaux conduits dans le domaine des COV en particulier au cours de l'année 2003. Les différents exposés (disponibles sur le site [www.LCSQA.org](http://www.LCSQA.org)) étaient les suivants :

- Mesures en continu : analyseurs BTEX, Nadine LOCOGE et Alexandre TOMAS
- Mesures en continu des COV : bilan de l'utilisation des analyseurs de COV spécifiques, Nadine LOCOGE
- Etalonnage des analyseurs de COV, Nadine LOCOGE et Agnès BORBON
- Qualité de la mesure des COV : exercice d'intercomparaison, Nadine LOCOGE et Agnès BORBON
- Traitement des données (HCNM C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>) issues d'un système Turbomatrix/GC/FID, Agnès BORBON

### **4.3 – Participation à un atelier de travail concernant la mesure des COV**

Au mois de mars 2003, le centre européen de recherche sur l'environnement situé à Ispra en Italie a organisé un atelier de travail sur la mesure des COV précurseurs de l'ozone.

Chaque pays de la communauté européenne était représenté par un expert qui avait pour rôle de présenter l'état de l'art de la mesure des COV dans son propre pays afin de faire un point sur la stratégie d'échantillonnage et d'analyse des COV dans chacun des pays membres de la communauté européenne. L'agenda de cette atelier de travail est joint en annexe II. La première journée a donc été consacrée essentiellement à la présentation des méthodes d'échantillonnage et d'analyse des COV et aux niveaux rencontrés dans chacun des pays tandis que la seconde journée était plutôt consacrée à l'identification et à la discussion des problèmes potentiels inhérents à la mesure de ces COV et aux projets pour le futur en particulier en termes de méthode de référence, de stratégie de surveillance en fonction des objectifs affichés et de la nécessité d'exercices d'intercomparaison.

Dans ce cadre l'EMD a présenté deux exposés :

- l'un concernant la mesure et les niveaux de COV mesurés en France et dont le résumé est présenté en annexe III,
- le second concernant l'utilisation de canisters pour la mesure des COV et particulièrement les avantages et les inconvénients liés à cette technique d'échantillonnage et dont le résumé est présenté en annexe IV.

## **5 – CIRCULATION DE CANISTERS**

### **5.1 – But**

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés au cours de l'année 2001 dans quelques réseaux de mesure.

Dans le but de vérifier et d'assurer la qualité des mesures de COV, un premier exercice d'intercomparaison avec circulation de canisters dans l'ensemble des réseaux intéressés a été conduit au cours de l'année 2002 et il a été décidé au cours de la réunion utilisateurs du 23/01/2003 de reconduire le même type d'exercice au cours de l'année 2003.

## 5.2 – Protocole

### ➤ Organisation

Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003 a été de 8 :

- réseau AIRMARAIX (interlocuteurs directs : G.GILLE et D.ROBIN)
- réseau ASCOPARG (interlocuteurs directs : F.FINET et E. MOUSSU)
- réseau ASPA (interlocuteurs directs : G.CLAUSS et Y. SANDER)
- réseau ATMO PICARDIE (interlocuteurs directs : A. CORNILLE et B.ROCQ)
- réseau AIRPARIF (interlocuteurs directs : P.GARNOUSSI-MILOT, J.GAUDUIN et H.MARFAING)
- réseau AIRNORMAND (interlocuteur direct : S.LEMEUR)
- INERIS (interlocutrices directes : D.GUILLARD et I.ZDANEVITCH)
- EMD (analyseur on-line sur le site de Grande-Synthe)

L'exercice d'intercomparaison comprend quatre types d'échantillons gazeux:

- un échantillon d'air zéro pour lequel les concentrations en COV sont inférieures à 0,02 ppbv, en vue d'évaluer la qualité du blanc du système analytique et de déterminer les limites de détection,
- un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis par la liste de priorité européenne<sup>1</sup> avec des concentrations comprises entre 1 et 10 ppbv, dans le but de vérifier la cohérence de l'étalonnage entre les différents participants et l'EMD et de mettre en évidence d'éventuels problèmes analytiques,
- un échantillon d'air ambiant prélevé dans une station du réseau AREMA-LM, station de proximité de trafic située boulevard de la Liberté à Lille. Cette station est représentative des niveaux maximum d'exposition des populations situées dans un pôle urbain à l'infrastructure routière dense et où le transport routier constitue le principal émetteur.
- un échantillon d'air ambiant prélevé dans l'environnement immédiat de l'EMD de type périurbain. Ces deux derniers échantillons ont pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique lors de l'analyse d'un échantillon d'air réel, de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés et de quantifier les éventuels écarts entre les teneurs mesurées par le réseau et celles évaluées à l'EMD pour deux niveaux de concentrations différents.

La circulation des canisters s'est déroulée en deux temps, une 1<sup>ère</sup> circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon a eu lieu au courant du mois de novembre 2003, une 2<sup>ème</sup> circulation concernant les échantillons d'air ambiant aura lieu au mois de janvier/février 2004. Le déroulement complet de l'exercice est schématisé sur la figure 5. Après l'étape de nettoyage des canisters, l'analyse systématique des teneurs résiduelles est conduite, ces teneurs devant être inférieures à 0,02 ppbv avant introduction du mélange gazeux souhaité. L'analyse par l'EMD des échantillons gazeux est réalisée avant envoi et après retour des

<sup>1</sup> Kotzias D., Duane M. et Munari F., Sampling and analysis of volatile organic compounds (VOC) relevant for the formation of photochemical oxidants. Proc. of 3<sup>rd</sup> International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece, pp. 217-226, 1995.

canisters afin de s'assurer de la stabilité dans le temps des échantillons. Après la 1<sup>ère</sup> circulation les résultats sont communiqués aux participants afin de résoudre d'éventuels problèmes ou de répondre à certaines questions. Une telle organisation permet le traitement des problèmes au fur et à mesure de leur apparition.

### ➤ Matériel et méthodes

Le tableau VI reprend les configurations des systèmes analytiques utilisés par l'ensemble des participants. A l'exception du réseau AIR NORMAND, l'ensemble des autres participants sont équipés d'un analyseur Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur Turbomatrix. Le réseau AIR NORMAND est, quant à lui, équipé d'un analyseur Chromato-Sud constitué de deux modules de préconcentration et d'analyse chromatographique : l'un dédié à l'analyse des COV légers (de 2 à 5 atomes de carbone), l'autre à l'analyse des COV lourds (à plus de 6 atomes de carbone). Pour ce qui est de la configuration de l'analyseur Perkin Elmer, à l'exception du réseau ATMO PICARDIE qui dédie son système à l'analyse off-line des BTEX et des HAP<sup>2</sup>, les configurations sont sensiblement identiques pour l'ensemble des utilisateurs de cet analyseur .

A l'EMD et à l'ASPA, l'analyse quantitative utilise la méthode des coefficients de réponse relatifs théoriques en référence à la seule réponse expérimentale du propane, obtenue à partir d'une bouteille certifiée COFRAC à  $5,025 \pm 0,023$  ppm diluée ( $C_{\text{référence}}$ ). Rappelons que la réponse d'un FID est liée au nombre d'atomes de carbone de la molécule et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent<sup>3</sup>. La modification du temps de commutation permettant l'élution du propane sur la colonne dédiée à l'analyse des COV lourds (à plus de 5 atomes de carbone) est nécessaire pour le calcul des réponses atomiques relatives des composés en C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> détectés par le FID1.

Pour les participants ne disposant pas de ce type de bouteille, la procédure d'étalonnage utilise toujours la méthode des coefficients de réponse relatifs théoriques, cette fois, en référence aux réponses expérimentales du propane (FID2) et du benzène (FID1) du mélange étalon contenant les 31 COV. La concentration  $C_i$  du composé  $i$  est alors donnée comme suit:

$$C_i = \left[ n_{\text{référence}} \times \frac{C_{\text{référence}}}{A_{\text{référence}}} \right] \times \frac{A_i}{n_i}$$

où  $n_i$  : nombre d'atomes de carbone effectifs du composé  $i$   
 $n_r$  : nombre d'atomes de carbone effectifs du composé de référence (propane ou benzène)  
 $A_{\text{référence}}$  : aire du pic de référence (propane ou benzène)  
 $A_i$  : aire du composé  $i$

<sup>2</sup> Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

<sup>3</sup> Tranchant J., 1982. Manuel de chromatographie en phase gazeuse. Ed. Masson, 3<sup>ème</sup> édition, Paris, 504 p.

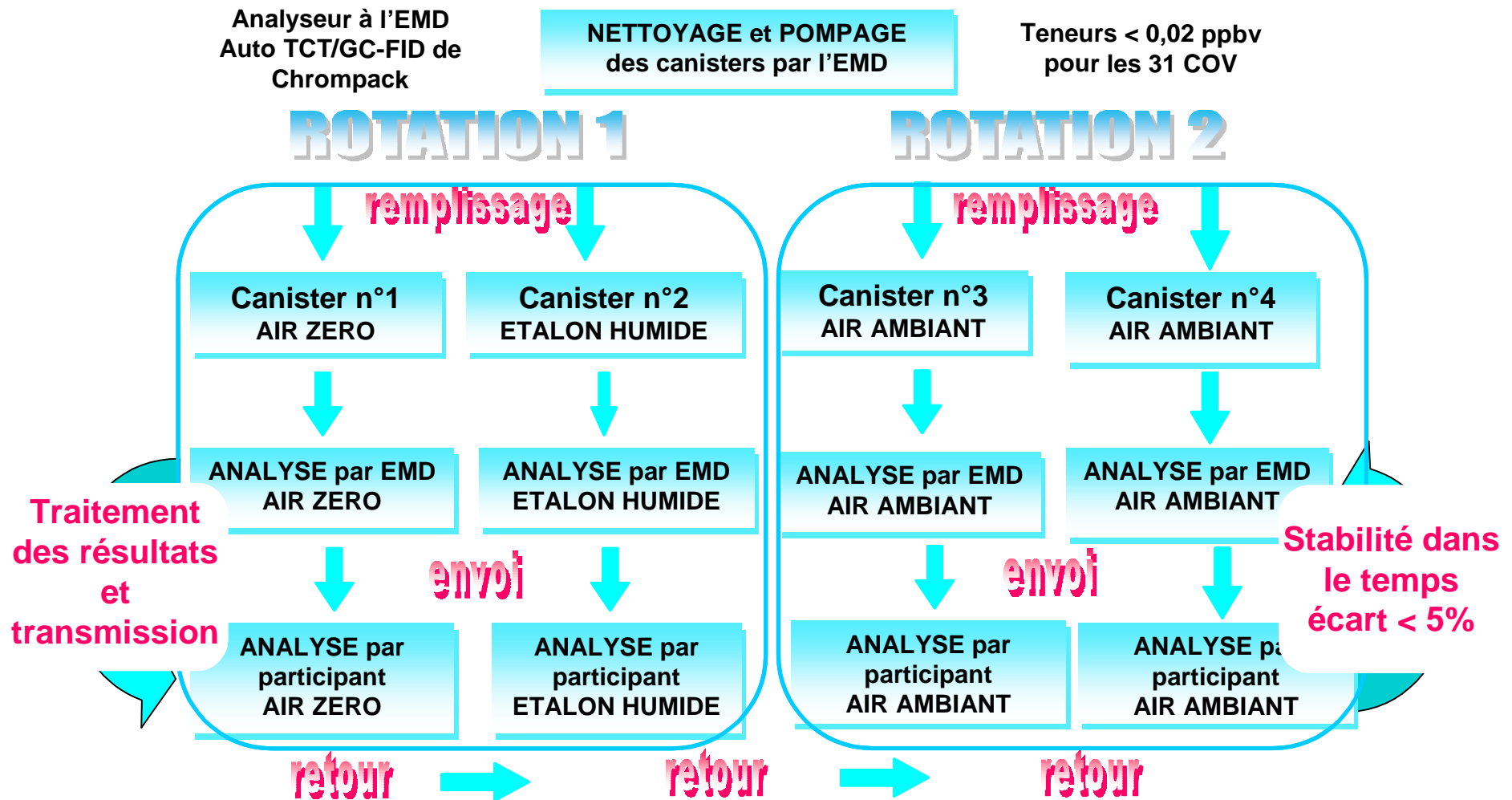


Figure 5 : organigramme de la circulation des canisters

Tableau VI : Techniques analytiques des différents participants et de l'EMD

Participants	Pré-concentrateur	Piège: adsorbants	Colonnes	Détecteur	Gaz étalons
<b>EMD (Référence)</b>	Auto TCT Chrompack	C-SIII* + Carbotrap B + Carbotrap C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl CP-Sil-5B	FID	Etalon COFRAC en propane ppm
<b>EMD (Participant)</b>	Turbomatrix/ TD	C-SIII* + Carbopack B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> CP-Sil-5B	FID	Air Liquide 31 COV ppb
<b>AIRMARAIX (Marseille)</b>	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
<b>AIRNORMAND (Le Havre)</b>	AirmoZone CHROMATOSUD	Carboxen + Carbopack B + Carbopack C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Type BP1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
<b>AIRPARIF (Paris)</b>	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
<b>ASCOPARG (Grenoble)</b>	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb
<b>ASPA (Strasbourg)</b>	Turbomatrix /ATD + Turbomatrix /TD	C-SIII* + Carbopack B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BP 1	FID	Air Liquide 31 COV ppb + Etalon COFRAC en propane ppm
<b>ATMO PICARDIE (Amiens)</b>	Turbomatrix/ ATD	Carbotrap + Tenax	Colonne Altech AT-5MS	MS	Tube à perméation benzène + Etalon Air Liquide BTEX ppb
<b>INERIS</b>	Turbomatrix/ ATD	C-SIII* + Carbopack B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BP 1	FID	Bouteille NPL ppb

\* Carbosieve-SIII

### 5.3 – Résultats de la circulation de canisters

Les résultats bruts affichés par chacun des participants sont présentés dans le tableau VII en ce qui concerne l'analyse des échantillons « AIR ZERO » et en annexe V (tableaux AV-1 à AV-8) pour ce qui est de l'analyse du mélange « ETALON ».

Il est à noter que pour des problèmes techniques, le réseau I n'a pas été en mesure de réaliser les analyses des deux canisters. Par conséquent, les résultats complets intégrant ceux de ce réseau seront repris dans le rapport d'activités du LCSQA 2004.

L'exploitation des résultats consiste d'une part en l'évaluation des écarts entre les valeurs des teneurs en 31 composés et celles (dites de référence) de l'EMD. 8 séries de points sont en réalité disponibles car le réseau ASPA dispose de deux analyseurs et les deux mélanges gazeux ont été analysés sur chacun des analyseurs.

#### 5.3.1 – Outil de calcul des écarts

L'évaluation des écarts entre les concentrations établies par les différents participants et celles de l'EMD s'exprime comme suit:

$$\text{écart} = \frac{\left( \text{concentration}_{\text{participant}} - 0,5 \times (C_{\text{EMD}}^{\text{envoi}} + C_{\text{EMD}}^{\text{retour}}) \right)}{0,5 \times (C_{\text{EMD}}^{\text{envoi}} + C_{\text{EMD}}^{\text{retour}})} \times 100$$

où  $C_{\text{EMD}}^{\text{envoi}}$  et  $C_{\text{EMD}}^{\text{retour}}$  sont les concentrations déterminées à l'EMD avant l'envoi des canisters et après leur retour.

La stabilité des échantillons dans le temps est confirmée. Les écarts entre  $C_{\text{EMD}}^{\text{envoi}}$  et  $C_{\text{EMD}}^{\text{retour}}$  sont de manière générale inférieurs à 5% pour le mélange gazeux « ETALON ».

#### 5.3.2 – Mélange gazeux « AIR ZERO »

Les résultats des analyses des mélanges gazeux "AIR ZERO" sont reportés dans les tableaux VII et VIIbis.

Les résultats sont satisfaisants d'une manière générale avec des écarts généralement faibles. Plus de 90% des composés ont leurs concentrations inférieures à la limite de détection de l'analyseur (variable selon les composés). De tels résultats traduisent la non-contamination des systèmes analytiques pour la plupart des COV visés.

Les écarts les plus importants sont relevés pour la fraction lourde de  $C_6$  à  $C_8$ . Cependant dans la majorité des cas (participants B, G, H), une contamination sensible du dispositif analytique est observée lors de la première analyse du mélange gazeux, elle diminue de manière très sensible lors de la deuxième puis la troisième analyse du même mélange indiquant sans doute possible qu'il s'agit d'un effet mémoire du système analytique en relation avec l'analyse précédemment menée d'un échantillon d'air relativement concentré en ces composés.



Tableau VII : Résultats bruts des analyses des mélanges gazeux « AIR ZERO » pour les participants A à D

Composé	CANISTER "AIR ZERO" analysé à l'EMD		Analyse participant A			Analyse participant B			Analyse participant C			Analyse participant D		
	min	max	inj.1	inj. 2	inj.3	inj.1	inj. 2	inj.3	inj.1	inj. 2	inj.3	inj.1	inj. 2	inj.3
	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV	ppbV
éthane	<0,01	0,06		<LD	<LD	0,00	0,00	0,01	<0,10	<0,10	<0,10	<0,09	<0,09	<0,09
éthylène	<0,01			<LD	0,02	0,00	0,00	0,00	<0,10	<0,10	<0,10	<0,06	<0,06	<0,06
propane	0,03			0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,10
propène	0,01			0,02	0,15	0,00	0,00	0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	0,05
acétylène	0,02			0,17	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,04	<0,04	<0,04	<0,05	<0,05	<0,05
isobutane	<0,01			<LD	0,01	0,08	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	0,02	<0,02	<0,02
n-butane	<0,01			<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
trans-but-2-ène	<0,01			<LD	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	<0,03	<0,03	0,03	0,03	0,03
but-1-ène	0,01			<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
cis-but-2-ène	<0,01			<LD	0,01	0,01	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
isopentane	<0,01			<LD	<LD	0,01	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
n-pentane	<0,01			0,01	<LD	0,01	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1,3-butadiène	<0,01			<LD	<LD	0,01	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
trans-pent-2-ène	<0,01			<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,02	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
1-pentène	<0,01			<LD	<LD	0,02	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
cis-pent-2-ène	<0,01			<LD	0,02	0,00	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	0,02
isoprène	<0,01			0,06		0,03	0,00	0,00	0,02	0,02	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
hex-1-ène	<0,01			<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01
n-hexane	<0,01			0,02	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	<0,01	<0,01	<0,01
benzène	<0,01			0,29	0,02	0,01	0,01	0,00	<0,03	<0,03	<0,03	0,02	<0,02	<0,02
isooctane	<0,01			<LD	<LD	0,00	0,00	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
n-heptane	<0,01			<LD	<LD	0,01	0,01	0,00	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
toluène	<0,01			0,02	0,11	0,04	0,00	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	<0,02	<0,02
n-octane	<0,01			<LD	0,04	0,05	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,03	<0,02
éthylbenzène	<0,01			0,02	0,06	0,06	0,02	0,02	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	<0,01
m,p-xylène	<0,01			0,03	0,03	0,09	0,05	0,03	<0,02	<0,02	<0,02	0,03	<0,02	<0,02
o-xylène	<0,01			0,02	0,01	0,06	0,02	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,02	<0,02
1,3,5-triméthylbenzène	<0,01			0,01	<LD	0,03	0,01	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
1,2,4-triméthylbenzène	<0,01			0,04	0,02	0,05	0,02	0,01	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
1,2,3-triméthylbenzène	<0,01			0,03	0,02	0,19	0,07	0,05	0,02	0,02	0,02	0,03	0,01	0,01

Tableau VIIbis : Résultats bruts des analyses des mélanges gazeux « AIR ZERO » pour les participants E à H

Composé	CANISTER "AIR ZERO" analysé à l'EMD		Analyse participant E			Analyse participant F			Analyse participant G			Analyse participant H		
	min	max	inj.1	inj. 2	inj.3	inj.1	inj. 2	inj.3	inj.1	inj. 2	inj.3	inj.1	inj. 2	inj.3
	ppbV	ppbV	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
éthane	<0,01	0,06	ND	ND	ND	-	-	-	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,10
éthylène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,07	<0,07	<0,07	<0,10	<0,10	<0,10
propane	0,03		ND	ND	0,033	-	-	-	<0,05	<0,05	<0,05	<0,06	<0,06	<0,06
propène	0,01		ND	0,046	ND	-	-	-	0,22	0,16	0,23	<0,025	<0,025	<0,025
acétylène	0,02		ND	ND	ND	-	-	-	<0,11	<0,11	<0,11	<0,025	<0,025	<0,025
isobutane	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
n-butane	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,01	<0,01
trans-but-2-ène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	0,110	0,110	0,110	0,02	<0,02	<0,02
but-1-ène	0,01		ND	0,026	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
cis-but-2-ène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,02	<0,02	<0,02
isopentane	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
n-pentane	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	<0,015	<0,015	<0,015
1,3-butadiène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,04	<0,04	<0,04	<0,02	<0,02	<0,02
trans-pent-2-ène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
1-pentène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
cis-pent-2-ène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
isoprène	<0,01		ND	ND	0,056	-	-	-	<0,03	<0,03	<0,03	0,01	<0,01	<0,01
hex-1-ène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	0,42	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
n-hexane	<0,01		ND	ND	0,025	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
benzène	<0,01		0,028	ND	0,049	<0,2	-	-	0,04	0,03	<0,02	0,07	0,06	0,06
isooctane	<0,01		ND	0,021	0,017	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	0,010	<0,01
n-heptane	<0,01		ND	0,024	ND	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	<0,01
toluène	<0,01		ND	ND	0,023	<0,2	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,01	<0,01
n-octane	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,03	0,02
éthylbenzène	<0,01		ND	ND	ND	<0,2	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,02	0,01	0,01
m,p-xylène	<0,01		ND	ND	ND	<0,2	-	-	<0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,02	0,01
o-xylène	<0,01		ND	ND	ND	<0,2	-	-	0,02	<0,02	<0,02	0,04	0,03	<0,01
,3,5-triméthylbenzène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	0,04	<0,01	<0,01	0,01	0,01	<0,01
,2,4-triméthylbenzène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	0,04	<0,01	0,03	0,02	0,02	<0,01
,2,3-triméthylbenzène	<0,01		ND	ND	ND	-	-	-	0,07	0,02	0,03	0,01	0,01	<0,01

Il faut noter également que le benzène est un composé assez souvent détecté dans l'AIR ZERO en quantité non négligeable (0,05, 0,04 et 0,06 ppb respectivement pour les participants E, G et H). Cependant, les teneurs quantifiées ici sont sensiblement plus faibles que ce qui avait été mis en évidence lors du précédent exercice d'intercomparaison (entre 0,12 et 1,60ppb).

En dernier lieu, il convient de noter les résultats quelque peu surprenants du participant E. En effet, aucun effet mémoire n'est observé ni pour les composés légers, ni pour les composés lourds puisque dès la première analyse la quasi-totalité des composés (à l'exception du benzène) sont « Non Détectés ». Il semble cependant surprenant que pour certains composés (exemple : propane, isooctane, heptane, toluène...) aucune teneur significative ne soit détectée lors de la première analyse de l'air zéro mais que des concentrations de l'ordre de 0,03 ou 0,04ppb soient détectées lors des analyses ultérieures.

Le même type de résultats surprenants est obtenu pour le participant A pour quelques composés tels que le propène, le cis-2-pentène ou l'octane

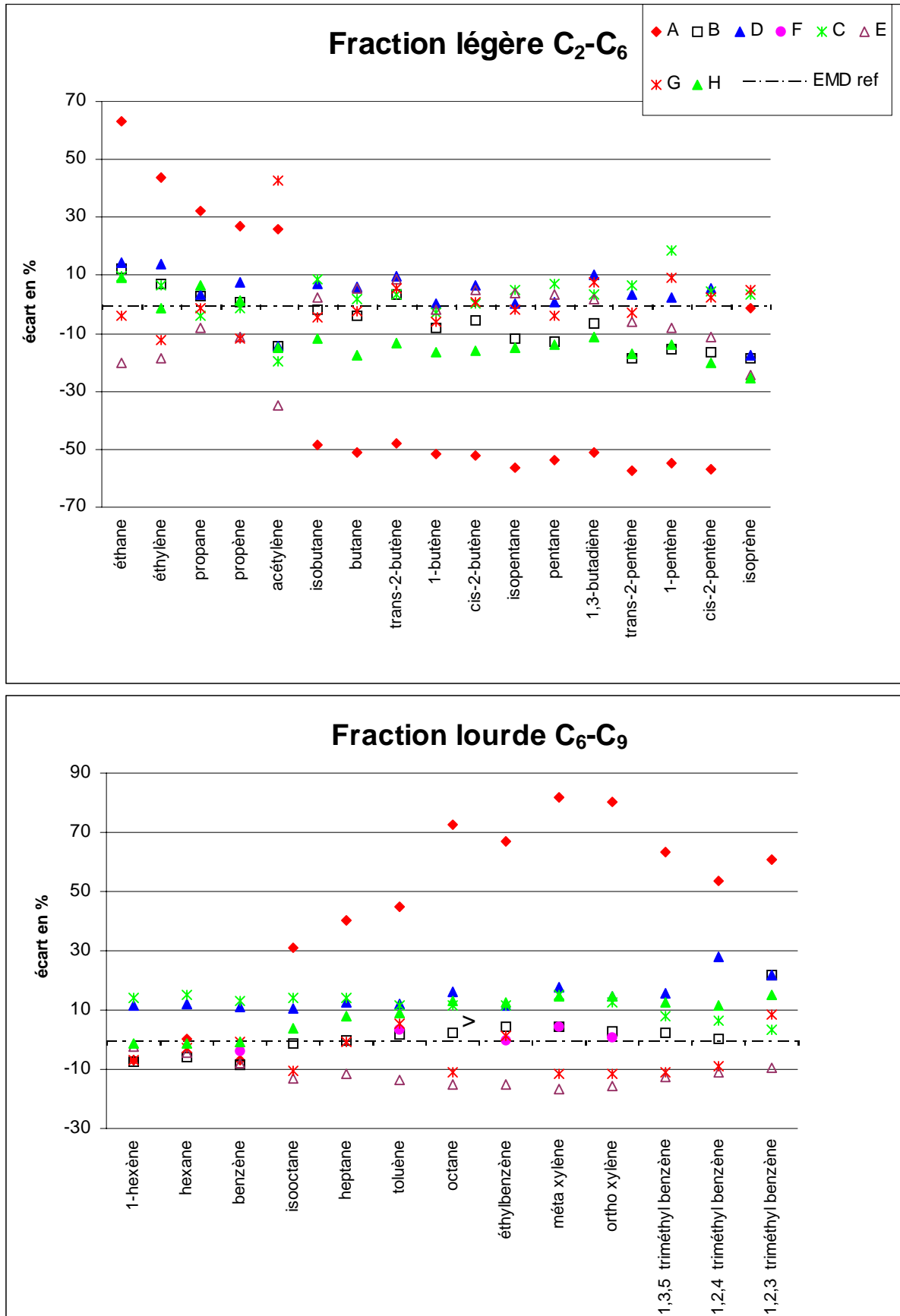
### 5.3.3 – Mélange gazeux « ETALON »

Les teneurs en COV dans l'étalon sont comprises entre 1 et 7 ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 6.

En premier lieu, il convient de noter la bonne répétabilité de la mesure pour des concentrations de ce niveau puisque pour 97% des résultats le coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux) est inférieur à 4% (voir annexe V : tableaux AV-1 à AV-8). De manière générale, les coefficients de variation les plus importants sont observés pour les triméthylbenzènes (également présents en concentrations les plus faibles). A noter quelques résultats moins répétables pour quelques composés (1-hexène, acétylène) obtenus par les participants G et H. Pour les participants B et G les résultats relativement dispersés observés respectivement pour le 1,2,3-triméthylbenzène et le propène peuvent être expliqués par la présence de ces composés dans le blanc.

A noter que pour le participant A, une répétabilité médiocre a été obtenue pour plusieurs composés (isobutane, butane, trans-2-butène, 1-butène, isoprène, 1-hexène, benzène..). De même, des écarts très importants ont été calculés. Après un examen minutieux des analyses du mélange gazeux étalon au cours du mois où a été conduit l'exercice d'intercomparaison, il semble qu'une partie de ces écarts puisse être imputée à des problèmes analytiques (manque de stabilité du débit d' « outlet split »). Ces problèmes sont en cours d'examen par Perkin Elmer et devraient être résolus lors de l'analyse des mélanges gazeux « AIR AMBIANT ».

A l'exception du participant A, de manière générale, les écarts sont relativement faibles : inférieurs à 20% pour les hydrocarbures légers de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> et inférieurs à 15% sur les composés lourds de C<sub>6</sub> à C<sub>9</sub>. Les écarts les plus importants sont observés pour l'isoprène (3 participants à ±5%, 2 participants à -18% et 2 participants à environ -25%) et les triméthylbenzènes (de manière générale surévalués). A noter que lors de l'exercice précédemment mené en 2002, des écarts importants avaient déjà été observés pour l'isoprène (de manière systématique, une sous-estimation de -20 à -40%). L'hypothèse alors émise avait été sa thermosensibilité lors de l'étape de désorption (température de consigne de 300°C) qui se



**Figure 6 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « ETALON »**

traduirait par une éventuelle dégradation de ce composé au cours des analyses réalisées par les différents participants.

Cependant les analyses réalisées par l'ASPA (seul participant équipé de deux analyseurs identiques) montre que l'analyse du même mélange gazeux étalon sur les deux analyseurs est cohérente (écarts inférieurs à 7%) pour la grande majorité des composés mais que pour les couples de composés : 1-pentène/isoprène et 1,2,4-triméthylbenzène/1,2,3-triméthylbenzène, les écarts entre les deux analyseurs peuvent atteindre pour le premier couple de composés -20% et pour le second couple +16% (les deux analyseurs fonctionnant avec les mêmes paramètres). Ces résultats ont été confirmés lors de l'analyse du mélange gazeux étalon provenant d'une bouteille commerciale. L'hypothèse la plus probable est un chauffage du piège un peu plus fort sur un analyseur par rapport à l'autre analyseur qui entraînerait une dégradation des composés les plus sensibles (1-pentène, isoprène) tandis que les triméthylbenzènes seraient mieux thermodésorbés sur le premier analyseur. Il reste maintenant à confirmer cette hypothèse au travers de l'échange des deux pièges équipant les analyseurs pour identifier si l'écart de chauffage est lié au piège (dont la fabrication est manuelle) ou à l'analyseur lui-même (dans ce cas il faudrait envisager qu'une même température de consigne de thermodésorption ne conduise pas à la même température au niveau des adsorbants). Sachant que dans tous les cas, l'optimisation des conditions de thermodésorption a été réalisée comme étant le meilleur compromis par rapport à l'objectif du dosage des 31 COV dont les volatilités sont très différentes (de l'éthane en C<sub>2</sub> jusqu'aux triméthylbenzènes en C<sub>9</sub>).

A relever également que les écarts du propane et du benzène, composés de référence pour l'étalonnage, sont faibles. Ils n'excèdent pas 8% pour le propane et 10% pour le benzène (hors valeur affichée par C à 13%).

Une analyse plus fine de l'ensemble des résultats (étalon et air ambiant) sera réalisée lorsque l'ensemble des données seront parvenues à l'EMD et notamment au travers du calcul d'un Z-score. Le principe de ce test est basé sur l'hypothèse que les résultats des différents réseaux suivent une loi normale. Les résultats de chaque laboratoire sont transformés suivant la formule ci-dessous :

$$Z = \frac{X_{LAB} - X_{REF}}{S}$$

- où Z est le résultat transformé,  
 $X_{LAB}$  est le résultat du laboratoire,  
 $X_{REF}$  est la valeur de référence ou encore l'estimation de la valeur vraie,  
 S est l'unité d'écart qui est une estimation de l'écart type associé à l'incertitude sur les mesures

Suivant la loi normale, 95% des Z-score doivent être compris entre -2 et 2 ; 99,7% entre -3 et 3. Les valeurs sortant de l'intervalle [-3, 3] sont considérées comme non satisfaisantes.

## 5 – CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, la formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'utilisation aussi bien des analyseurs de BTEX (sous forme d'un stage d'une durée de 2,5 jours) que des analyseurs de COV spécifiques (sous forme de contacts téléphoniques ou de rencontres avec le personnel des réseaux en charge de ces analyseurs) a été poursuivie au cours de l'année 2003.

Des actions plus ponctuelles ont été menées, telles que :

- la préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer
- l'analyse de mélanges gazeux étalons contenant les 5 BTEX ou les 31 COV spécifiques visés dans la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant ont été réalisés. Dans un cas où les analyses conduites à l'EMD ont révélé des écarts importants entre teneurs certifiées et teneurs évaluées (de l'ordre de 40%), ces analyses ont conduit à l'échange des mélanges gazeux concernés par le fabricant.
- échantillonnage et analyse de l'air contenu dans un canister prélevé à proximité d'un analyseur de BTEX lorsque des résultats surprenants sont obtenus avec cet analyseur. L'analyse chromatographique a été menée avec détection FID pour la quantification des COV et de manière complémentaire avec détection en spectrométrie de masse de manière à identifier les composés présents.

Un autre type d'action a consisté en l'organisation et l'animation d'une journée utilisateur concernant le fonctionnement et les résultats d'analyseurs de COV spécifiques (C2-C10) mis en place par les AASQA en 2001.

L'EMD a également participé, notamment au travers de deux exposés, à un atelier de travail européen concernant la mesure des COV spécifiques au sein de la Communauté Européenne afin de faire le point concernant les mesures menées à ce jour dans les différents pays et d'envisager les projets pour le futur en particulier en termes de méthode de référence, de stratégie de surveillance en fonction des objectifs affichés et de la nécessité d'exercices d'intercomparaison.

Finalement l'ensemble des travaux LCSQA menés à l'EMD dans le domaine des COV ont été présenté au cours du séminaire technique du 20 juin 2003.

En dernier lieu, un second exercice d'intercomparaison concernant la mesure des COV spécifiques a débuté. Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003 a été de 8. L'exercice d'intercomparaison comprendra à terme quatre types d'échantillons gazeux un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis par la liste de priorité européenne et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents.

Au cours de l'année 2003, une 1<sup>ère</sup> circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon a eu lieu au courant du mois de novembre, une 2<sup>ème</sup> circulation concernant les échantillons d'air ambiant aura lieu au mois de janvier/février 2004.

Dans un premier temps, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en totalité à un effet mémoire qui reste cependant limité.

Les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation, de l'ordre de 5% et des écarts par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation montre l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme.

Enfin une analyse plus fine de l'ensemble des résultats (étalon et air ambiant) sera réalisée lorsque l'ensemble des analyses seront parvenues à l'EMD et notamment au travers du calcul d'un Z-score.

**ANNEXES**





**ANNEXE I****PROGRAMME DU STAGE BTX****PREMIERE JOURNEE**

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par J.C. GALLOO (EMD)

Initiation à la chromatographie gazeuse

- But et principe
- Appareillage : injecteur, colonne, détecteur
- Analyse qualitative et quantitative
- Application à l'analyse des COV

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par T.LEONARDIS (EMD)

Initiation pratique à la chromatographie gazeuse

- Présentation d'un chromatographe en phase gazeuse
- Analyse qualitative
- Analyse quantitative
- Analyse d'un échantillon inconnu
- Influence de la température de colonne et du débit de gaz vecteur sur les paramètres de rétention

## ANNEXE I

### PROGRAMME DU STAGE BTX - DEUXIEME JOURNEE

Cours de 9h00 à 10h30 et de 10h45 à 12h15 par N LOCOGE (EMD)

#### L'analyseur BTX

- Description détaillée de l'analyseur
- Principe de fonctionnement : présentation des différentes étapes et commentaires du chromatogramme
- Conditions de traitement et d'exploitation des données
- Résultat de l'analyse chromatographique avec présentation de chromatogrammes d'étalon et d'air ambiant
- Analyse qualitative :
  - Etude de la répétabilité des temps de rétention
  - Etude de la stabilité des temps de rétention
  - Présentation des différentes coélutions
  - Identification automatique des composés
- Analyse quantitative
  - Etude de la répétabilité des surface de pics
  - Etude de la stabilité des surface de pics
  - Etude de la linéarité de l'analyseur
  - Présentation de la procédure d'étalonnage
  - Présentation des limites de détection avec analyse d'un échantillon d'air zéro et détermination des limites de détection pratiques
- Essais sur le terrain avec application en réseau et allure de l'évolution des teneurs, reconnaissance des pics chromatographiques, problèmes d'identification rencontrés et étude des corrélations avec les teneurs en BTEX mesurées à l'aide de l'analyseur de COV spécifiques Perkin Elmer

Travaux pratiques de 14h00 à 18h00 par N.LOCOGE et T.LEONARDIS (EMD)

#### Travaux pratiques concernant l'analyseur BTX

- Présentation pratique de l'analyseur
- Présentation des différentes étapes de fonctionnement de l'analyseur
- Mesure et réglage du débit d'échantillonnage
- Etalonnage, introduction des différents coefficients de réponse
- Analyse d'un échantillon d'air zéro et étude de l'effet mémoire
- Analyse d'un échantillon d'air ambiant
- Réponse de quelques composés interférents avec les BTEX

## **ANNEXE I**

### **PROGRAMME DU STAGE BTX**

#### **TROISIEME JOURNEE**

Cours de 9h00 à 10h30 par Y.GODET et D.GUILLARD (INERIS)

#### L'analyseur BTX

Présentation des résultats de l'évaluation

Discussion de 10h45 à 12h15 entre les stagiaires et l'ensemble des intervenants



## ANNEXE II

### AGENDA

#### Expert Meeting/Workshop on measurements of VOCs ozone precursors

6/7-March 2003.

#### FIRST DAY

9:00 Introduction and Goal of the Workshop

Chairman: Emile De Saeger

Bo Larsen: Introduction to ozone precursors in the Directive 2002/3/EC (30 min)

P. Pérez Ballesta: EU intercomparisons of VOCs measurements (20 min)

Hansa D'Souza: AMOHA exercises on VOC (20 min)

Goelen Eddy: Overview of inter-laboratory comparisons of formaldehyde measurements (20 min)

10:45 Coffee break

11:00 **Overview of Current VOC levels and methods**

Chairman: P. Woods, Rapporteur: A. Borbon

Medem, Anneliese: Methods, levels and monitoring Network in Germany (20 min)

Geoff Dollard: Methods, levels and monitoring Network in United Kingdom (20 min)

Norbert Schmidbauer: The EMEP Network experience (20 min)

12:30 Lunch

14:00 Nadine Locoge: Methods and levels in France (10 min)

Hanus-Illnar Andrea: Methods and levels in Austria (10 min)

Angelo Cecinato: Methods and levels in Italy (10 min)

Maria Teresa Bomboi: Methods and levels in Spain (10 min)

Ioannis Hatzianestis, Methods and levels Greece (10 min)

Jana Proskova: Methods and levels in the Czech Republic (10 min)

Daiva Mazunaitiene: Methods and levels in Lithuania (10 min)

15:45 Coffee served

Veljo Kimmel: Methods and levels in Estonia (10 min)

Hannele Hakola: Methods and levels in Finland (10 min)

Henrik Skov: Methods and levels in Denmark (10 min)

Henk Bloemen: Methods and levels in the Netherlands (10 min)

Katleen Van Den Berghe: Methods and levels in Belgium (10 min)

Ciaran O'Donnell: Methods and levels in Eireland (10 min)

Karin Sjoberg: Methods and levels in Sweeden (10 min)

16:30 Discussion

20:00 Dinner organized by JRC

**SECOND DAY****Methods for VOCs measurements: Identification and discussion  
of potential problems**

Chairman: G. Dollard, Rapporteur: M. Froehlich

9:00 Kevin J Saunders: Overview of existing standard methods (ISO, VID/DIN, US-EPA, etc.) (20 min)

Nadine Locoge: Sampling: Canister, stability, conditioning (20 min + discussion)

10:15 Coffee Break

I. Zdanevitch: Preconcentration and Analysis of the 32 Ozone precursor VOCs (20 min + discussion)

T.L. Hafkenscheid: Calibration aspects, reference material and stability of calibration mixtures (20 min + discussion)

12:00 Lunch

**The way forward...**

Chairman: P. Pérez Ballesta

13:30 M. Wichmann-Fiebig: Implementation of the Directive 2002/3/EC (20 min)

14:00 Open discussion on a potential reference method, monitoring strategy, need for intercomparison exercises.

15:30 Coffee break

15:45 Recommendations and conclusions

17:00 Closure

## ANNEXE III

### Expert Meeting/Workshop on measurements of VOCs Ozone precursors (JRC-Ispra 6/7-March 2003)

#### On-line monitoring of ambient NMHC Ozone Precursors : the French Experience

Nadine Locoge

*Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai,  
941 rue Charles Bourseul, 59508 DOUAI cedex, France*

## 1. Introduction

Non-methane hydrocarbons (NMHC) with up to 10 carbon atom number form the main part of volatile organic compounds (VOC) in urban areas. They play an important role in urban air quality since among these compounds some of them like benzene and 1,3-butadiene are proven carcinogens. Moreover, NMHC play an important role in the photochemical mechanism leading to the formation of excess ozone and other oxidants in the troposphere.

This paper presents the French experience in the on-line monitoring of NMHC Ozone Precursors focused on the thirty-one VOC whose concentrations are recommended for measurement in the European directive relating to ozone in ambient air (EC 2002/3/CE directive). Concerning the BTEX compounds and more precisely the benzene which is the only one regulated compound a brief presentation of the automatic French equipment will be made.

Concerning the on-line monitoring, the implementation of automated monitoring systems was made in France step by step from the development of the equipment (on-line sampling with GC-FID analysis of the C2-C9 NMHC priority list) at the 'Ecole des Mines de Douai' (EMD, France) with emphasis on sampling optimisation and calibration method to the field implementation of the automated system at urban locations in northern France with the parallel development of a routine Quality Control (QC) procedure. This work was supported by the LCSQA (French Central Laboratory of Air Quality Monitoring).

The four-year-successful routine experiences have indicated the suitability of the system for long periods (operating ratio: 88%). An so, finally, although there is no legal requirements concerning the monitoring of ozone precursors, the on-line measuring equipment was extended to four of the French Air Quality Monitoring Networks in 2001 through a national programme devoted to the monitoring of ozone precursors in ambient air and initiated by the French Ministry of Environment.

## 2. Measuring

### 2.1. The first step : optimisation of the analytical system

At the beginning of the study, we have decided to carry out the VOCs monitoring with the use of the Perkin Elmer preconcentrator ATD 400, now replaced by the Turbo Matrix preconcentrator coupled with the GC/ FID Auto-System from Perkin Elmer. This choice was made because one of the most important advantage of the Perkin Elmer preconcentrator is the exemption of liquid nitrogen compared to the VOC-



AIR Chrompack system. The Perkin Elmer preconcentrator is equipped with a Peltier cooling system for NMHC trapping which doesn't permit to reach very low temperatures (-30°C against -180°C with liquid nitrogen) but such a cooling system is cheaper and suitable for field campaigns.

Considering the trapping temperature (-30°C), the first step was to optimise the sampling parameters focused on :

- the trap composition which allows to obtain the higher breakthrough volume particularly for the lightest compounds,
- the trap conditioning which permits to increase the breakthrough volume after several cycles of cooling and heating of the trap,
- the outlet split between the desorption point and the injection point which permits to obtain a injection duration brief enough to provide good resolution of the first peaks, a quantity small enough to prevent the capillary column from overloading BUT sufficient to allow good detection limits,
- the desorption temperature to insure the best desorption of the whole target hydrocarbons range from C2 to C9.

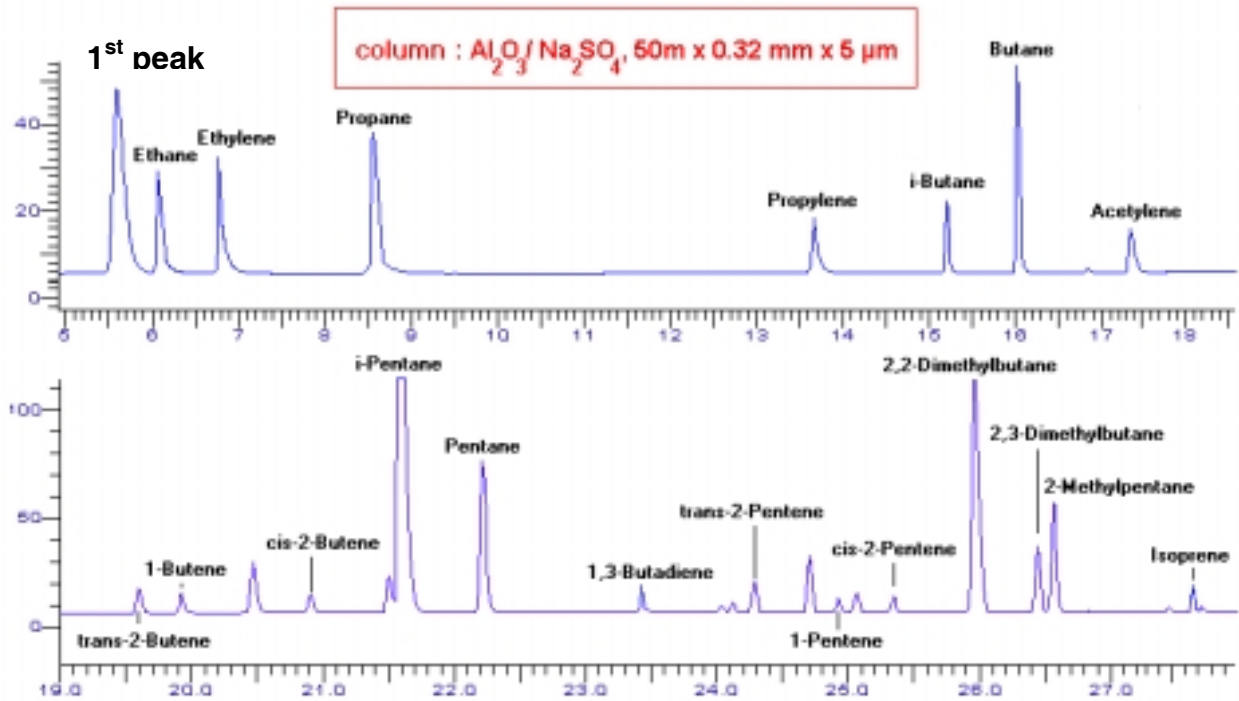
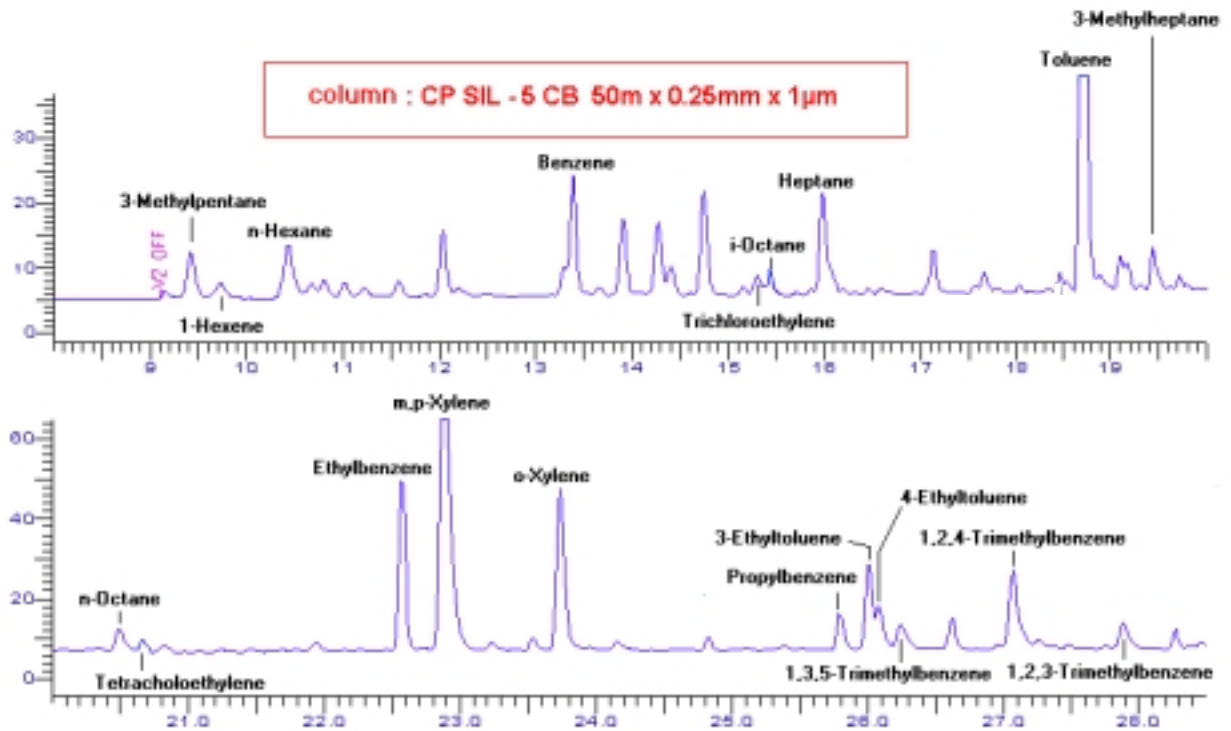
With the optimized parameters, the sampling volume was fixed to 600mL. The detection limits in such conditions are 0.06ppbv for ethylene, equal or inferior to 0,05ppbv for ethane, propane and acetylene and equal or inferior to 0,02ppbv for the other compounds.

After the preconcentration step, the target compounds are desorbed and injected into the Perkin Elmer Auto-System for separation and analysis. Separation is performed using a dual capillary column system equipped with a switching facility : the first column is a CP Sil 5 CB for the C6-C9 range and the second one is a Plot AL2O3/NA2SO4 for the C2-C5 range.

As it can be seen on the chromatograms below, the use of this bidimensional gas chromatography system allows a good separation of both heavy and light compounds, resolves a majority of coelution problems and prevents from peak widening of heavier compounds which could be responsible for high detection limits.

Concerning the calibration of the on-line analyser, the ambient concentration (C) is connected to the peak area (A) thanks to relation :  $C = A / k$ , where k is the response coefficient for one compound which permits to connect peak area and ambient concentration. For field application, the use of a transfer standard blend (the 31 NMHC ppb blend by Air Liquid) has constituted an interesting alternative. The response factor of two reference compounds : propane (detected by FID 2), benzene (detected by FID 1) are first certified in the laboratory using a reference GC-FID analyser (VOC-AIR Chrompack system) and in a second step are determined in-situ on the automated Perkin Elmer GC system. As the answer of a FID detector is proportional to the Effective Carbon Number (ECN) of the molecule, it is possible to calculate the k coefficient for each compound referring to propane (for compounds in the C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> fraction) or benzene (for compounds in the C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> fraction).

Some laboratory tests have been conducted to compare the concentrations certified from two QC standards (US NIST, UK NPL) to the ones obtained from our calibration method (before presented). Differences are lower than 5% for the majority of compounds and between 5% and 10% for 1,3,5 and 1,2,4-trimethylbenzenes, indicating the reliability of our calibration method.

Light compounds C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>Heavy compounds C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>Ambient air chromatograms

## 2.2. The second step : the quality control procedure

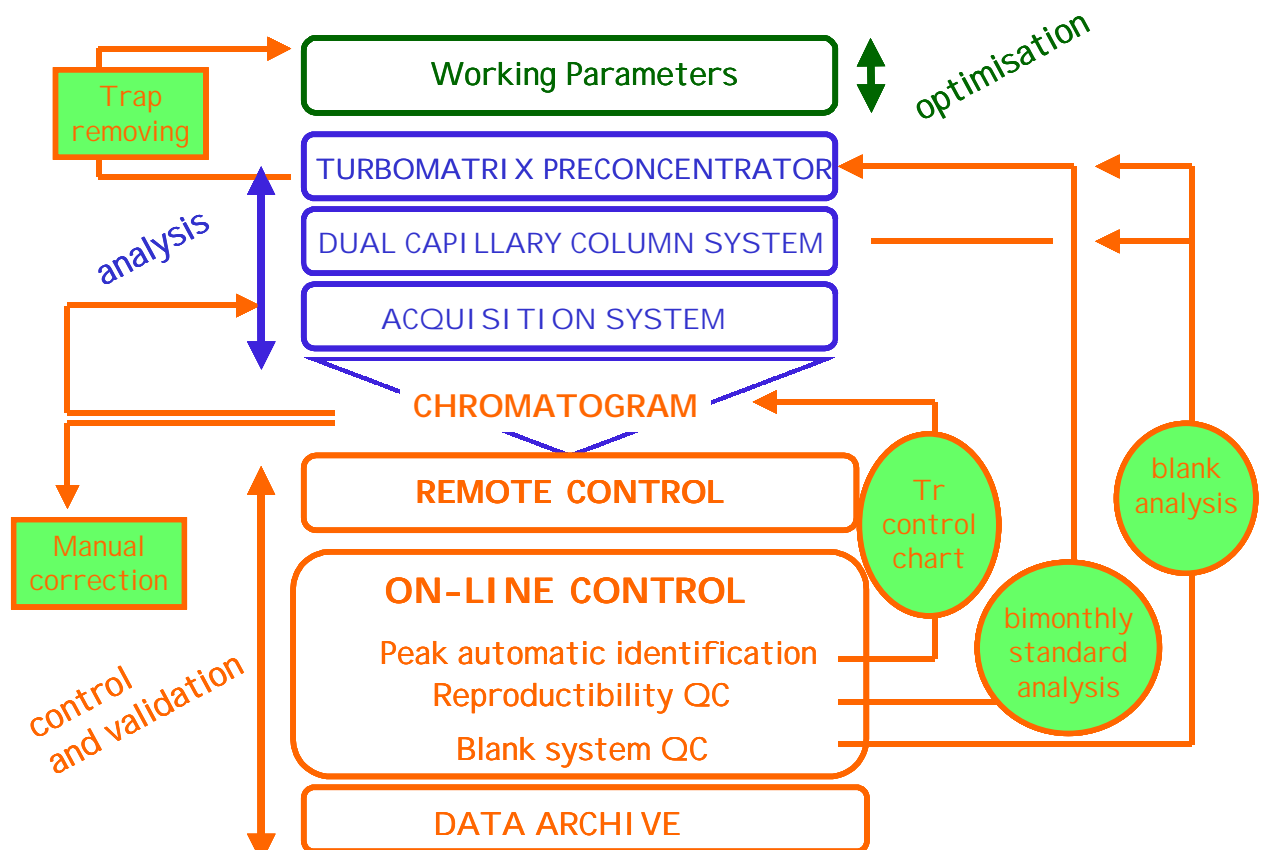
To provide a reliable VOC monitoring on a long period, the measuring system has to integrate an objective of quality and traceability of the collected data. So, the integrated measuring system includes the optimisation step and the sampling and analysis step which are the initial points of the on-line monitoring but the following step is to develop quality control procedures to provide the NMHC identification (peak assignation) and quantification (reproducibility and blank system control). Moreover, an adapted protocol is needed to permit field measurements, especially for air quality monitoring networks. And so, after the optimization step, the VOCs monitoring was carried out during 17 months in the laboratory in Douai and during this time the second step : the Quality Control procedure was developed.

**1/ The correct assignation of the peaks is checked for all chromatograms** with the help of retention time evolution versus day and hour of sampling. Any disruption in the normally time series flat curve can be seen as a likely misidentification. So the whole identification is continuously verified and eventually manually corrected. A systematic misidentification led to the modification of the recognition method (retention time and/or recognition time window)

**2/ Concentration reproducibility QC is based on mean control charts.** The evolution of peak areas is established by the regular analysis of the calibration standard blend of the 31 target VOCs. Peak area variability is not allowed to exceed 10% of the initial mean value. Through the examination of the reproducibility control charts established with a bimonthly frequency, the removal of the trap can be decided.

Moreover the non contamination of the samples by the analytical system is regularly checked through the sampling and the analysis of a humidified zero air sample between two ambient air measurements.

The final configuration of the integrated measuring system with the QC/QA procedure is illustrated schematically on this figure.

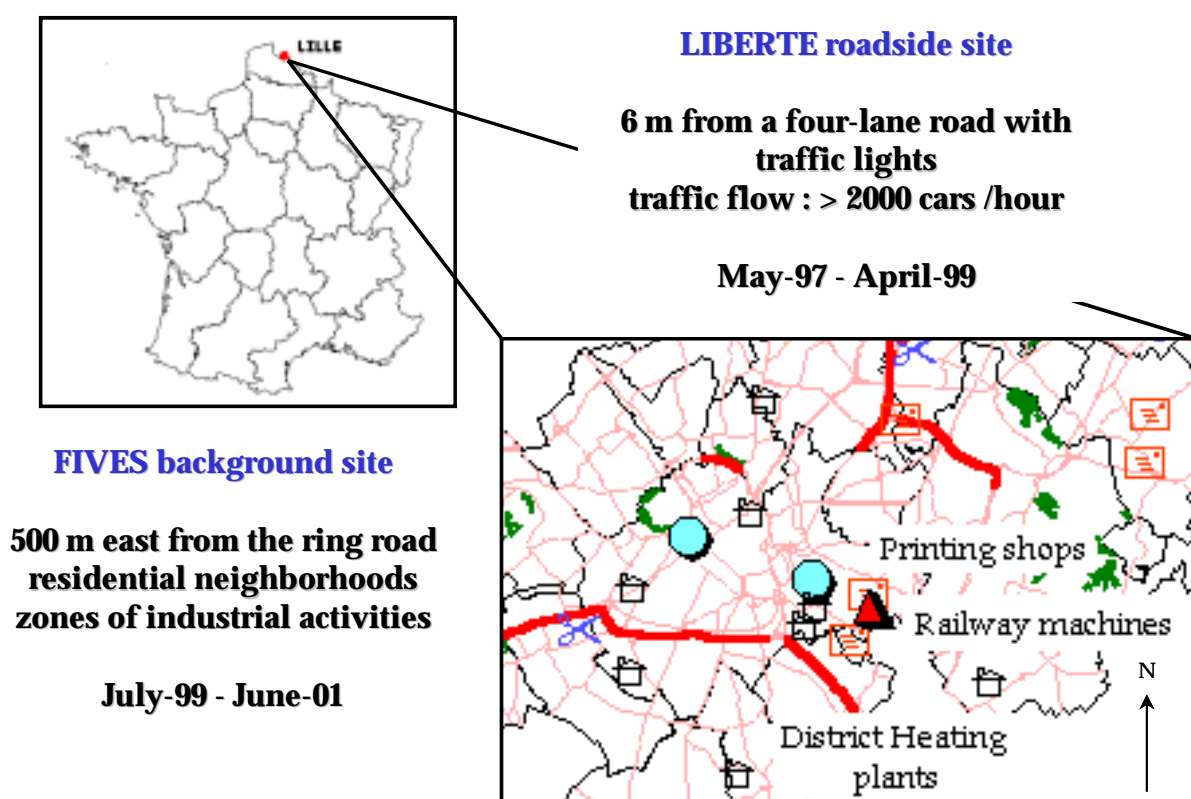


So, the integrated measuring system included: the optimisation step (pre-measurement sampling and analysis verification), the sampling and analysis step, the data acquisition step with Quality Control (QC) and data validation, the data storage step.

### 2.3. The third step : the field application, “the experimental stage”

After the optimisation and development of the quality control procedures, the field implementation was carried out through a four-year-field monitoring at two urban roadside and background sites located in two stations of the Lille network in northern France . This field experimentation began in 1997.

The first site - the Liberté site -was located in the urban centre was located in the urban centre, at 6m away from a one-way four-lane road. It is the way out of the urban centre traffic flow (up to 2000 vehicles per hour) toward the ring road. Traffic emissions were the main source influencing the sampling site.



The second site, located at Fives, consisted of residential neighbourhoods and zones of industrial activities related to railway machines and printing shops. Fives remains also influenced by traffic emissions.

On the one hand, success and performances of the routine experience (88 % of the measurements covered, more than 40 target NMHC at the second site) indicate the high quality and suitability of the instrumentation. On the other hand, the data have been analysed on a site-by-site and HC-by-HC basis by constructing seasonal scatter plots of daily concentrations against acetylene, a classic vehicle exhaust tracer. A number of important sources other than vehicle exhaust have been identified: evaporative emissions of petrol and solvent, particularly in summer, isoprene summertime biogenic emissions, natural gas leakage of ethane and propane all over the year.

## 2.4. The last step : the extension of on-line monitoring in several networks

Finally, the on-line measuring equipment was extended to four of the French Air Quality Monitoring Networks in 2001 through a national programme initiated by the French Ministry of Environment.



We can distinguish three types of sites :

1) The first type of sites, illustrated here by PARIS and MARSEILLE, can be considered as roadside sites. Paris was equipped in June 2001 and would like to study several sites. Marseille network has been monitoring the 31 VOCs of the priority list since May 2001 at one site

2) the second type of sites is illustrated here by STRASBOURG and GRENOBLE and can be considered as background sites. Strasbourg network has been measuring the 31 VOCs in on-line mode since June 2002. The site of Grenoble can be considered as a residential area influenced by several industrial activities and the measurements started in June 2001.

3) the last one type of site is indicated here : DUNKERQUE. We moved our on-line system from Lille to Dunkerque, an urban area influenced by industrial emissions to investigate in details VOC source-receptor relationships in a such type of sites.

One another network (Amiens, located at 100kms in north of Paris) has been equipped but has decided to use the Perkin Elmer in its off-line mode to provide the desorption and analysis of passive tubes exposed in several sites.

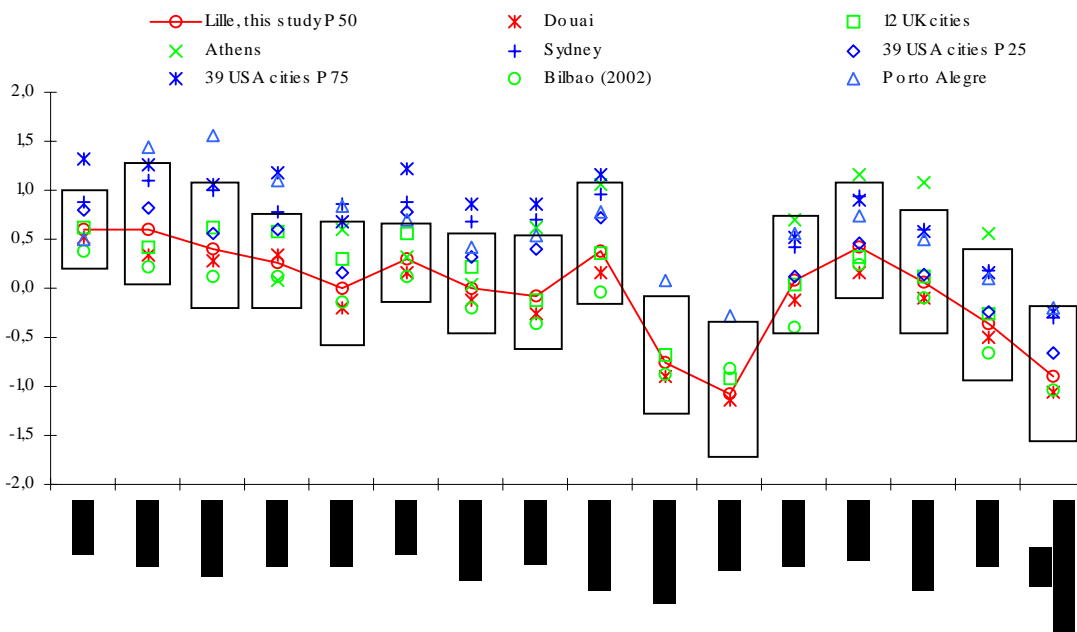
### 3. Data handling

The table below indicates the median values of some VOCs in several sites. This table reports the spatial distribution of the NMHC concentrations. More than the 31 hydrocarbons of the priority list have been identified in the range of 0.1 ppbv-10 ppbv. This table shows that compounds are ubiquitous from one site to another, the major compounds were in order of decreasing importance ethylene, ethane, isopentane, acetylene, toluene, butane, propane and benzene with median concentrations generally higher than 1 ppbv whatever the site. NMHC concentrations at the roadside site, like Lille or Marseille, are generally greater than those at residential neighborhoods (like Douai, Fives or Strasbourg). These spatial differences are closely related to the sites

French cities	Douai (May 95 - Sept.96)	Lille (May 97 - April 99)	Fives (July 99 - June 00)	Marseille (june 01 - june 02)	Strasbourg (july 02 - dec 02)
<b>Compounds</b>	Median Value	Median Value	Median Value	Median Value	Median Value
ethane	3,22	4,12	3,22	3,28	2,69
ethylene	1,90	4,67	1,90	2,13	1,51
acetylene	1,65	2,91	1,11	1,63	0,75
propane	1,75	1,75	1,37	1,23	1,14
butane	1,24	2,13	1,20	1,60	0,86
toluene	1,23	2,75	1,19	2,63	0,72
isopentane	1,22	2,92	1,06	2,47	0,73
mp-xylenes	0,63	1,40	0,50	1,76	0,49
benzene	0,67	1,46	0,61	0,63 (mean : 1,35)	0,46
isobutane	0,62	1,08	0,61	0,74	0,52
propene	0,57	1,13	0,45	0,67	0,56
pentane	0,48	0,94	0,39	0,73	0,34
o-xylene	0,25	0,55	0,18	0,57	0,20
1,3-butadiene	0,11	0,21	0,07	0,17	0,07
1,2,4-trimethylbenzene	0,21	0,43	0,14	0,47	0,13
1,3,5-trimethylbenzene	0,07	0,15	0,05	0,16	0,05
isoprene	0,06	0,10	0,03	0,10	0,04

tipology.

The figure below presents the comparison of some selected NMHC with those from other urban locations in France and in the world.



From "Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources", 2002, A. Borbon, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, R. Guillermo, *The Science of the Total Environment*, vol. 292, pp. 177-191.

The hierarchical order of the compounds regarding their abundance is respected whatever the site indicating ubiquitous urban sources. Broadly, the concentrations determined in France are in good agreement with the corresponding ones at northern latitudes.

In contrast, levels encountered in Greece and Latin America cities tend to be greater, particularly for the light organic fractions (ethane, acetylene, propane) and those that may be related to evaporation release (butane, toluene, xylenes).

Concerning the diurnal profiles observed at Liberté and Fives, they exhibit a general shape with a first sharp maximum in the morning and a second one in the afternoon. This bimodal fingerprint of the daily concentration profiles, apparent for a majority of NMHCs, corresponding to traffic rush hours confirm that the major source of most of the measured compounds are automotive emissions : vehicle exhaust emissions for combustion derived products (acetylene, ethylene, propane, benzene, toluene) and the fuel derived products (butanes, pentanes, aromatics) and vehicle evaporative losses for C4-C5 alkanes and alkenes, and BTX.

#### 4. Conclusion

In conclusion of this brief presentation on the French experience in on-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors, we can say that the French Ministry of Environment has decided not to go further in the equipment of other networks with this type of continuous on-line analysers. And so no implementation of new on-line analysers is planned for 2003. The objective now is to study the possible exploitation of the stored data to see if it is necessary or not to develop this kind of measurements in France.

To provide the Quality Control of the measurements, a first intercomparison exercise was carried out in 2002 after approximately one-year operating and the second intercomparison exercise which is planned for 2003. This first intercomparison exercise was including three kinds of mixtures: an air zero mixture (ZM, < 0.02 ppb), (2) a standard mixture (SM, 1-10 ppb) and (3) an ambient air mixture (AM, 0.02-3.5 ppb). First results have indicated the NMHC stability in the canisters (variability < 10%), the non-contamination of the analytical systems by ZM analysis, weak dispersions for the two reference compounds for field calibration propane and benzene (3%-8%) and for the C6-C9 fraction in general (< ±10%), greater dispersions for AM in relation with the lower ppb levels and for the C2-C5 fraction in general (< ±40%) and a systematic underestimation of isoprene (from 20% to 40% for the SM and until 80% for AM). Such results are quite encouraging and corroborate larger intercomparisons at European scale.

Concerning always the monitoring of NMHC Ozone Precursors, some measurements are made twice a week in three different French rural sites in the frame of the EMEP programme.

Concerning the monitoring of the BTEX aromatic compounds : Benzene, Toluene, Ethyl benzene and Xylenes in 2002, approximately 43 automatic BTEX monitors are installed in 22 different networks from three different manufacturers (Chromatosud/AIRMOTEC, Environnement SA : VOC 71M and Syntech Spectra : GC 855 and GC 955). The implementation of these dedicated instruments have began in 1998. These automatic monitoring systems permit only analysis of BTEX but they are easier and cheaper to use than Perkin Elmer systems and they give 96 quarter-hour mean values a day.

Moreover, concerning always the monitoring of the aromatic compounds (BTEX) a lot of French networks use passive sampling systems followed by GC analysis in a laboratory. Several campaigns using passived tubes with a large majority of Radiello tubes are planned in 2003 : approximately 1300 sites. This non-automatic system permits to evaluate annual mean value particularly for benzene at several sites. This technique allows to implement a space resolution and the cost is relatively cheap.

## ANNEXE IV

### Expert Meeting/Workshop on measurements of VOCs Ozone precursors (JRC-Ispra 6/7-March 2003)

#### Determination of VOCs concentrations using Canister sampling The French Experience in using Canister

**Nadine Locoge**

*Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai,  
941 rue Charles Bourseul, 59508 DOUAI cedex, France*

## 1. Introduction

The role of Non-Methane Hydrocarbons (NMHC) as precursors to ozone formation and toxics make their measurements an important issue for the scientific community and authorities.

The accurate determination of trace level volatile organic compounds in ambient air requires sophisticated instrumentation with always a preconcentration step of VOCs, a subsequent thermodesorption and a separation step in a chromatographic system.

There are two general approaches to collect air samples :

- the first one is « in-field concentration » sampling using sorbent tubes or cold traps but which is very limited when the quantification of light compounds (like ethane, ethylene or acetylene) is regarded.
- the second one is « whole-air » sampling with canisters (spherical stainless-steel containers passivated on the inside). In this second way the collection of whole air samples is made on the site with the use of passive stainless steel canisters. This sampling technique avoids the cost, inconvenience and difficulty of transporting the analytical equipment to sampling sites and offer the possibility of making air sampling in several sites. After the sampling step, the canisters are returned to a central laboratory for analysis. The analysis of sampled air in canisters is performed using the usual technique of analysis : preconcentration + GC+ FID or MS detection

This paper presents the technique of sampling VOCs in ambient air with using canisters and particularly the different important steps when using this type of equipment : canisters stability, cleaning, certification and conditioning of the canisters and the different techniques of sampling with the necessary certification of the sampling train.

One example of using these canisters in the first intercomparison exercise in the French network is presented and the results of this exercise are exposed.

## 2. The use of canister as sampling method for VOC measurements

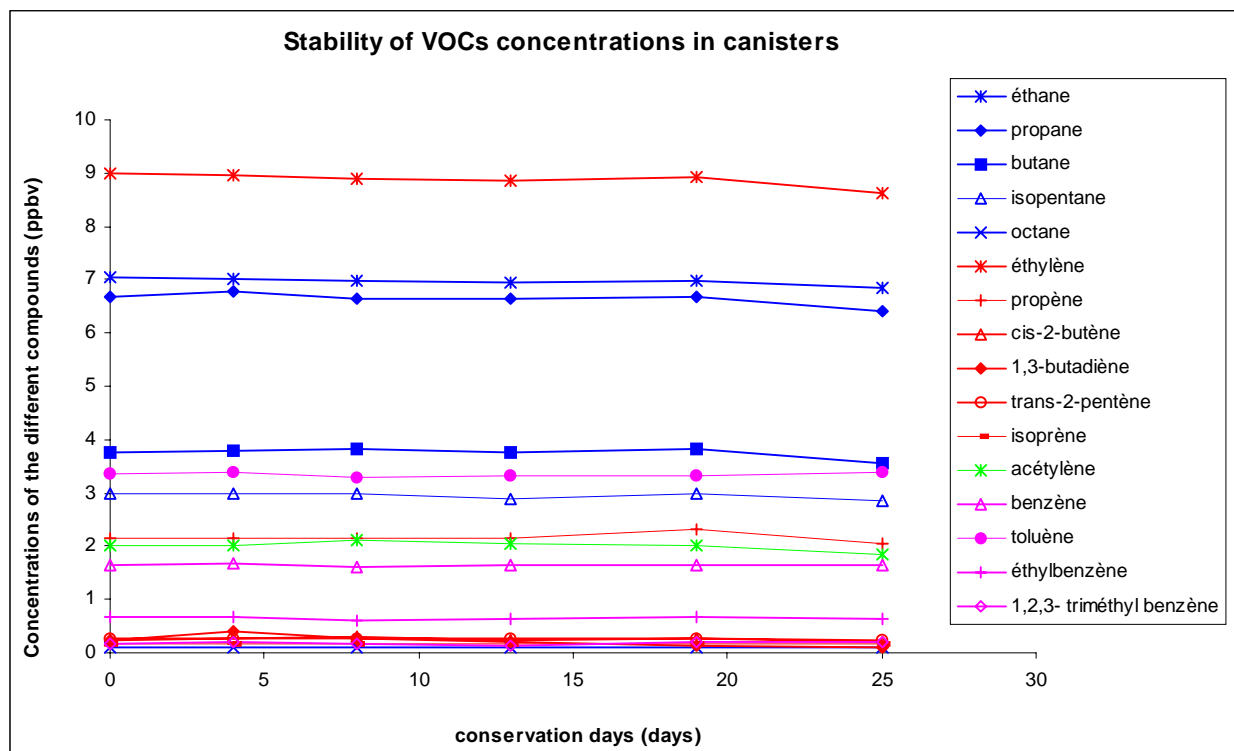
### 2.1. The stability of VOCs in the canisters

This method of air sampling in the objective of VOCs concentration determination is applicable to specific VOCs that have been tested and determined to be stable when stored in pressurized and sub-atmospheric canisters. Various sample integrity studies of gases stored in canisters have been conducted in several laboratories. Numerous compounds, and particularly the VOCs of the priority list indicated in the European



directive relating to ozone in ambient air (EC 2002/3/CE directive), were successfully tested for storage in canisters and moreover now with the new “ Silcosteel ” canisters. Silcosteel treatment, which is an inert layer, is chemically bonded to a metal surface. The surface produced by this treatment is virtually inert to active compounds.

One example of the stability of compounds when the air sample is stored in a canister is presented in the figure below.



Several family are presented : alkanes in blue, alkenes in red, acetylene (alkins) in green and aromatics in fushia. Over a period of 25 days, there is no sensible decrease of the concentrations of the target compounds in the canisters. Even for low concentrations, no sensible decrease of the concentrations has been observed.

## 2.2. The canister cleaning and certification

Before sample collection, all the canisters must be clean and free of any contaminants and the cleaning procedure is an important part of canister sampling.

The cleaning procedure consists in several cycles of evacuation/pressurization :

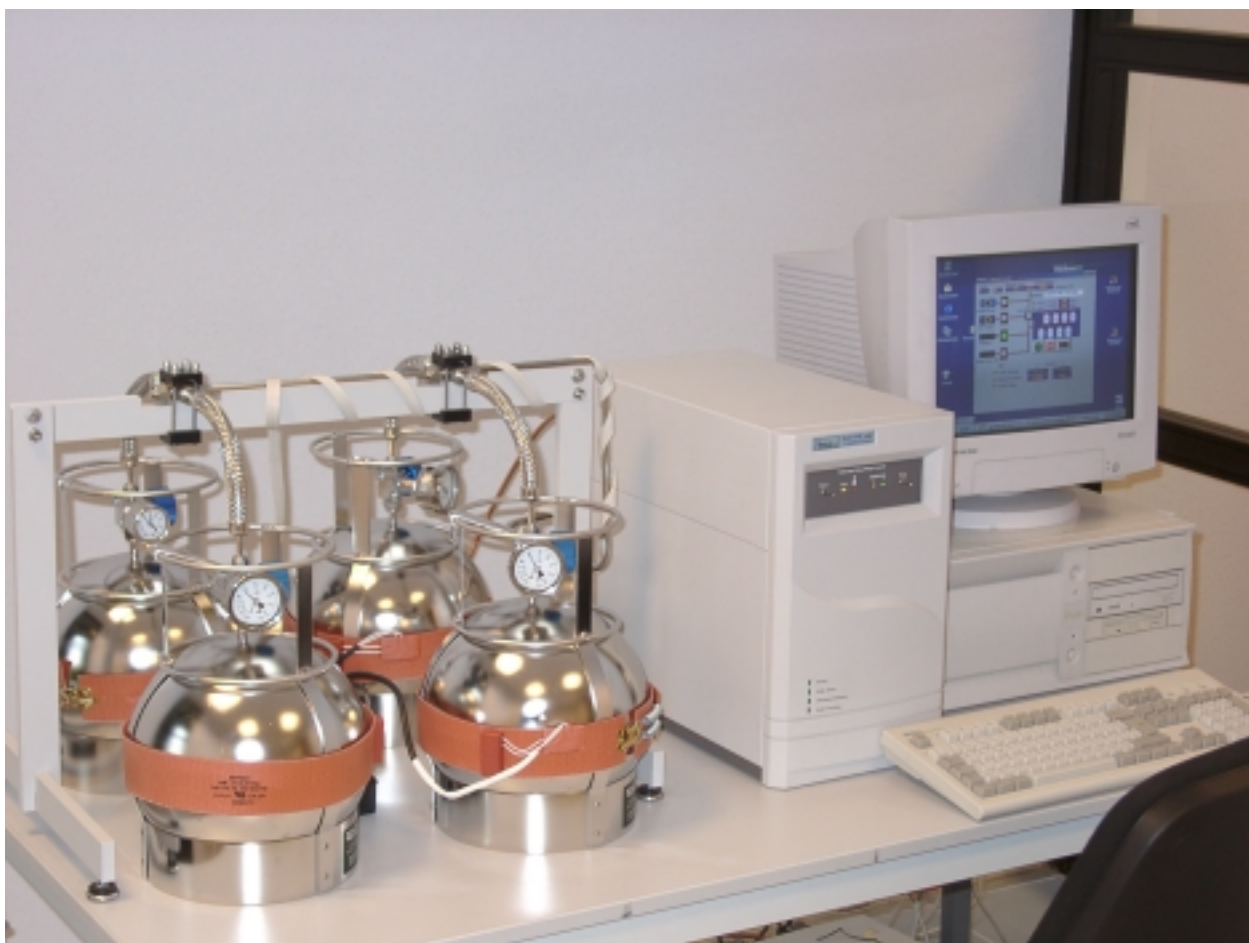
1)The evacuation step is performed by the use of a turbomolecular pump. The canisters are evacuated to a pressure below 10mTorr( $10^{-2}$ mmHg)

2)After this evacuation step, the zero air valve is opened to pressurize the canisters with humid zero air to approximately 30psi.

To provide a constant quality of zero air, the use of a generator system is recommended and the flow rate should be limited to 1,5L/min to be sure that the relative humidity is closed to 100%.

The evacuation/pressurization steps are repeated as necessary. The number of cycles will be determined by how dirty the canisters are and how easily they are cleaned.

The cleaning procedure can be performed with using an automatic cleaning system which permits the cleaning of several canisters simultaneously. One example of an automatic cleaning system, used in the laboratory of the “Ecole des Mines”, is presented on the figure below.



The automatic canister cleaning system presented, which permits the cleaning of 4 canisters simultaneously, is equipped with :

- The four canisters equipped with the temperature controlled band heaters placed around the equator of the canisters. These band heaters typically will be able of heating the canisters to approximately 100°C. In most sampling situation, this temperature should be sufficient for effectively removing contaminants from the canisters and the valves.
- The control unit with inside the three valves to permit the different steps of evacuation/pressurization and the molecular drag pump.
- And the PC associated

Before using the canister for sample collection, the canister have to be certifying for cleanliness. For that, the canister is pressurized to a final pressure closed to 30psi with humidified zero air after it has gone through the cleaning cycles. Each canister is then analysed by the usual technique. And the canister is considered as clean if the concentrations of the target compounds are below 0,02 ppbv for the large majority of the compounds except for the lightest compounds (ethane and ethylene) for which the limit concentrations have been fixed at 0,10ppbv.

### 2.3. The sampling techniques

Before their use for air sampling, the canisters are evacuated to a high vacuum of at least  $10^{-4}$  mbar ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  mmHg).

Ambient air sampling involves collecting a representative sample of ambient air for analysis. If the environment is not changing, or if only a qualitative sample is needed, a simple “grab” sample can be obtained. For example, an evacuated sample canister can be opened and sample rapidly collected at a non-controlled rate, usually over several seconds, until the canister attains equilibrium with atmospheric pressure. To obtain a more representative samples requires time-integrated sampling. A flow restrictor is used to spread the sample collection flow over a specific time period, to ensure a time-weighted average sample. This sample will accurately reflect the mean conditions of the ambient air in the environment and is generally preferred. To provide this time-weighted average sampling, two sampling techniques can be used and are used in France : the passive sampling and the non passive (or active) sampling distinguished by the absence or use of an active pumping device respectively. In non-passive (or active) sampling, a pumps is used to push the sample though a flow controller and into the canister. Additional sample can be collected, relative to the amount that can be collected by passive sampling by pressurizing the canister with sample. Commonly, the sample is pressurized to 15psi effectively doubling the sample volume.

One example of automatic sampler which permits an active sampling and consequently to obtain pressurized canisters is the AVOCS (Air Volatile Organic Canister Sampler) provided by Andersen .The AVOCS system utilizes several main components to collect a representative sample of the ambient air.

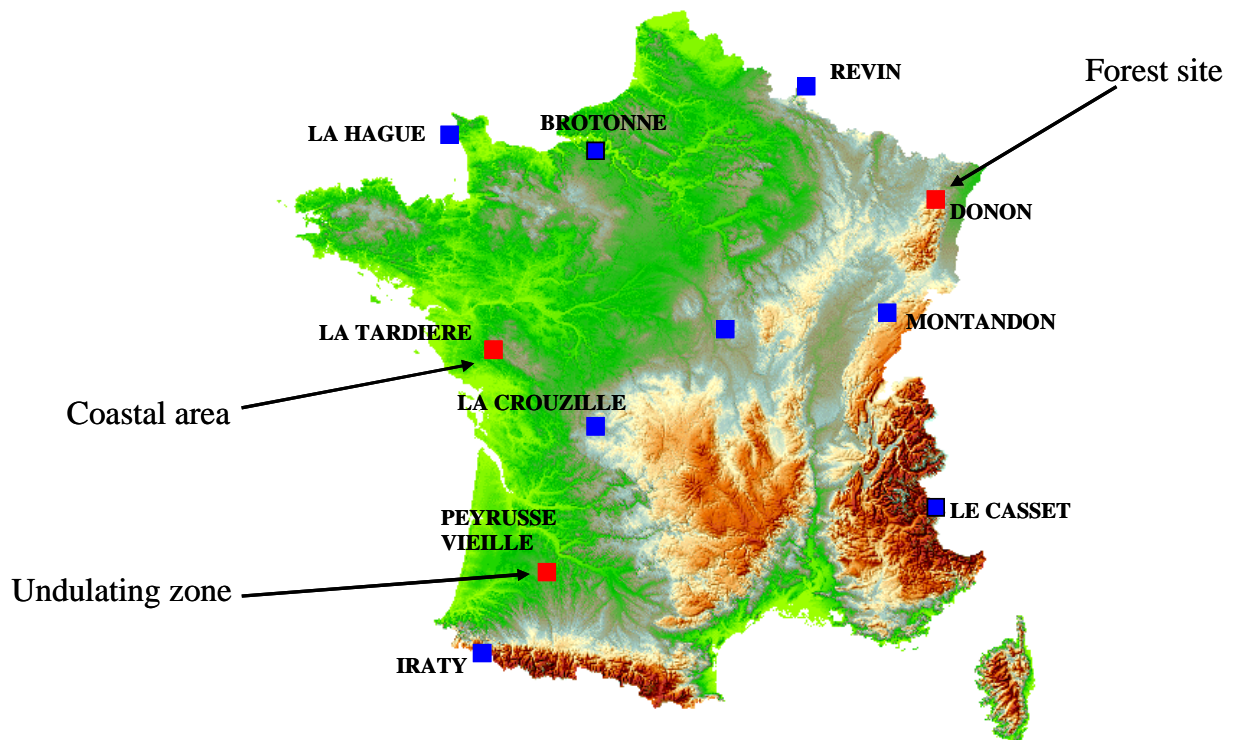
The AVOCS system is equipped with :

- A manifold tube : ambient air is pulled through the manifold tube by a fan. As large volume of ambient air pass the sample point, a small sample is extracted. This process increases the accuracy of the collected sample by providing a more representative sample of ambient air. A stainless steel screen at the inlet prevents the entry of large debris and insects.
- A stainless steel particulate filter is placed between the manifold tube and the rest of the sample path to prevent the introduction of some particulates that could damage system components.
- Several solenoid valves : the system uses solenoid valves to control the path of sample through the system. A first solenoid valve (inlet valve) is placed in line between the pump and the flow controller so that the incoming path can be shut off during the leak checking of the system. A second valve (purge valve) is used at the end of the flow path to allow the system to purge sample air prior to sampling. Two output valves are used to select the output path of sampling and so the air sampling can be programmed in two different canisters.
- A stainless steel pump with a teflon diaphragm is used to extract a representative sample from the manifold tube and push it through the sample path and into the sampling canister
- A stainless steel pressure transducer enables the unit to measure the pressure of the sample in the canister.
- A pump permits the pressurization of the canister with sample.
- A mass flow controller is used to maintain a constant flow rate through the sample path.

One example of implementation of this AVOCS in one French rural site is presented on the figure below, with 2 canisters connected in the below of the sampler.



Several sites have been equipped in France with this type of sampler to provide the VOCs monitoring in the frame of the French MERA/EMEP network.



The French MERA/EMEP network consists of several rural stations well distributed over France. These sites are characterized by being not directly exposed to industrial and urban emissions. Of these eleven stations, three have been equipped with an AVOCS system in the objective to determine VOCs concentrations at rural sites.

These three rural sites can be characterized as one in forest (Donon), one is situated in a coastal area (La Tardiere) and the last one (Peyrusse Vieille) is very isolated in a undulating zone.

At these three rural sites, 2 samplings of air are made each week.

Before beginning the use of a new sampling system, it have to be cleaned. Humidified zero air was passed through the pump, mass flow controller and tubing of the canister-filling apparatus and analysed for comparison with chromatograms of instrument background to ensure that the filling apparatus would not contaminate samples.

And moreover, with the use of this sampling system to ensure a good quality of the sampling it is necessary to conduct several times in a year parallel sampling with an another system.

Although active sampling is very flexible, the necessity of using a pump is the need for additional quality assurance requirements for sample integrity. More over, a pump requires a line power source which may raise logistic difficulty in remote field-site sampling. And so, an alternative solution is the use of a passive sampling kit provided in France by Restek.

Like in an active sampling, to ensure a valid sample when using a passive sampling technique, it is important that the flow rate not change greatly during the time interval specified for the integrated sample. In passive sampling, an air sample is pulled through a flow controller into an evacuated canister over a chosen period of time from 5 minutes to 24hours.

With the volume of the canister and the chosen sampling period, the flow rate can be determined.

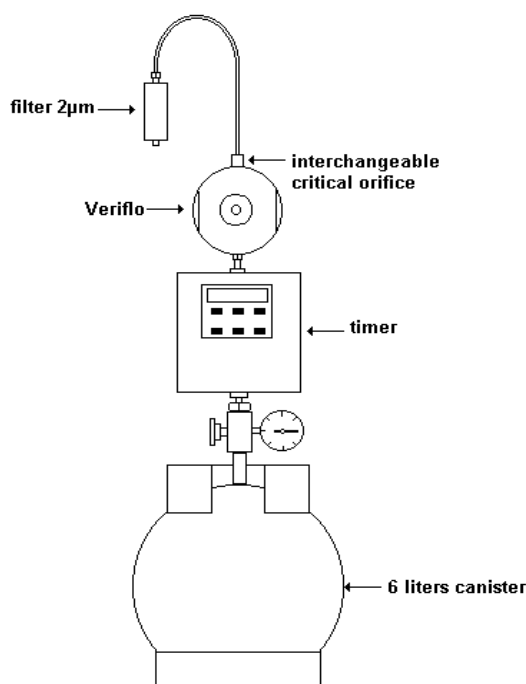
A typical passive sampling kit should include the following components :

- A particle filter installed at the entrance of the sampling inlet, the particle filter prevents airborne particles from entering the sample flow path, the particles could partially obstruct the flow path and alter the flow rate during the sampling

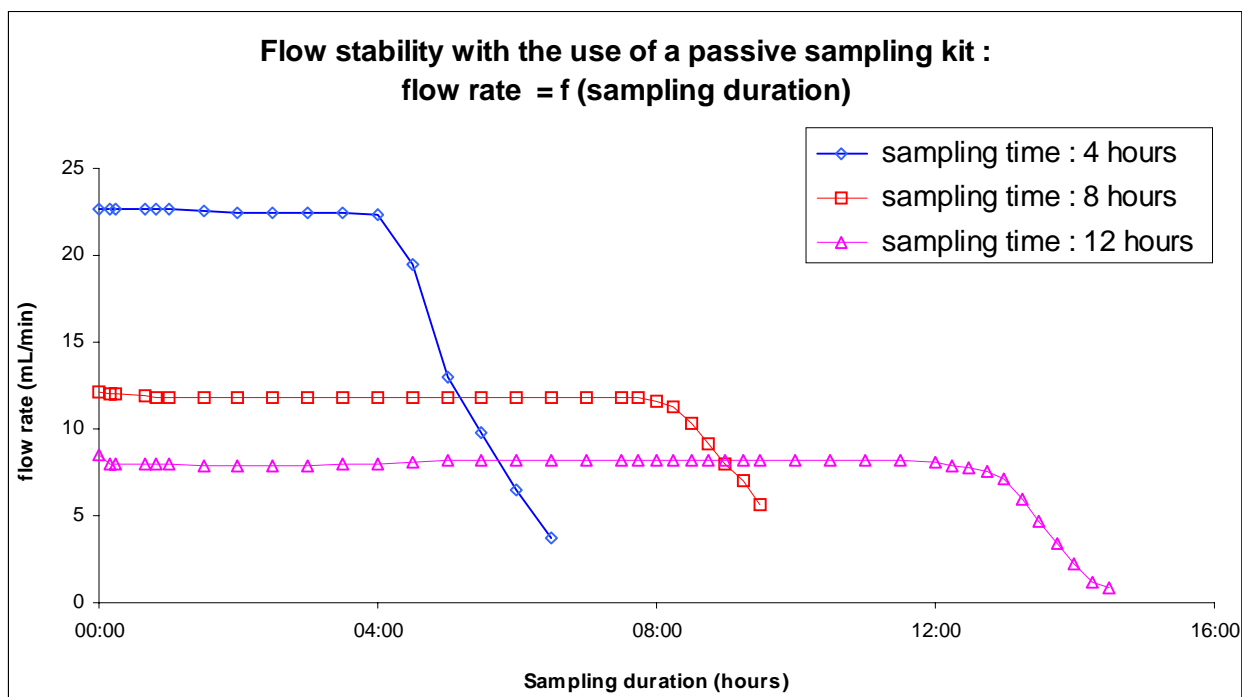
- The critical orifice restricts the flow to a specified flow range. In conjunction with the flow controller, this allows the canister to fill at a specified rate over a specified time period

- The flow controller maintains a constant flow over the integrated time period despite changes in the vacuum in the canister or in the environmental temperature

- A timer can be added to permit the time programming of the sampling



To verify the stability of the flow rate, the value of the flow rate versus the sampling time for three different sampling durations and consequently for three different critical orifices has to be verified and is presented on the figure below.



The flow is constant and so the flow controller will accurately maintain a constant flow despite changes in vacuum over a range of 30 inches of mercury to approximately 5 inches of mercury. When the pressure in the canister is closed to the atmospheric pressure, the flow rate decreases because the flow controller is unable to maintain the proper pressure differential. This system will allow the user to collect approximately 5,5liters of sample in a 6liters canister.

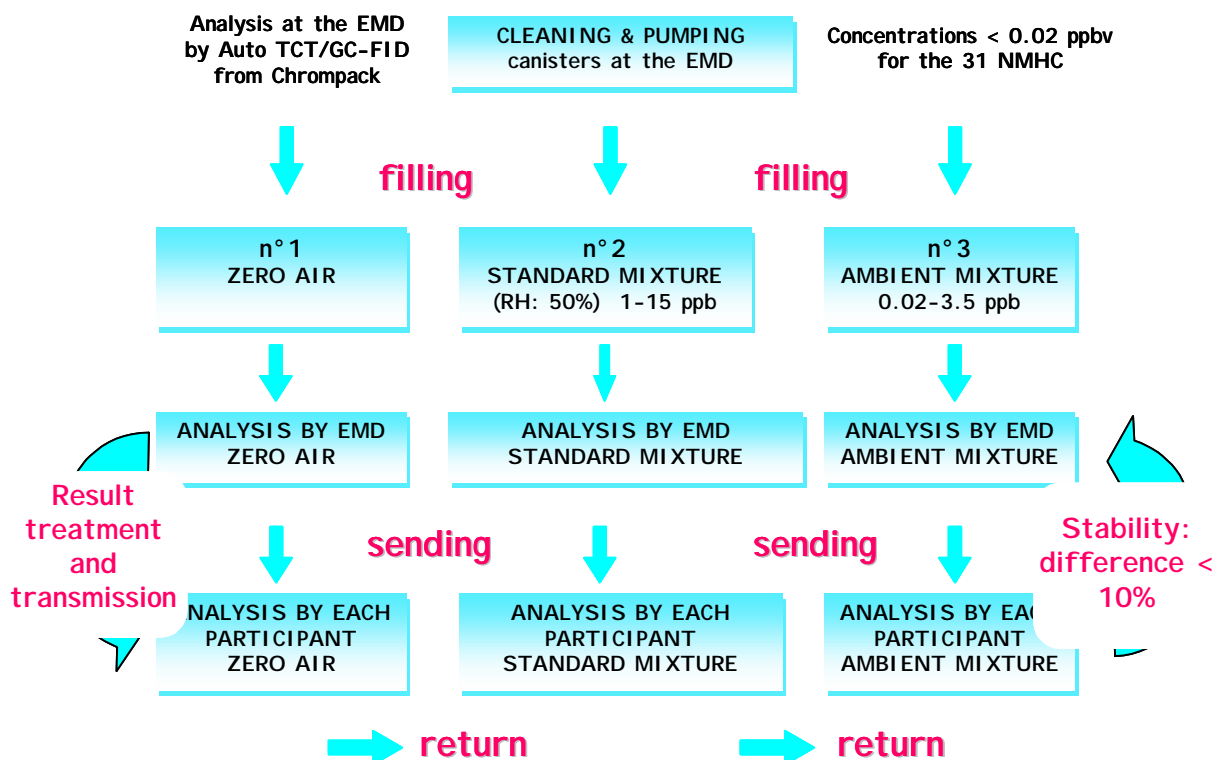
### 3. One example of canister use : The first intercomparison exercise for VOCs concentrations in the French networks

A first intercomparison exercise was carried out in 2002 after approximately one year off on-line VOCs monitoring in several networks in France and this intercomparison exercise was performed with the use of canisters.

The aim of this exercise is to evaluate the differences in the concentrations measured by all the networks recently equipped with the analysers. The main difference compared with the other larger intercomparisons at European scale is that, in this French intercomparison exercise, all the networks are equipped with the same type of analytical systems and the calibration procedure is the same.

### 3.1 The organisation of the intercomparison exercise

The figure below resumes the protocol of the intercomparison exercise.



First of all, each canister is cleaned with the previous presented automatic system and certified : for each compound the concentration has to be below 0,02ppbv before the evacuation to the final vacuum.

Three kinds of mixtures were sent to each network :

1. The first one was constituted by a zero air mixture to verify the non-contamination of the analytical systems and to determine the detection limits.
2. The second one was an humidified standard mixture with the 31 target compounds from 1 to 10ppbv to verify the accuracy of the calibrations made by each network and eventually to point out some analytical problems.
3. And the last one was the ambient air mixture to evaluate the efficiency of the separation of the chromatographic system and the good attribution of each peak to the right compound and to quantify the deviations between the concentrations measured by the network and the concentrations determined at the “Ecole des Mines” laboratory.

After each rotation, the canisters have been reanalysed at the “Ecole des Mines” to verify the NMHC stability in the canisters and the first result is the good stability of the mixtures : the deviations are below than 10%.

The last step of this exercise was the result treatment and the transmission of all the results to each participant.

### 3.2 The results of the zero air analysis

The main results of the zero air analysis are presented in the table below. It's important to note that the network D has decided to use the Perkin Elmer in its off-line mode to provide the desorption and analysis of passive tubes exposed in several sites.

Compounds	A	B	C	D	EMD	
					min	max
ethane	0,05	< 0,04	< 0,10	-	0,03	0,07
ethylene	0,04	< 0,06	0,07	-	0,02	0,04
propane	<0,01	0,01	< 0,04	-	0,01	0,04
propene	0,02	0,05	0,02	-	<0,01	0,02
trans-2-butene	0,14	0,05	< 0,02	-		<0,01
cis-2-butene	0,01	0,03	< 0,02	-		<0,01
1-pentene	0,01	0,20	< 0,01	-		<0,01
isoprene	0,04	< 0,01	< 0,01	-		<0,01
benzene	0,17	0,02	0,12	1,60		<0,01
toluene	0,05	0,05	0,02	0,30		<0,01
octane	0,03	0,07	< 0,01	-		<0,01
ethylbenzene	0,02	0,07	0,01	0,10		<0,01
m+p-xylenes	0,05	0,10	< 0,02	0,30		<0,01
o-xylene	0,03	0,08	0,01	0,10		<0,01
1,3,5-triMetbenzene	0,01	0,05	0,01	-		<0,01
1,2,4-triMetbenzene	0,03	0,12	< 0,01	-		<0,01
1,2,3-triMetbenzene	0,05	0,05	0,01	-		<0,01

The results point out :

1. The most important deviations have been observed for the light organic fraction : ethane, ethylene, and in smaller concentrations propane, propene et butenes. Nevertheless, ethane and ethylene are among the major compounds in ambient air and so the detected concentrations do not disturb greatly the on-line monitoring.

2. Concerning the heavier organic fraction :

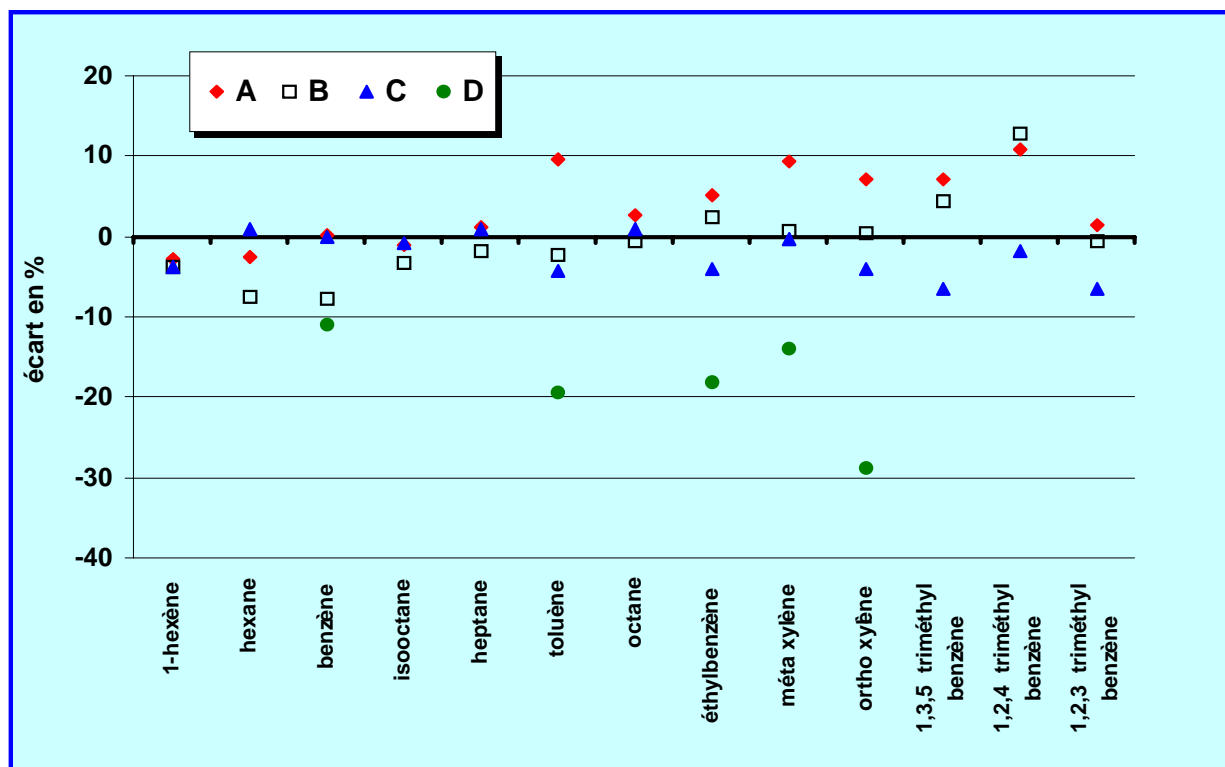
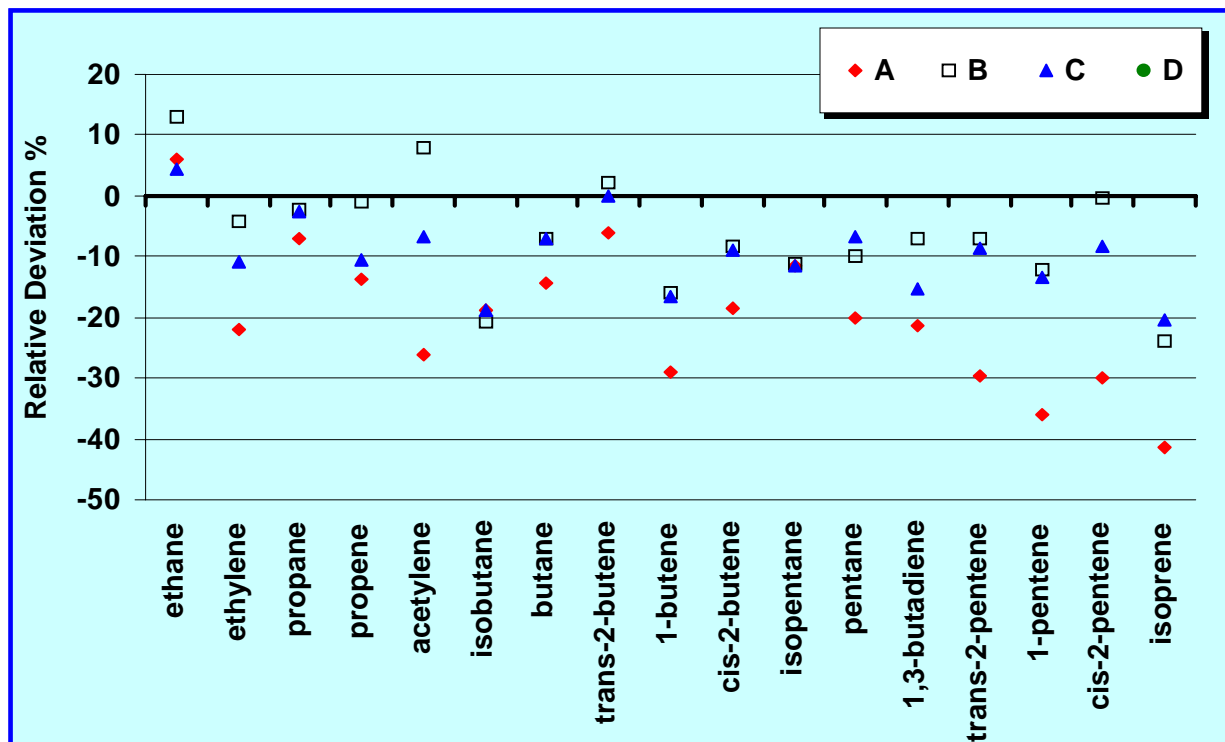
- benzene has been detected in a relatively high concentration. A possible explanation of this observation is the possible pollution due to the Valco valve situated between the trap and the transfer line to the GC and a solution could be the periodic heating of this valve.
- The results obtained by the network D reveal a pollution of the system probably due to the carrier gas and more probably the associated materials (tubing, filters...) or due to the use of the analytical system in its off-line mode and to the conditioning of the sorbent tubes.
- For A et B, relatively high concentrations have been obtained for the heavier compounds. This results tend to decrease in the second analysis of the zero air mixture and a likely explanation for this result is a memory effect due to the previous analysis of ambient air with high concentrations of these compounds.

In conclusion concerning the zero air, we can say that 90% of the VOC levels are below 0,05ppb, some compounds (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, benzene) have been observed with significant levels and a memory effect is suspected for the heavier hydrocarbons.



### 3.3 The results of the standard mixture analysis

The figures below present the results obtained by the different participants considering the C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> fraction and the C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> fraction.



The deviations have been calculated considering the concentrations determined at the laboratory of the "Ecole des Mines" as right concentrations.

For the  $C_2$ - $C_5$  fraction, commonly, all the concentrations have been under estimated except for ethane. For propane, which is one of the two reference compounds for the calibration, the deviations are low and do not exceed 3%.

For isoprene very important deviations have been observed and a possible explanation is the thermic degradation of this compound. Despite of the fact that the set temperature has been fixed to 300°C : the question is now to know if among all the systems the real temperature inside the trap is the same.

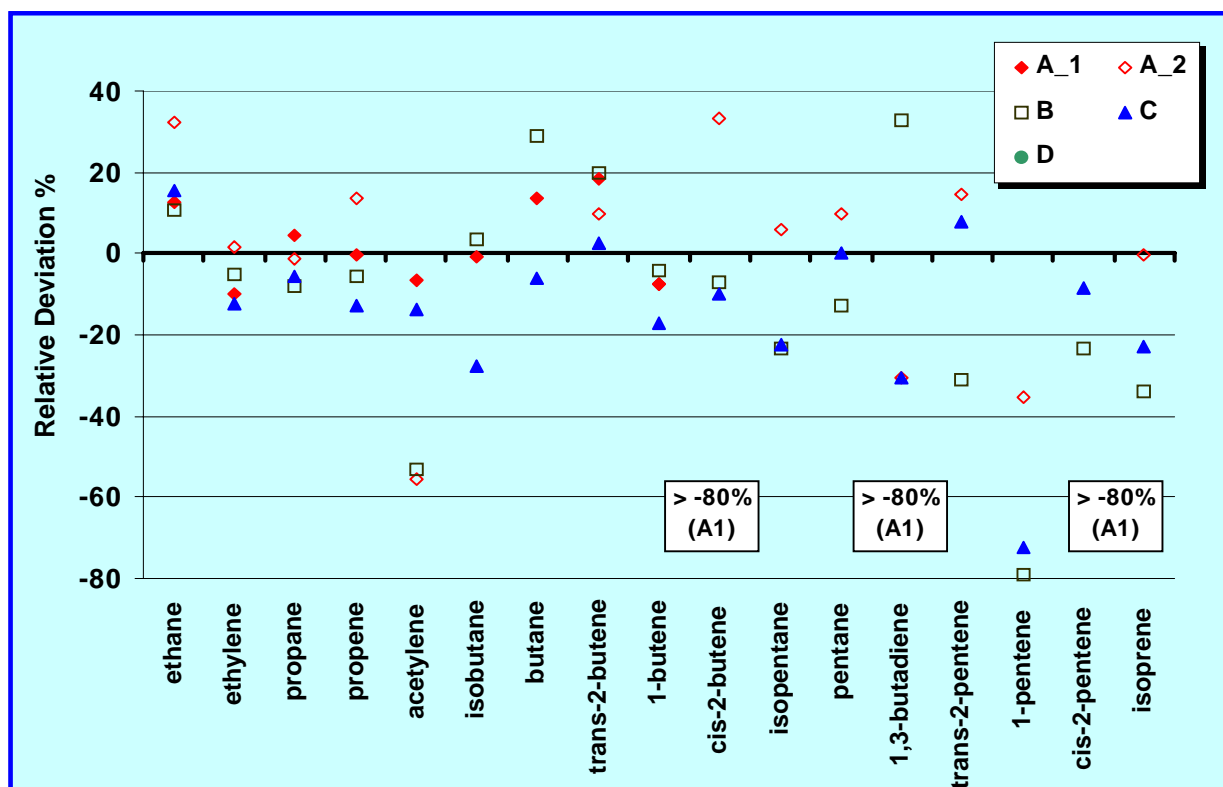
For the network A : a large under estimation has been calculated and consequently the manufacturer (Perkin Elmer) resolves a leak matter on this preconcentrator.

For the heavy organic fraction, we can see that, except for D, the deviations are lower than for light compounds and do not exceed 20%. For benzene, which is the second of the two reference compounds for the calibration, the deviations are lower than 10%. For the participant D, greater dispersion have been observed but these deviations are probably due to the problem of blank earlier observed.

In conclusion concerning the Standard Mixture, we can say that a greater dispersion has been observed for the  $C_2$ - $C_5$  fraction but the deviations generally do not exceed 20% and for the  $C_6$ - $C_9$  fraction the deviations are lower than 10% and so this step of the intercomparison exercise shows that the calibration is correctly operated.

### 3.4 The results of the ambient mixture

The figures below present the results obtained by the different participants considering the  $C_2$ - $C_5$  fraction and the  $C_6$ - $C_9$  fraction.



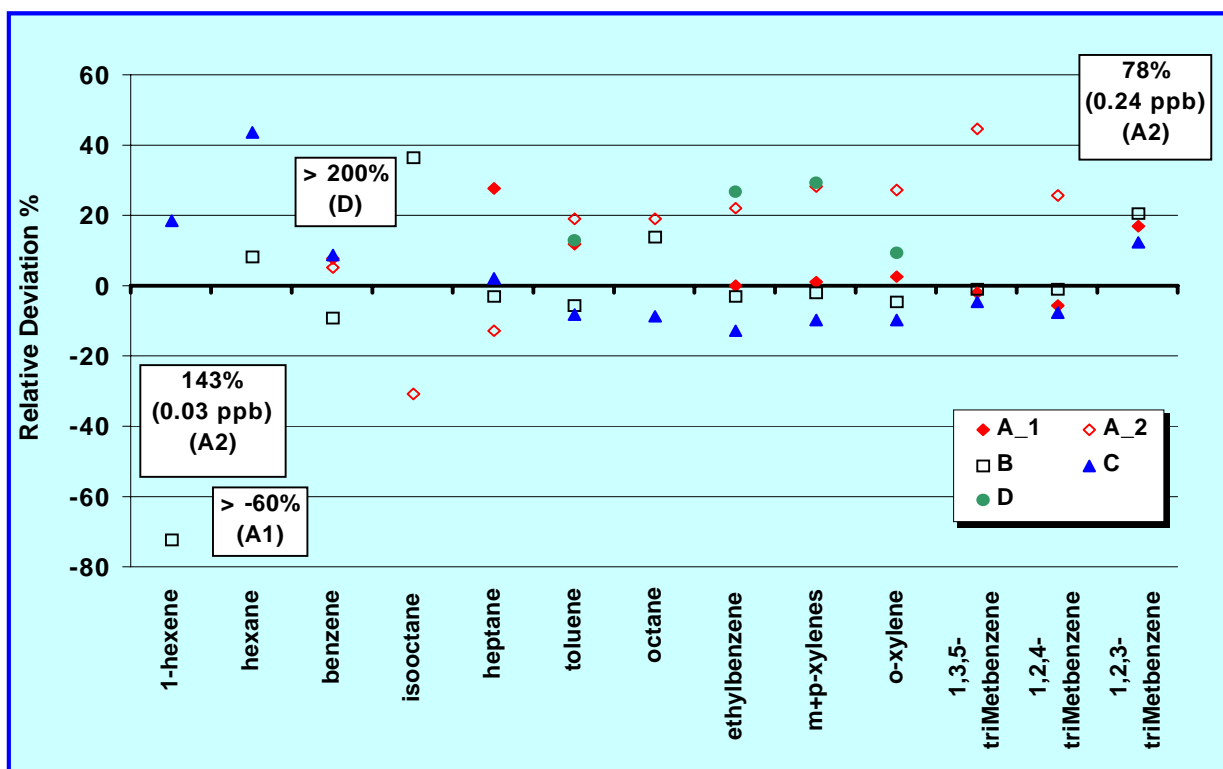
On this figure, more important deviations of the results are observed comparatively to the standard mixture. It should be noted that deviations higher than 50% have not been indicated.

For the network A, two results have been indicated because there was some connecting problems with the first canister, and so a second canister was sent.

For the propane (which is one of the two reference compounds), very low deviations are observed. From this observation, we can say that the calibration made by each laboratory, which has been seen to be true with the analysis of the standard mixture, is always good with the analysis of the ambient mixture even if the concentrations are lower ( $[\text{propane}]_{\text{standard mixture}} = 6,7\text{ppb}$  and  $[\text{propane}]_{\text{ambient mixture}} = 1,7\text{ppb}$ ).

Acetylene shows the highest dispersion between the analysed compounds. A possible explanation is a bad resolution of the peaks of acetylene and isobutane. Nevertheless, for isobutane, the results are relatively good indicating that the partial coelution is probably not the cause of this problem. And so, another explanation could be the stability problems very often observed for this compound in the canisters.

All the measurements for 1-pentene, exhibit an underestimation, a coelution of this compound with another alkene at the "Ecole des Mines" laboratory can explain this result.



For the heavy compounds, like for the C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> fraction, more important deviations of the results are observed comparatively to the standard mixture.

For benzene (which is the second of the two reference compounds), the deviations are lower than 10%, except for the network D but the blank value determined by this network is closed to the benzene concentration in the ambient air mixture. Like for propane, this result indicates that the calibration made by each laboratory, which has been seen to be true with the analysis of the standard mixture, is always good with the analysis of the ambient mixture even if the concentrations are lower ( $[\text{benzene}]_{\text{standard mixture}} = 5,3\text{ppb}$  and  $[\text{benzene}]_{\text{ambient mixture}} = 0,4\text{ppb}$ ).

For the network A, large deviations are always observed for several compounds (1-hexene, hexane, 1,2,3-trimethylbenzene) even for the second analysis. But these deviations appear only for few components although for other compounds at very low

concentrations (octane : 0,06ppb) the results are good. So, we are sure that it's not a problem of calibration, it's not a problem of blank and so the likely explanation is a memory effect probably related to a previous analysis of ambient air with high concentrations of these compounds.

In a general view, the more important deviations have been observed for components with very low concentrations (0,25ppb).

Concerning the repeatability of the measurements, the network B makes several analysis and the Relative Standard Deviation do not exceed 10%.

#### 4. Conclusion

In conclusion concerning this brief presentation on the use of canisters as sampling materials for VOCs concentration determination, we can say that this sampling technique is not very largely used in Europe.

The main advantages of this sampling technique are the following :

- No breakthrough of compounds comparatively of pumped sampling on sorbent tubes and so possibility of measuring all the VOC whose concentrations are recommended for measurement in the European directive relating to ozone in ambient air (EC 2002/3/CE directive) even the lighter.
- Multiple analysis of the sampled air is possible with several detectors for example.
- Canisters are re-usable after each use but they have to be cleaned and certified before the next use.
- The sample storage is possible and one of the more significant advantage for the canisters is the assurance of sample integrity during storage.

The automation of the sampling process is possible but the material has to be certified because one of the most important disadvantage in using canisters is the problem of blank values and the contamination of the sample before storage in the canisters. The main reason that good quality control is so important to the use of canisters is that the canister is the last element in the sampling train. In contrast, the solid sorbent approach to sampling VOCs places the sorbent as the first element in the sampling train.

In France, canisters are used in the frame of the French MERA/EMEP network. In this case, an automatic sampler is used to provide at three rural sites two samplings of air each week.

Moreover, several networks which are not equipped with an on-line analyser or which want to study the spatial distribution of VOCs in several sites use canisters sampling to determine VOCs concentrations. Very often, in this case, the canisters are equipped with passive sampling kits.

One example of the use of canisters in the organisation of an intercomparison exercise in the frame of the Quality Control of the measurements carried out in the French networks in 2002 shows the feasibility of using this type of equipment to carry out the implementation of QA/QC systems for the VOCs monitoring.

This first intercomparison exercise was including three kinds of mixtures: an air zero mixture (ZM, < 0.02 ppb), (2) a standard mixture (SM, 1-10 ppb) and (3) an ambient air mixture (AM, 0.02-3.5 ppb). The results based on the same analytical system are quite encouraging and corroborate larger intercomparison results at European scale obtained with various analytical systems.



**ANNEXE V**

**RESULTATS DE LA CIRCULATION DE CANISTERS**



### ANNEXE 5 : Tableau AV-1 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant A

Composé	CANISTER TOCAN 1046 envoyé à A -Analyse à l'EMD			canister envoyé à A  écart  (fin-début)/moyenne	canister TOCAN 1046 - Analyse A					écart relatif  A-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)		injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 22/09/03 sept03.028	analysé le 20/10/03 oct03.087			10/10/2003	10/10/2003	10/10/2003	10/10/2003		
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	5,11	5,26	5,18	2,9	8,27	8,61	8,44	8,44	2,0	63
éthylène	5,45	5,69	5,57	4,3	8,27	8,14	7,64	8,02	4,1	43,9
propane	5,38	5,52	5,45	2,4	7,03	7,28	7,28	7,20	2,0	32,1
propène	5,33	5,43	5,38	1,8	6,56	6,91	7,02	6,83	3,5	27,0
acétylène	5,25	5,07	5,16	-3,5	6,22	6,62	6,68	6,51	3,8	26
isobutane	5,45	5,63	5,54	3,1	2,62	2,85	3,09	2,85	8,2	-48,5
n-butane	5,56	5,65	5,61	1,5	2,50	2,69	3,01	2,73	9,4	-51
trans-but-2-ène	5,42	5,53	5,47	2,0	2,53	2,90	3,13	2,85	10,6	-47,8
but-1-ène	5,87	5,97	5,92	1,7	2,49	2,93	3,18	2,87	12,2	-51,6
cis-but-2-ène	6,07	6,15	6,11	1,2	2,66	2,95	3,20	2,94	9,2	-51,9
isopentane	4,06	4,10	4,08	0,9	1,69	1,78	1,85	1,77	4,5	-57
n-pentane	4,23	4,29	4,26	1,5	1,83	2,03	2,03	1,96	5,9	-54
1,3-butadiène	5,43	5,51	5,47	1,4	2,48	2,65	2,89	2,67	7,7	-51,1
trans-pent-2-ène	4,46	4,47	4,46	0,1	1,74	1,91	2,02	1,89	7,5	-58
1-pentène	3,93	3,99	3,96	1,6	1,65	1,80	1,93	1,79	7,8	-55
cis-pent-2-ène	4,43	4,34	4,39	-2,2	1,79	1,82	2,06	1,89	7,8	-57
isoprène	4,12	3,98	4,05	-3,5	3,45	3,77	4,75	3,99	17,0	-2
2-méthylpentane	4,43	4,49	4,46	1,3						
3-méthylpentane	4,51	4,47	4,49	-0,9						
hex-1-ène	4,50	4,46	4,48	-0,8	3,77	4,18	4,53	4,16	9,1	-7,1
n-hexane	4,32	4,37	4,34	1,3	4,08	4,33	4,65	4,35	6,6	0,2
benzène	4,40	4,51	4,45	2,5	3,79	4,15	4,50	4,15	8,6	-6,9
isooctane	4,56	4,60	4,58	0,8	5,63	6,03	6,34	6,00	5,9	31,0
n-heptane	4,50	4,55	4,52	1,0	5,95	6,38	6,73	6,35	6,1	40,5
toluène	4,20	4,25	4,22	1,3	5,69	6,18	6,47	6,11	6,4	44,8
n-octane	4,39	4,43	4,41	0,9	7,27	7,73	7,80	7,60	3,8	72,4
éthylbenzène	4,08	4,15	4,11	1,8	6,46	6,96	7,17	6,86	5,3	66,8
m,p-xylène	4,04	4,12	4,08	2,0	7,07	7,54	7,62	7,41	4,0	81,7
o-xylène	3,76	3,85	3,80	2,4	6,50	7,01	7,05	6,85	4,5	80,3
n-nonane	0,80	0,81	0,80	1,9						
1,3,5-triméthylbenzène	0,73	0,76	0,74	2,9	1,19	1,24	1,22	1,22	2,1	63,4
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,72	0,70	3,7	1,04	1,12	1,08	1,08	3,7	53,4
1,2,3-triméthylbenzène	0,69	0,72	0,71	4,8	1,08	1,19	1,08	1,14	5,6	61



### ANNEXE 5 : Tableau AV-2 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant B

Composé	CANISTER ECO 38005 envoyé à B - Analyse à l'EMD			canister envoyé à B écart (fin-début)/moyenne	canister ECO 38005 - Analyse B					écart relatif B-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)		injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 22/09/03	analysé le 20/10/03			03/10/2003	03/10/2003	03/10/2003	03/10/2003		
	sept03.028	oct03.087			ppb	ppb	ppb	ppb	%	
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	5,11	5,27	5,19	3,0	5,93	5,76	5,76	<b>5,82</b>	1,7	12
éthylène	5,84	5,59	5,72	-4,4	6,24	6,08	6,05	<b>6,12</b>	1,7	7,1
propane	5,54	5,59	5,57	1,0	5,83	5,68	5,67	<b>5,73</b>	1,6	2,9
propène	5,45	5,48	5,47	0,6	5,61	5,45	5,47	<b>5,51</b>	1,6	0,8
acétylène	5,17	5,36	5,26	3,6	4,64	4,45	4,42	<b>4,50</b>	2,6	-14
isobutane	5,59	5,68	5,64	1,6	5,47	5,48	5,68	<b>5,54</b>	2,2	-1,6
n-butane	5,82	5,71	5,76	-1,9	5,51	5,54	5,60	<b>5,55</b>	0,8	-4
trans-but-2-ène	5,30	5,60	5,45	5,5	5,54	5,64	5,72	<b>5,64</b>	1,6	3,4
but-1-ène	6,58	5,95	6,26	-9,9	5,63	5,76	5,84	<b>5,74</b>	1,9	-8,4
cis-but-2-ène	6,41	6,18	6,29	-3,6	5,93	5,91	6,02	<b>5,96</b>	1,0	-5,3
isopentane	4,25	4,10	4,18	-3,6	3,68	3,68	3,70	<b>3,69</b>	0,4	-12
n-pentane	4,41	4,31	4,36	-2,2	3,81	3,68	3,92	<b>3,80</b>	3,1	-13
1,3-butadiène	5,99	5,70	5,84	-5,0	5,33	5,50	5,59	<b>5,47</b>	2,4	-6,3
trans-pent-2-ène	4,55	4,52	4,54	-0,8	3,63	3,70	3,76	<b>3,70</b>	1,8	-19
1-pentène	4,19	4,05	4,12	-3,2	3,38	3,49	3,58	<b>3,48</b>	2,9	-16
cis-pent-2-ène	4,44	4,39	4,41	-1,1	3,58	3,67	3,80	<b>3,68</b>	3,0	-17
isoprène	4,13	4,04	4,09	-2,1	3,30	3,25	3,45	<b>3,34</b>	3,1	-18
2-méthylpentane	4,58	4,49	4,53	-2,0						
3-méthylpentane	4,65	4,54	4,60	-2,4						
hex-1-ène	4,66	4,53	4,60	-2,6	4,27	4,32	4,20	<b>4,26</b>	1,4	-7,2
n-hexane	4,45	4,37	4,41	-1,9	4,19	4,14	4,14	<b>4,15</b>	0,8	-5,9
benzène	4,58	4,50	4,54	-1,9	4,12	4,19	4,19	<b>4,17</b>	0,9	-8,2
isooctane	4,68	4,58	4,63	-2,0	4,57	4,54	4,58	<b>4,56</b>	0,5	-1,4
n-heptane	4,60	4,52	4,56	-1,7	4,57	4,55	4,53	<b>4,55</b>	0,4	-0,2
toluène	4,32	4,21	4,27	-2,5	4,30	4,37	4,36	<b>4,34</b>	0,9	1,9
n-octane	4,41	4,41	4,41	0,0	4,46	4,58	4,48	<b>4,51</b>	1,4	2,2
éthylbenzène	4,19	4,11	4,15	-2,0	4,23	4,37	4,39	<b>4,33</b>	1,9	4,2
m,p-xylène	4,16	4,07	4,11	-2,1	4,22	4,33	4,35	<b>4,30</b>	1,6	4,5
o-xylène	3,89	3,81	3,85	-2,1	3,87	4,06	3,92	<b>3,95</b>	2,6	2,6
n-nonane	0,81	0,80	0,81	-0,8						
1,3,5-triméthylbenzène	0,76	0,75	0,75	-1,0	0,82	0,77	0,72	<b>0,77</b>	6,6	2,1
1,2,4-triméthylbenzène	0,72	0,70	0,71	-2,5	0,76	0,63	0,73	<b>0,71</b>	9,6	0,2
1,2,3-triméthylbenzène	0,72	0,83	0,78	14,7	<b>1,38</b>	<b>0,96</b>	<b>0,93</b>	<b>0,94</b>	<b>26,9</b>	<b>22</b>

### ANNEXE 5 : Tableau AV-3 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant C

Composé	canister TOCAN 1052 envoyé à C - Analyse à l'EMD			canister envoyé à C	canister TOCAN 1052 - Analyse C					écart relatif
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	C-EMD
	analysé le 22/09/03	analysé le 6/10/03		(fin-début)/moyenne	26/09/2003	26/09/2003	26/09/2003	26/09/2003		
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	
éthane	5,07	5,13	<b>5,10</b>	1,1	5,63	5,46	5,67	<b>5,59</b>	<b>2,0</b>	<b>9,6</b>
éthylène	5,31	5,33	<b>5,32</b>	0,5	5,71	5,60	5,70	<b>5,67</b>	<b>1,1</b>	<b>6,6</b>
propane	5,29	5,30	<b>5,29</b>	0,1	4,93	5,04	5,28	<b>5,08</b>	<b>3,5</b>	<b>-4,0</b>
propène	5,16	5,21	<b>5,18</b>	0,9	5,17	5,16	5,06	<b>5,13</b>	<b>1,2</b>	<b>-1,1</b>
acétylène	5,15	4,95	<b>5,05</b>	-3,9	4,08	4,11	4,02	<b>4,07</b>	<b>1,1</b>	<b>-19</b>
isobutane	5,26	5,37	<b>5,31</b>	2,1	5,78	5,78	5,72	<b>5,76</b>	<b>0,6</b>	<b>8,4</b>
n-butane	5,38	5,49	<b>5,44</b>	1,9	5,60	5,47	5,55	<b>5,54</b>	<b>1,2</b>	<b>2</b>
trans-but-2-ène	5,24	5,30	<b>5,27</b>	1,1	5,49	5,50	5,38	<b>5,46</b>	<b>1,2</b>	<b>3,5</b>
but-1-ène	5,69	5,70	<b>5,70</b>	0,2	5,51	5,51	5,54	<b>5,52</b>	<b>0,3</b>	<b>-3,1</b>
cis-but-2-ène	5,86	5,88	<b>5,87</b>	0,4	5,78	5,96	5,90	<b>5,88</b>	<b>1,6</b>	<b>0,2</b>
isopentane	3,95	3,94	<b>3,94</b>	-0,3	4,12	4,18	4,14	<b>4,15</b>	<b>0,7</b>	<b>5,1</b>
n-pentane	4,13	4,09	<b>4,11</b>	-0,9	4,43	4,46	4,30	<b>4,40</b>	<b>1,9</b>	<b>7,0</b>
1,3-butadiène	5,25	5,28	<b>5,27</b>	0,6	5,39	5,53	5,40	<b>5,44</b>	<b>1,4</b>	<b>3,2</b>
trans-pent-2-ène	4,32	4,20	<b>4,26</b>	-2,7	4,50	4,59	4,52	<b>4,54</b>	<b>1,0</b>	<b>6,5</b>
1-pentène	3,65	3,61	<b>3,63</b>	-1,1	4,26	4,34	4,32	<b>4,31</b>	<b>1,0</b>	<b>19</b>
cis-pent-2-ène	4,25	4,14	<b>4,20</b>	-2,5	4,36	4,40	4,37	<b>4,38</b>	<b>0,5</b>	<b>4,3</b>
isoprène	3,95	3,73	<b>3,84</b>	-5,6	4,00	3,97	3,95	<b>3,97</b>	<b>0,6</b>	<b>3,4</b>
2-méthylpentane	4,28	4,26	<b>4,27</b>	-0,5						
3-méthylpentane	4,36	4,32	<b>4,34</b>	-1,0						
hex-1-ène	4,37	4,31	<b>4,34</b>	-1,3	4,93	4,97	4,93	<b>4,94</b>	<b>0,5</b>	<b>14</b>
n-hexane	4,19	4,14	<b>4,17</b>	-1,2	4,76	4,88	4,77	<b>4,80</b>	<b>1,4</b>	<b>15</b>
benzène	4,29	4,26	<b>4,28</b>	-0,8	4,81	4,91	4,79	<b>4,84</b>	<b>1,3</b>	<b>13</b>
isooctane	4,42	4,35	<b>4,38</b>	-1,6	4,97	5,02	4,99	<b>4,99</b>	<b>0,5</b>	<b>14</b>
n-heptane	4,37	4,30	<b>4,33</b>	-1,6	4,92	4,98	4,95	<b>4,95</b>	<b>0,6</b>	<b>14</b>
toluène	4,09	4,05	<b>4,07</b>	-1,0	4,55	4,55	4,51	<b>4,54</b>	<b>0,5</b>	<b>12</b>
n-octane	4,26	4,17	<b>4,22</b>	-2,2	4,69	4,72	4,69	<b>4,70</b>	<b>0,4</b>	<b>11</b>
éthylbenzène	3,98	3,94	<b>3,96</b>	-1,1	4,35	4,47	4,45	<b>4,42</b>	<b>1,5</b>	<b>12</b>
m,p-xylène	3,95	3,90	<b>3,92</b>	-1,2	4,43	4,58	4,55	<b>4,52</b>	<b>1,8</b>	<b>15</b>
o-xylène	3,67	3,64	<b>3,66</b>	-0,8	4,02	4,12	4,20	<b>4,11</b>	<b>2,2</b>	<b>12</b>
n-nonane	0,77	0,73	<b>0,75</b>	-5,4						
1,3,5-triméthylbenzène	0,71	0,69	<b>0,70</b>	-3,6	0,74	0,76	0,76	<b>0,75</b>	<b>1,5</b>	<b>7,8</b>
1,2,4-triméthylbenzène	0,67	0,63	<b>0,65</b>	-5,5	0,65	0,72	0,70	<b>0,69</b>	<b>5,2</b>	<b>6,3</b>
1,2,3-triméthylbenzène	0,67	0,62	<b>0,65</b>	-7,8	0,65	0,68	0,67	<b>0,67</b>	<b>2,3</b>	<b>3,2</b>

### ANNEXE 5 : Tableau AV-4 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant D

Composé	canister TOCAN 1052 envoyé à D - Analyse à l'EMD				canister TOCAN 1052 - Analyse D					écart relatif D-EMD %
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/09/03	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 6/10/03	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart (fin-début)/moyenne	injection1 26/09/2003	injection 2 26/09/2003	injection3 26/09/2003	moyenne des 3 analyses 26/09/2003	CV des 3 analyses	
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	
éthane	5,07	5,13	<b>5,10</b>	1,1	5,65	5,92	5,96	<b>5,84</b>	<b>2,9</b>	<b>15</b>
éthylène	5,31	5,33	<b>5,32</b>	0,5	5,99	6,23	5,99	<b>6,07</b>	<b>2,3</b>	<b>14</b>
propane	5,29	5,30	<b>5,29</b>	0,1	5,67	5,44	5,32	<b>5,48</b>	<b>3,2</b>	<b>3,5</b>
propène	5,16	5,21	<b>5,18</b>	0,9	5,45	5,53	5,76	<b>5,58</b>	<b>2,9</b>	<b>7,6</b>
acétylène	5,15	4,95	<b>5,05</b>	-3,9	4,29	4,35	4,35	<b>4,33</b>	<b>0,8</b>	<b>-14</b>
isobutane	5,26	5,37	<b>5,31</b>	2,1	5,62	5,70	5,75	<b>5,69</b>	<b>1,2</b>	<b>7,1</b>
n-butane	5,38	5,49	<b>5,44</b>	1,9	5,80	5,76	5,75	<b>5,77</b>	<b>0,5</b>	<b>6,2</b>
trans-but-2-ène	5,24	5,30	<b>5,27</b>	1,1	5,74	5,88	5,76	<b>5,79</b>	<b>1,3</b>	<b>9,9</b>
but-1-ène	5,69	5,70	<b>5,70</b>	0,2	5,61	5,87	5,67	<b>5,72</b>	<b>2,4</b>	<b>0,3</b>
cis-but-2-ène	5,86	5,88	<b>5,87</b>	0,4	6,26	6,26	6,27	<b>6,26</b>	<b>0,1</b>	<b>6,8</b>
isopentane	3,95	3,94	<b>3,94</b>	-0,3	3,95	3,97	3,95	<b>3,96</b>	<b>0,3</b>	<b>0,3</b>
n-pentane	4,13	4,09	<b>4,11</b>	-0,9	4,14	4,14	4,11	<b>4,13</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>
1,3-butadiène	5,25	5,28	<b>5,27</b>	0,6	5,77	5,89	5,75	<b>5,80</b>	<b>1,3</b>	<b>10</b>
trans-pent-2-ène	4,32	4,20	<b>4,26</b>	-2,7	4,49	4,37	4,35	<b>4,40</b>	<b>1,7</b>	<b>3,3</b>
1-pentène	3,65	3,61	<b>3,63</b>	-1,1	3,81	3,63	3,69	<b>3,71</b>	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>
cis-pent-2-ène	4,25	4,14	<b>4,20</b>	-2,5	4,46	4,33	4,48	<b>4,42</b>	<b>1,8</b>	<b>5,4</b>
isoprène	3,95	3,73	<b>3,84</b>	-5,6	3,21	3,17	3,12	<b>3,17</b>	<b>1,4</b>	<b>-18</b>
2-méthylpentane	4,28	4,26	<b>4,27</b>	-0,5						
3-méthylpentane	4,36	4,32	<b>4,34</b>	-1,0						
hex-1-ène	4,37	4,31	<b>4,34</b>	-1,3	4,85	4,87	4,82	<b>4,85</b>	<b>0,5</b>	<b>12</b>
n-hexane	4,19	4,14	<b>4,17</b>	-1,2	4,62	4,73	4,68	<b>4,68</b>	<b>1,2</b>	<b>12</b>
benzène	4,29	4,26	<b>4,28</b>	-0,8	4,71	4,72	4,78	<b>4,74</b>	<b>0,8</b>	<b>11</b>
isooctane	4,42	4,35	<b>4,38</b>	-1,6	4,86	4,88	4,80	<b>4,85</b>	<b>0,9</b>	<b>11</b>
n-heptane	4,37	4,30	<b>4,33</b>	-1,6	4,89	4,91	4,83	<b>4,88</b>	<b>0,9</b>	<b>13</b>
toluène	4,09	4,05	<b>4,07</b>	-1,0	4,55	4,60	4,53	<b>4,56</b>	<b>0,8</b>	<b>12</b>
n-octane	4,26	4,17	<b>4,22</b>	-2,2	4,86	4,92	4,89	<b>4,89</b>	<b>0,6</b>	<b>16</b>
éthylbenzène	3,98	3,94	<b>3,96</b>	-1,1	4,34	4,48	4,42	<b>4,41</b>	<b>1,6</b>	<b>11</b>
m,p-xylène	3,95	3,90	<b>3,92</b>	-1,2	4,38	4,74	4,72	<b>4,61</b>	<b>4,4</b>	<b>18</b>
o-xylène	3,67	3,64	<b>3,66</b>	-0,8	4,07	4,23	4,25	<b>4,18</b>	<b>2,4</b>	<b>14</b>
n-nonane	0,77	0,73	<b>0,75</b>	-5,4						
,3,5-triméthylbenzène	0,71	0,69	<b>0,70</b>	-3,6	0,78	0,81	0,83	<b>0,81</b>	<b>3,1</b>	<b>15</b>
,2,4-triméthylbenzène	0,67	0,63	<b>0,65</b>	-5,5	0,82	0,87	0,80	<b>0,83</b>	<b>4,3</b>	<b>28</b>
,2,3-triméthylbenzène	0,67	0,62	<b>0,65</b>	-7,8	0,74	0,83	0,79	<b>0,79</b>	<b>5,7</b>	<b>22</b>

### ANNEXE 5 : Tableau AV-5 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant E

Composé	CANISTER SILCOCAN 1162 envoyé à E - Analyse à l'EMD			canister envoyé à E écart (fin-début)/moyenne %	canister SILCOCAN 1162 - Analyse E					écart relatif E-EMD %
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 22/09/03	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 20/10/03	Concentration EMD moyenne (début-fin) ppbV		injection1 02/10/2003	injection 2 02/10/2003	injection3 02/10/2003	moyenne des 3 analyses 02/10/2003	CV des 3 analyses %	
	ppbV	ppbV	ppbV		ppb	ppb	ppb	ppb	%	
éthane	5,13	5,15	5,14	0,3	4,19	4,15	3,94	4,09	3,4	-20
éthylène	5,54	5,48	5,51	-1,1	4,64	4,39	4,46	4,49	2,9	-18,4
propane	5,29	5,45	5,37	2,9	5,08	4,81	4,88	4,92	2,9	-8,3
propène	5,26	5,40	5,33	2,5	4,75	4,83	4,65	4,74	1,9	-11,0
acétylène	5,37	5,20	5,29	-3,2	3,52	3,47	3,30	3,43	3,3	-35
isobutane	5,40	5,69	5,54	5,3	5,71	5,63	5,67	5,67	0,7	2,3
n-butane	5,55	5,72	5,63	3,0	5,96	5,95	5,92	5,94	0,4	5
trans-but-2-ène	5,52	5,61	5,56	1,7	6,14	5,95	6,08	6,06	1,6	8,9
but-1-ène	5,84	6,03	5,94	3,3	5,91	5,78	5,80	5,83	1,2	-1,7
cis-but-2-ène	6,11	6,21	6,16	1,7	6,51	6,42	6,47	6,47	0,7	5,0
isopentane	4,07	4,09	4,08	0,6	4,24	4,17	4,30	4,24	1,5	4
n-pentane	4,24	4,29	4,27	1,2	4,42	4,41	4,41	4,41	0,2	3
1,3-butadiène	5,43	5,56	5,49	2,2	5,48	5,48	5,83	5,60	3,6	1,9
trans-pent-2-ène	4,48	4,51	4,50	0,7	4,27	4,20	4,18	4,22	1,1	-6
1-pentène	3,76	4,03	3,89	7,0	3,65	3,58	3,50	3,58	2,1	-8
cis-pent-2-ène	4,41	4,38	4,39	-0,8	3,89	3,96	3,83	3,89	1,7	-11
isoprène	4,10	4,05	4,08	-1,2	3,06	3,07	3,12	3,08	1,1	-24
2-méthylpentane	4,45	4,46	4,45	0,2						
3-méthylpentane	4,55	4,51	4,53	-1,0						
hex-1-ène	4,52	4,52	4,52	0,1	4,41	4,43	4,39	4,41	0,4	-2,4
n-hexane	4,36	4,33	4,34	-0,7	4,12	4,21	4,13	4,16	1,1	-4,3
benzène	4,47	4,46	4,47	-0,2	4,14	4,02	4,17	4,11	1,9	-8,0
isooctane	4,59	4,54	4,57	-1,0	4,01	3,97	3,95	3,98	0,9	-12,9
n-heptane	4,53	4,49	4,51	-0,9	4,01	3,98	3,95	3,98	0,8	-11,8
toluène	4,21	4,20	4,21	-0,4	3,68	3,66	3,60	3,64	1,2	-13,3
n-octane	4,41	4,38	4,40	-0,8	3,75	3,77	3,68	3,73	1,3	-15,1
éthylbenzène	4,12	4,11	4,12	-0,1	3,52	3,50	3,44	3,49	1,3	-15,3
m,p-xylène	4,09	4,09	4,09	0,0	3,43	3,43	3,33	3,40	1,7	-16,9
o-xylène	3,80	3,80	3,80	0,1	3,24	3,19	3,18	3,20	1,0	-15,7
n-nonane	0,80	0,80	0,80	-0,6						
1,3,5-triméthylbenzène	0,75	0,75	0,75	1,1	0,66	0,66	0,64	0,65	1,5	-12,7
1,2,4-triméthylbenzène	0,70	0,71	0,71	0,9	0,64	0,62	0,63	0,63	1,5	-11,0
1,2,3-triméthylbenzène	0,70	0,74	0,72	5,3	0,64	0,67	0,64	0,65	2,3	-10

### ANNEXE 5 : Tableau AV-6 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant F

Composé	CANISTER TOCAN 1055 envoyé à F - Analyse à l'EMD				canister TOCAN 1055 - Analyse F								écart relatif
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	inj.1	inj. 2	inj. 3	inj. 4	inj. 5	moyenne des 5 analyses	CV des 5 analyses	F-EMD	
	analysé le 22/09/03	analysé le 09/10/03		(fin-début)/moyenne	07/10/03	07/10/03	07/10/03	07/10/03	07/10/03	03/10/03			
	SEPT03.038	OCT03.038		%	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%	
éthane	5,14	5,04	5,09	-1,9	-	-	-	-	-	-	-	-	
éthylène	5,45	5,47	5,46	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
propane	5,31	5,51	5,41	3,7	-	-	-	-	-	-	-	-	
propène	5,31	5,34	5,33	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	
acétylène	5,20	5,07	5,14	-2,6	-	-	-	-	-	-	-	-	
isobutane	5,47	5,64	5,55	3,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-butane	5,57	5,72	5,65	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-	
trans-but-2-ène	5,44	5,49	5,46	1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
but-1-ène	5,88	5,97	5,93	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	
cis-but-2-ène	6,08	6,12	6,10	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	
isopentane	4,07	4,05	4,06	-0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-pentane	4,23	4,22	4,23	-0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,3-butadiène	5,40	5,55	5,47	2,7	-	-	-	-	-	-	-	-	
trans-pent-2-ène	4,46	4,37	4,41	-2,1	-	-	-	-	-	-	-	-	
1-pentène	3,76	4,02	3,89	6,8	-	-	-	-	-	-	-	-	
cis-pent-2-ène	4,39	4,29	4,34	-2,4	-	-	-	-	-	-	-	-	
isoprène	4,08	3,86	3,97	-5,7	-	-	-	-	-	-	-	-	
2-méthylpentane	4,42	4,41	4,41	-0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	
3-méthylpentane	4,50	4,43	4,46	-1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	
hex-1-ène	4,49	4,39	4,44	-2,2	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-hexane	4,30	4,26	4,28	-1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
benzène	4,37	4,30	4,33	-1,4	4,66	4,33	4,10	4,05	3,74	4,18	8,2	-3,7	
isooctane	4,53	4,49	4,51	-1,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
n-heptane	4,48	4,44	4,46	-0,8	-	-	-	-	-	-	-	-	
toluène	4,16	4,20	4,18	1,1	6,41	4,40	4,34	4,49	4,04	4,32	4,5	3,2	
n-octane	4,36	4,34	4,35	-0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	
éthylbenzène	4,04	4,11	4,08	1,7	4,28	4,09	4,07	4,01	3,90	4,07	3,4	-0,2	
m,p-xylène	4,00	4,11	4,05	2,5	4,76	4,11	4,04	4,22	3,99	4,22	7,4	4,2	
o-xylène	3,74	3,82	3,78	2,2	4,06	3,87	3,75	3,77	3,61	3,81	4,4	0,9	
n-nonane	0,79	0,80	0,79	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,3,5-triméthylbenzène	0,73	0,76	0,74	3,9	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,2,4-triméthylbenzène	0,68	0,73	0,71	7,1	-	-	-	-	-	-	-	-	
1,2,3-triméthylbenzène	0,68	0,74	0,71	7,9	-	-	-	-	-	-	-	-	

## ANNEXE 5 : Tableau AV-7 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant G

Composé	CANISTER INERIS 3 envoyé à G - Analyse à l'EMD				canister INERIS 3 - Analyse G					écart relatif
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 23/09/03	analysé le 06/10/03		(fin-début)/moyenne	03/10/2003	03/10/2003	03/10/2003	03/10/2003		
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	
éthane	5,26	5,28	5,27	0,5	5,24	4,98	4,97	5,06	3,1	-3,9
éthylène	5,61	5,59	5,60	-0,3	5,06	4,92	4,76	4,91	3,1	-12
propane	5,58	5,49	5,54	-1,5	5,61	5,33	5,45	5,47	2,6	-1,3
propène	5,46	5,37	5,42	-1,8	5,36	4,54	4,40	4,77	10,9	-12
acétylène	5,57	5,27	5,42	-5,5	7,50	8,02	7,68	7,73	3,4	43
isobutane	5,62	5,60	5,61	-0,4	5,57	5,26	5,30	5,37	3,2	-4,2
n-butane	5,73	5,72	5,72	-0,2	5,75	5,49	5,52	5,59	2,5	-2,4
trans-but-2-ène	5,53	5,44	5,49	-1,6	5,94	5,72	5,72	5,79	2,1	6
but-1-ène	6,11	5,95	6,03	-2,7	5,78	5,57	5,60	5,65	2,0	-6,2
cis-but-2-ène	6,23	6,11	6,17	-1,9	6,21	6,51	5,98	6,23	4,2	1
isopentane	4,15	4,11	4,13	-0,8	4,20	4,03	3,96	4,06	3,0	-1,7
n-pentane	4,35	4,31	4,33	-0,9	4,24	4,04	4,22	4,16	2,7	-3,7
1,3-butadiène	5,63	5,42	5,52	-3,8	6,08	5,82	5,92	5,94	2,2	7,6
trans-pent-2-ène	4,56	4,40	4,48	-3,5	4,49	4,30	4,31	4,37	2,5	-2,6
1-pentène	3,86	3,94	3,90	2,0	4,37	4,17	4,23	4,26	2,4	9
cis-pent-2-ène	4,50	4,33	4,42	-3,8	4,56	4,48	4,52	4,52	1,0	2,4
isoprène	4,18	3,95	4,07	-5,7	4,42	4,26	4,09	4,26	3,8	4,7
2-méthylpentane	4,42	4,47	4,44	1,3	4,55	4,40	4,26	4,40	3,2	-1,0
3-méthylpentane	4,41	4,56	4,49	3,4	4,70	4,52	4,35	4,52	3,9	0,8
hex-1-ène	4,52	4,51	4,51	-0,3	3,83	4,60	4,15	4,19	9,3	-7
n-hexane	4,42	4,37	4,40	-1,1	4,38	4,27	4,15	4,27	2,6	-3,0
benzène	4,51	4,48	4,49	-0,7	4,48	4,60	4,30	4,46	3,4	-0,8
isooctane	4,66	4,61	4,64	-1,2	4,26	4,15	4,01	4,14	3,0	-11
n-heptane	4,61	4,54	4,58	-1,5	4,65	4,57	4,40	4,54	2,8	-0,9
toluène	4,27	4,24	4,26	-0,5	4,58	4,48	4,40	4,49	2,0	5,4
n-octane	4,48	4,43	4,46	-1,0	4,06	3,95	3,90	3,97	2,1	-11
éthylbenzène	4,14	4,13	4,13	-0,1	4,32	4,19	4,08	4,20	2,8	2
m,p-xylène	4,10	4,08	4,09	-0,4	3,63	3,65	3,56	3,61	1,3	-12
o-xylène	3,82	3,83	3,82	0,0	3,40	3,37	3,36	3,38	0,5	-12
n-nonane	0,81	0,80	0,81	-1,1	0,70	0,71	0,69	0,70	1,0	-14
1,3,5-triméthylbenzène	0,74	0,74	0,74	-0,1	0,65	0,66	0,66	0,66	1,1	-11
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,71	0,70	3,0	0,63	0,65	0,64	0,64	1,4	-9
1,2,3-triméthylbenzène	0,68	0,70	0,69	2,6	0,77	0,75	0,76	0,75	1,6	9

## ANNEXE 5 : Tableau AV-8 : Résultats des analyses du mélange gazeux « ETALON » pour le participant H

Composé	CANISTER INERIS 2 envoyé à H - Analyse à l'EMD				canister INERIS 2 - Analyse H					écart relatif
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	injection1	injection 2	injection3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	H-EMD
	analysé le 23/09/03	analysé le 06/10/03		(fin-début)/moyenne	08/10/2003	08/10/2003	08/10/2003	08/10/2003		
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	5,11	5,13	5,12	0,5	5,35	5,66	5,77	5,59	3,9	9,2
éthylène	5,48	5,47	5,47	-0,2	5,19	5,43	5,56	5,39	3,4	-1,5
propane	5,36	5,58	5,47	4,0	5,63	5,86	5,99	5,82	3,1	6,6
propène	5,29	5,42	5,36	2,5	5,28	5,44	5,52	5,41	2,2	1,1
acétylène	5,30	5,24	5,27	-1,2	4,12	4,28	5,03	4,48	10,9	-15
isobutane	5,39	5,72	5,55	6,0	4,77	4,91	5,02	4,90	2,5	-12
n-butane	5,51	5,77	5,64	4,6	4,73	4,87	4,37	4,66	5,5	-17
trans-but-2-ène	5,48	5,53	5,50	0,9	4,65	4,79	4,86	4,77	2,3	-13
but-1-ène	5,80	6,04	5,92	4,1	4,81	4,95	5,08	4,95	2,8	-16
cis-but-2-ène	6,06	6,19	6,12	2,2	4,98	5,17	5,31	5,16	3,2	-16
isopentane	4,03	4,10	4,07	1,6	3,36	3,46	3,56	3,46	2,9	-15
n-pentane	4,21	4,27	4,24	1,4	3,56	3,65	3,72	3,64	2,3	-14
1,3-butadiène	5,37	5,63	5,50	4,8	4,74	4,89	5,06	4,90	3,3	-11
trans-pent-2-ène	4,44	4,43	4,43	-0,3	3,62	3,67	3,75	3,68	1,9	-17
1-pentène	3,73	4,07	3,90	8,9	3,30	3,37	3,40	3,36	1,4	-14
cis-pent-2-ène	4,38	4,34	4,36	-0,9	3,41	3,49	3,54	3,48	1,8	-20
isoprène	4,05	3,92	3,98	-3,5	2,91	2,87	3,12	2,97	4,6	-26
2-méthylpentane	4,42	4,44	4,43	0,6	4,21	4,35	4,28	4,28	1,6	-3,4
3-méthylpentane	4,52	4,50	4,51	-0,6	4,26	4,41	4,33	4,33	1,8	-3,9
hex-1-ène	4,49	4,48	4,48	-0,3	4,32	4,51	4,42	4,42	2,1	-1,5
n-hexane	4,32	4,30	4,31	-0,6	4,21	4,32	4,26	4,26	1,4	-1,1
benzène	4,45	4,43	4,44	-0,5	4,36	4,47	4,41	4,41	1,3	-0,6
isooctane	4,55	4,52	4,54	-0,7	4,64	4,78	4,71	4,71	1,4	3,7
n-heptane	4,51	4,47	4,49	-0,8	4,76	4,92	4,84	4,84	1,7	7,8
toluène	4,18	4,21	4,20	0,7	4,48	4,66	4,57	4,57	1,9	8,8
n-octane	4,38	4,37	4,38	-0,4	4,84	5,05	4,95	4,95	2,1	13
éthylbenzène	4,08	4,11	4,10	0,8	4,50	4,71	4,60	4,60	2,2	12
m,p-xylène	4,06	4,10	4,08	1,0	4,56	4,80	4,68	4,68	2,6	15
o-xylène	3,78	3,81	3,79	1,0	4,24	4,46	4,35	4,35	2,5	15
n-nonane	0,79	0,80	0,80	0,5	0,88	0,92	0,90	0,90	2,4	13
1,3,5-triméthylbenzène	0,74	0,75	0,75	1,8	0,81	0,87	0,84	0,84	3,6	13
1,2,4-triméthylbenzène	0,69	0,73	0,71	4,9	0,77	0,83	0,80	0,80	3,8	12
1,2,3-triméthylbenzène	0,70	0,73	0,71	4,7	0,78	0,84	0,81	0,82	3,6	15