



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



## MESURE DES COV

Alexandre TOMAS et Nadine LOCOGE

Novembre 2008

Version finale





## **PREAMBULE**

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

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

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



**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**MESURE DES COV**

**Convention n°0001190**

**Alexandre TOMAS et Nadine LOCOGE**

**Novembre 2008**



# SOMMAIRE

Résumé de l'étude.....	7
<b>1. Introduction .....</b>	<b>9</b>
<b>2. Résultats de l'enquête .....</b>	<b>9</b>
2.1 Aspects généraux.....	9
2.2 Objectifs des mesures .....	10
2.3 Aspects techniques .....	11
2.3.1 Analyses on-line.....	11
2.3.2 Echantillonnage par canister.....	11
2.3.3 Prélèvement sur cartouche d'adsorbant .....	12
2.4 Principaux éléments sur les résultats des mesures.....	12
2.4.1 Mesures on-line .....	12
2.4.2 Mesures par canisters.....	14
2.4.3 Mesures par tubes actifs ou passifs.....	15
2.5 Perspectives.....	15
<b>3. Exercice d'intercomparaison .....</b>	<b>16</b>
3.1 but .....	16
3.2 Protocole .....	16
3.3 Résultats de la circulation de canisters .....	18
3.3.1 – Outil de calcul des écarts.....	25
3.3.2 – Mélange gazeux « ETALON » .....	25
3.3.3 – L'échantillon « AIR AMBIANT » .....	27
<b>4. Conclusion.....</b>	<b>29</b>
<b>5. Références bibliographiques .....</b>	<b>30</b>
ANNEXE 1 : Document de référence de l'étude : MESURE DES COV.....	31
ANNEXE 2 Questionnaire réalisé à l'attention des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air .....	35





**Résumé de l'étude**  
**MESURE DES COV**

**Alexandre TOMAS - Tél. : 03.27.71.26.51**

**Nadine LOCOGE - Tél. : 03.27.71.26.19**

Cette étude se décompose en deux volets :

- une synthèse des mesures des COV précurseurs d'ozone et des COV toxiques effectuées par les AASQA.
- l'organisation d'un exercice d'intercomparaison à l'aide de plusieurs échantillons : air zéro et mélange gazeux étalon.

Nous présentons les résultats du questionnaire réalisé et envoyé à toutes les associations de surveillance de la qualité de l'air en 2008, visant à faire un bilan des actions menées dans le cadre de la mesure des composés organiques volatils (31 COV et toxiques chlorés). Un taux de réponse de 70 % a été obtenu et 1 association sur 3 effectue ce type de mesure.

Les canisters et les analyseurs on-line sont majoritairement utilisés, les tubes (actifs ou passifs) de façon plus anecdotique. Les objectifs poursuivis sont :

- l'exposition des individus aux polluants gazeux et l'évaluation de l'impact d'une source (canisters et tubes) ;
- la surveillance de la qualité de l'air à proximité d'une zone industrielle et la réalisation d'un état des lieux sur un site donné (on-line).

Analyseurs on-line : les taux de fonctionnement sont satisfaisants (> 75% ; 7 appareils pour 4 associations) ; les procédures d'étalonnage sont très variables d'un réseau à un autre, tant en terme de fréquence que de type d'étalon utilisé ; une validation des données est systématiquement réalisée dans tous les réseaux. En ce qui concerne les données recueillies, les sites industriels ont présenté des valeurs moyennes et des écarts min-max plus élevés que le site péri-urbain. Seul ce dernier site a par ailleurs fourni des données sur les COV toxiques chlorés.

Canisters : 7 associations sont concernées ; les analyses sont effectuées en majorité au LIC (laboratoire interrégional de chimie), qui assure de ce fait la qualité des résultats. Les durées et sites de prélèvement très hétérogènes suffisent à expliquer la grande variabilité des données fournies. Les composés toxiques chlorés sont régulièrement observés dans les analyses.

Tubes actifs ou passifs : ce type de prélèvement des COV précurseurs et toxiques chlorés est minoritaire (3 AASQA). Les COV oxygénés (esters, alcools) sont souvent l'objet des campagnes utilisant des tubes.

Cette enquête permet de dégager un certain nombre de perspectives :

- travaux sur l'amélioration de la qualité des mesures des COV (exercices d'intercomparaison, mise en œuvre de plusieurs méthodes en parallèle) ;
- nouveaux développements analytiques (tubes pompés pour les COV, analyse des composés oxygénés).

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés depuis l'année 2001 dans quelques AASQA.

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 AASQA intéressées a été conduit au cours de l'année 2002 puis en 2004 et il a été jugé utile de reconduire le même type d'exercice au cours de l'année 2008.

Un exercice d'intercomparaison a été mené concernant la mesure des COV spécifiques correspondant aux 31 hydrocarbures définis par la liste de priorité européenne. Cet exercice a été mis en œuvre sur deux mélanges gazeux différents : un étalon et un air ambiant.

Sur les 4 participants inscrits initialement, seuls 2 ont communiqué leurs résultats pour le mélange gazeux étalon et 3 pour l'air ambiant.

Les résultats de la circulation du mélange gazeux « ETALON » sont satisfaisants avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux), pour 92% des valeurs inférieure à 4%. Les écarts par rapport à la référence sont compris entre -10% et +15% (à l'exception de l'acétylène) pour les hydrocarbures légers de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> et entre -15% et +5% sur les composés plus lourds de C<sub>6</sub> à C<sub>9</sub>. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée.

Les circulations d'un échantillon d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) ont permis de mettre en évidence des résultats certes variables selon les participants et le niveau de concentration mais cependant les écarts sont restés plus faibles que ceux qui avaient été mesurés lors du précédent exercice d'intercomparaison conduit en 2004. Les écarts maximums sont observés pour les composés les plus légers à 2 atomes de carbone (éthane, éthylène, acétylène) qui sont pourtant les composés majoritaires (avec des teneurs supérieures à 1ppb) et pour les composés les plus lourds à 9 atomes de carbone (triméthyl benzènes) qui sont aussi les composés qui présentent les teneurs les plus faibles (moins de 0,2ppb). Pour les composés de volatilité médiane, la dispersion n'excède généralement pas 20% à 30%. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

## 1. Introduction

Dans le cadre de la surveillance des niveaux de concentration des COV précurseurs de l'ozone et des COV toxiques chlorés dans l'air ambiant, il est apparu particulièrement important de faire le point sur la mesure de ces COV réalisée en France par les associations de surveillance de la qualité de l'air (AASQA).

Dans cette optique, nous avons choisi d'interroger les AASQA au travers d'un questionnaire dont on trouvera un exemplaire en annexe 2 de ce rapport. Etant donné qu'il n'existe pas actuellement de norme concernant la mesure de ces composés dans l'air ambiant (sauf pour le benzène), l'ensemble des aspects technico-pratiques est laissé au libre choix de l'association et dépend de nombreux facteurs, comme les coûts, la durée de la campagne, les objectifs poursuivis, etc. La présente enquête visait donc à établir un état des lieux en France des mesures réalisées de manière continue ou sous forme de campagnes, des différentes méthodes utilisées et des problèmes techniques rencontrés, afin de (i) connaître ce qui se fait en France (ii) contribuer à l'amélioration de la qualité des mesures. La finalité de l'exploitation de cette enquête devrait permettre de définir des orientations concernant la surveillance de ces composés : besoin en termes de méthodes, d'analyse, coûts engendrés par ces campagnes de mesure ...

Le questionnaire élaboré a été axé autour des deux techniques de mesure des COV précurseurs et chlorés les plus utilisées par les AASQA en France :

- l'analyse on-line à l'aide de chromatographes en phase gazeuse (CPG) équipés de thermodésorbentiers fournissant généralement des données horaires ;
- l'analyse en différé à l'aide de canisters fournissant des données instantanées ou intégrées sur quelques heures.

L'utilisation d'autres techniques (tubes passifs ou actifs par exemple) ne pouvant être exclue, nous avons laissé la possibilité d'en faire part dans la troisième partie du questionnaire.

## 2. Résultats de l'enquête

### 2.1 Aspects généraux

Sur les 34 associations de surveillance en France, 21 ont répondu à l'enquête (soit 61,76 %) ; parmi ces dernières, sur la période 2007 – 2008, 11 ont réalisé des mesures de COV précurseurs (autres que les BTX seuls) et/ou COV toxiques chlorés tandis que les 10 autres n'ont effectué aucune mesure de ce type. Un tiers des associations réalisent donc des mesures de COV. Les résultats et conclusions présentés dans ce rapport sont exclusivement basés sur les questionnaires renvoyés.

Quatre associations ont utilisé des analyseurs on-line pour effectuer la mesure des COV visés dans l'enquête, ce qui représente un total de 7 analyseurs. Dans ce décompte, nous ne prenons pas en compte les analyseurs automatiques de BTX, ni les analyseurs installés dans les laboratoires et qui servent uniquement à des analyses de canisters ou de tubes. Aucun projet d'achat à court ou moyen terme n'est prévu. Sept associations ont effectué des mesures de COV à l'aide de canisters, trois seulement ont utilisé des échantillonneurs actifs ou passifs. Malgré un coût d'utilisation réduit, il apparaît donc que ces derniers sont assez peu employés pour les COV précurseurs et toxiques chlorés. Les coûts d'analyse des canisters peuvent facilement atteindre plusieurs milliers d'euros (5 – 10 000 euros en moyenne, jusqu'à 70 000 euros pour une AASQA en 2007) sur une année, en fonction du nombre d'analyses effectuées.

## **2.2 Objectifs des mesures**

Les analyseurs on-line sont utilisés pour différents objectifs :

- la surveillance de la qualité de l'air à proximité de zones industrielles ;
- la réalisation d'un état des lieux en terme de qualité de l'air sur un site donné (→ observation d'un maximum de composés : "screening") ;
- le respect de la directive européenne 2002/3/CE, qui oblige les Etats membres à surveiller les 31 précurseurs de l'ozone en au moins un point du territoire ; un site de référence national (ASPA) est donc équipé d'un analyseur GC-FID dans ce but.

En ce qui concerne les campagnes de mesure par canister, deux objectifs sont cités de façon prépondérante : l'étude de l'exposition des individus aux polluants gazeux, la plupart du temps d'ailleurs en air intérieur – véhicule, école, métro, etc. – (12 campagnes recensées en 2007) et l'évaluation de l'impact d'une source (12 campagnes en 2007). Les canisters s'avèrent en effet particulièrement bien adaptés pour ce type de configurations, où le prélèvement doit être réalisé sur quelques heures avec des niveaux de concentration très variables. Quelques campagnes, réalisées sur plusieurs mois (plusieurs canisters), visent à suivre de façon continue les teneurs des COV précurseurs et chlorés. Enfin, deux réseaux de surveillance utilisent les canisters pour des études spécifiques sur le 1,3-butadiène.

Trois réseaux ont utilisé des tubes passifs (Radiello) en 2007 pour la mesure des COV objets de l'enquête et d'autres (oxygénés). Leur utilisation s'est faite essentiellement dans le cadre de campagnes visant à (i) évaluer l'impact d'une source (ii) caractériser une pollution à l'intérieur de locaux. Un seul réseau a utilisé des tubes pompés, dans le cadre de la surveillance du benzène, mais quelques composés chlorés ont pu être observés par la même occasion.

## **2.3 Aspects techniques**

### 2.3.1 Analyses on-line

Deux matériels sont majoritairement utilisés dans les 4 AASQA équipées : Chromatotec (3) et TurboMatrix-Perkin-Elmer (3), plus un analyseur de marque AMA (en cours de remplacement par un Perkin-Elmer). Les taux de fonctionnement annoncés pour 2007 sont généralement bons, entre 75 et 92 %. Mis à part quelques pannes sur les périphériques (compresseur, générateur H<sub>2</sub>, coupure secteur), les problèmes rencontrés sur les analyseurs concernent le piège du préconcentrateur et l'informatique (Perkin) et des éléments du circuit fluidique – électrovanne, sonde de température, ... – (Chromatotec). Face au faible nombre d'analyseurs on-line, il est toutefois difficile de généraliser.

L'étalonnage représente une phase très importante pour la qualité des mesures. Sa mise en œuvre est toutefois assez disparate d'un réseau à un autre, avec une fréquence allant de 15 jours à 6 mois pour le passage de l'étalon, et de 1 mois à 6 mois pour celui du zéro. L'échantillon utilisé pour réaliser l'étalonnage est généralement issu d'une bouteille multi-constituants de COV basse teneur (de l'ordre du ppb) ce qui évite une étape de dilution. Des bouteilles propane ou propane + benzène ou encore BTX sont également parfois utilisées. D'un point de vue pratique, ce sont le propane et le benzène qui servent de références pour mettre en œuvre la procédure d'étalonnage, en re-déterminant leurs coefficients de réponses pratiques, puis en calculant les coefficients de réponses théoriques pour les autres COV.

La validation des données est au minimum associée à la phase d'étalonnage (vérification des temps de rétention). Certains réseaux vérifient tous les chromatogrammes afin de valider ou non les intégrations automatiques et éventuellement intégrer de nouveau si besoin. Un seul réseau réalise une carte de contrôle (injection bi-mensuelle de l'étalon 31 COV et suivi de la réponse) en plus de la validation des intégrations des chromatogrammes.

### 2.3.2 Echantillonnage par canister

De très nombreuses campagnes de mesure ont été réalisées par les AASQA au cours de l'année 2007, très majoritairement toutefois par les AASQA situées à l'est d'un axe Paris-Montpellier. Les prélèvements peuvent être instantanés (par exemple dans le cas d'un objectif de suivi des odeurs) ou intégrés sur plusieurs heures (jusqu'à 48 h). Les canisters conditionnés sont conservés de quelques jours à 2 mois ; les analyses des canisters échantillonnés sont réalisées entre 7 jours et 28 jours. Sur les huit réseaux concernés, cinq réalisent leurs analyses par GC-FID au LIC (Laboratoire Interrégional de Chimie du Grand-Est), les trois autres dans leur propre laboratoire ou par un laboratoire privé. Les analyses par GC-MS semblent assez rares et sont systématiquement précédées d'une première analyse de l'échantillon par GC-FID.

Les réseaux qui font effectuer l'analyse de leurs échantillons au LIC s'en remettent souvent à ce dernier pour ce qui regarde le contrôle qualité. Des

campagnes d'intercomparaison sont ainsi réalisées entre le LIC et d'autres laboratoires (EMD, ...), ce qui permet au laboratoire d'analyse de se positionner en termes de qualité. L'utilisation de replicats (plusieurs canisters prélevés en parallèle – 1 AASQA concernée) ou la duplication des analyses (1 AASQA concernée) est par ailleurs assez peu pratiquée, de même que la comparaison avec d'autres techniques de prélèvement et d'analyse (2 AASQA concernées). Les quelques données obtenues au travers du questionnaire montrent que ce point du contrôle qualité mériterait d'être approfondi.

### 2.3.3 Prélèvement sur cartouche d'adsorbant

Comme déjà évoqué, les autres techniques de mesure sont beaucoup moins répandues par rapport aux canisters. Les tubes pompés ne sont pas employés, sauf pour la surveillance du benzène (1 AASQA, prélèvement journalier sur préleveur UMEG, directive 2000/69/CE). Les tubes passifs Radiello (entre autres code 130) sont exposés sur des périodes allant de 8 h à 15 jours en fonction de l'objectif de la campagne (exposition individuelle ou impact industriel par exemple). Les analyses (essentiellement GC-FID, rarement GC-MS) sont effectuées au LIC ou à la FSM (Fondazione Salvatore Maugeri).

## **2.4 Principaux éléments sur les résultats des mesures**

### 2.4.1 Mesures on-line

Les données disponibles pour les mesures on-line concernent 3 sites (2 AASQA) : une station péri-urbaine et deux stations industrielles. La figure 1 présente les concentrations moyennes en COV (30 COV) sur ces 3 stations pour l'année 2007. On remarque des teneurs moyennes plus élevées (jusqu'à un facteur 30 pour le 1,3-butadiène) pour une majorité de COV sur les sites industriels.

Il est évident que ces valeurs sont étroitement dépendantes du site et de son environnement ; toutefois, cet exemple fait apparaître la problématique de la qualité de l'air liée à certains sites industriels en France. La figure 2, qui présente les écarts entre la moyenne et le maximum pour chacun des COV sur le site industriel 2, renforce encore cette analyse : les écarts peuvent atteindre un facteur 100, soulignant l'extrêmement grande variabilité des mesures dans le temps. Ce point a également été observé par une AASQA dont la campagne était en cours au moment de l'enquête (pas de données détaillées – pointes à 300  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  observées).

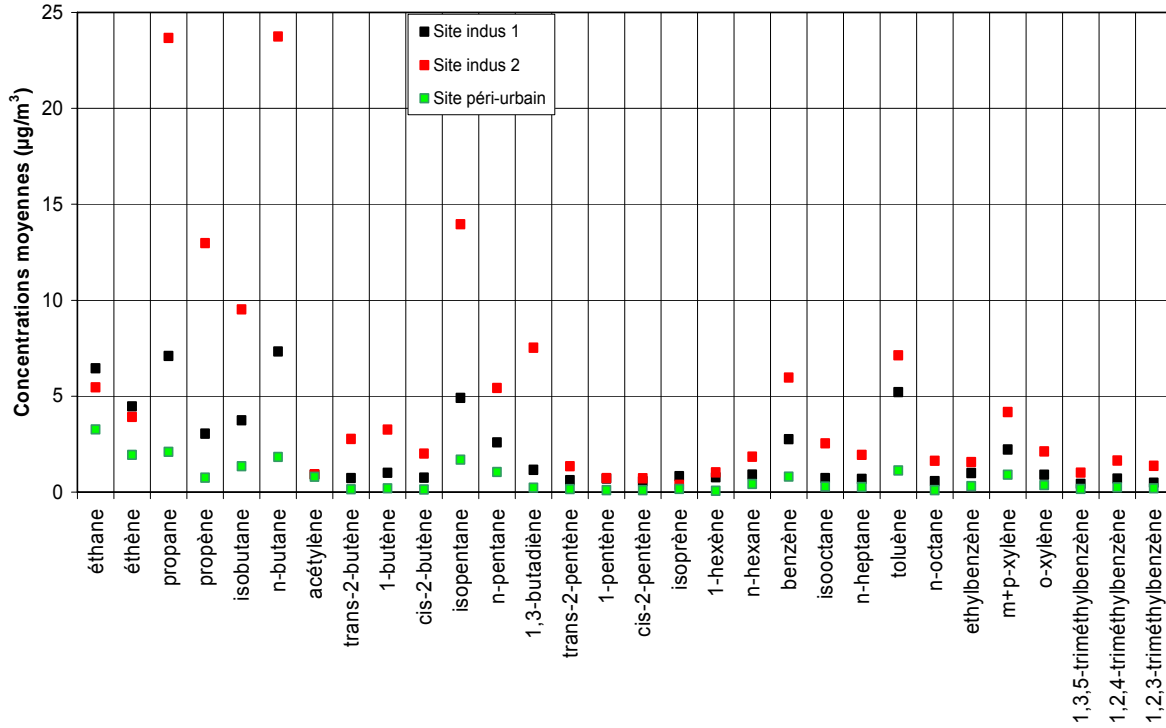


Figure 1 : Concentrations moyennes annuelles (2007) sur les trois sites équipés d'analyseurs on-line

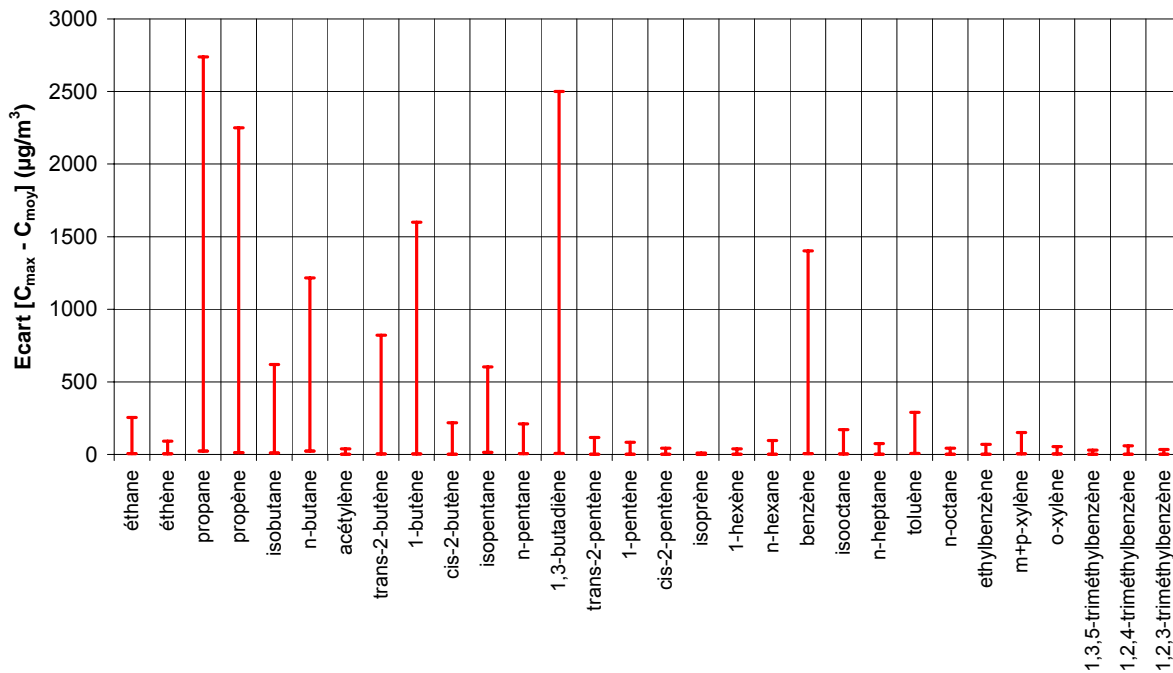
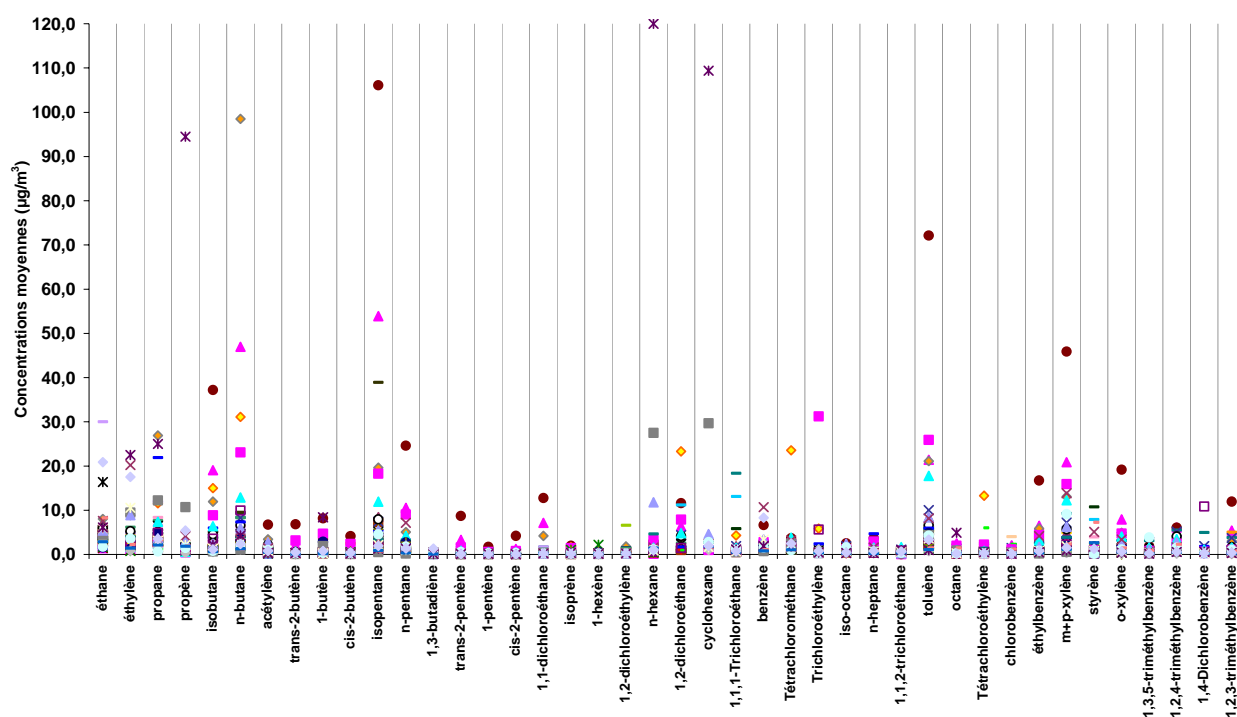


Figure 2 : Ecarts des concentrations moyennes et maximales pour le site industriel 2

Seule 1 AASQA (site péri-urbain) nous a transmis des données (moyennes) concernant les COV chlorés (10 composés). Les 2 moyennes annuelles les plus élevées sont celle du tétrachlorométhane ( $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et celle du tétrachloroéthylène ( $0.21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Pour comparaison, sur le même site, la moyenne annuelle du m+p-xylène était de  $0.91 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et celle du 1,3-butadiène de  $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## 2.4.2 Mesures par canisters

De très nombreux prélèvements par canister suivi d'une analyse par GC-FID ont eu lieu tout au long de l'année, soit lors d'un suivi continu des teneurs (ex : 1 canister par mois, prélèvement sur 24 H), soit lors de campagnes ciblées autour d'un site particulier (industrie, air intérieur, ...). La figure 3 présente l'ensemble des valeurs moyennes obtenues pour les 55 sites étudiés (7 AASQA), sauf les 2 valeurs au-dessus de  $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (propane :  $325.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et n-butane :  $1670.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) qui ont été enlevées pour une meilleure lisibilité. Chaque symbole représente le résultat d'une campagne, le nombre de canisters prélevés par site (et dont on a fait la moyenne des concentrations) variant de 1 à 42 pour des durées d'échantillonnage de quelques secondes (prélèvement instantané) à 48 H.



**Figure 3 : Concentrations moyennes déterminées après prélèvement par canister pour 55 sites (tous types confondus). Les points à  $325.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (propane) et  $1670.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (n-butane) sont exclus pour une meilleure lisibilité. Chaque symbole représente le résultat d'une campagne (de 1 à 42 canisters).**



Plus de 99 % des valeurs se situent sous  $25.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les composés concernés par les valeurs extrêmes ( $> 60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) sont le propane (valeur moyenne max :  $325.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), le propène ( $94.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), le n-butane ( $1670.7$  et  $98.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), l'isopentane ( $106.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), le n-hexane ( $120.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), le cyclohexane ( $109.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et le toluène ( $72.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Pour le benzène qui est réglementé, le percentile 95 est à  $4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . On notera que les 11 composés chlorés mesurés sont régulièrement observés lors des analyses des canisters. Les valeurs pour le 1,2-dichloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène sont toutefois sujettes à des incertitudes, vu les coélutions possibles avec le méthylcyclohexane et l'isobutylbenzène, respectivement (Tomas et al., 2004). Enfin, les trois composés toxiques chlorés enregistrés sur la liste de l'Organisation Mondiale de la Santé (1,2-dichloroéthane, trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) ont un percentile 95, respectivement, de  $11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $5.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 2.4.3 Mesures par tubes actifs ou passifs

Trois AASQA seulement sont concernées par d'autres méthodes de mesure, tubes actifs ou passifs. Les composés recherchés ou observés ne sont pas forcément ceux visés par l'enquête. En particulier, les COV oxygénés sont souvent recherchés et/ou observés, tels que les acétates d'éthyle et de butyle, l'acétone et des alcools (cyclohexanol, alcool benzylique). Le nombre restreint de données disponibles ne permet pas de fournir des tendances ou de plages de valeurs.

## **2.5 Perspectives**

L'exploitation des réponses au questionnaire permet de faire ressortir un certain nombre de besoins des AASQA, et plus largement, du dispositif national de surveillance de la qualité de l'air en France. Nous avons ainsi identifié les axes suivants de perspectives :

### ★ Qualité des mesures

Compte tenu de l'utilisation importante des canisters dans la surveillance des 31 COV et des composés toxiques chlorés, il apparaît qu'un exercice d'intercomparaison serait judicieux afin d'apprécier le niveau de qualité de ces mesures. Il convient de rappeler en particulier les possibilités de coélution entre chlorés et non-chlorés mises en évidence lors d'une précédente étude LCSQA (Tomas et al., 2004). Avec une simple analyse par GC-FID, le risque de prendre un composé pour un autre est alors important.

Par ailleurs, il ressort que la mise en œuvre de plusieurs méthodologies (on-line, canister, tubes) en parallèle lors d'une campagne de mesure est assez rare. Cet exercice, il est vrai assez lourd à mettre en place, est toutefois utile pour conforter et affiner les résultats. Nous avons montré récemment que l'analyse du trichloroéthylène, du tétrachloroéthylène et du chlorobenzène par tube passif est particulièrement satisfaisante (Tomas et al., 2007). Cette étude a néanmoins révélé les limites de l'échantillonnage passif pour certains composés chlorés. Un exercice

test sur site mettant en jeu une ou plusieurs AASQA et le LCSQA et plusieurs techniques de mesure serait particulièrement intéressant.

#### ★ Développements analytiques

Le développement de méthodes d'analyse (incluant le prélèvement) permettant de mesurer quelques composés oxygénés majeurs (acétates, alcools en particulier) semble aujourd'hui incontournable. De nombreux réseaux sont concernés par ce type de composés, de par la présence d'industries utilisatrices de solvants oxygénés sur leur territoire.

L'enquête réalisée montre à l'évidence que les tubes de prélèvement actifs ou passifs sont largement sous-utilisés par rapport à la mesure des COV visés comme aussi des COV oxygénés, alors qu'ils semblent présenter une réelle capacité à retenir quantitativement un certain nombre de COV (autres que les BTEX). Vu l'orientation de la stratégie de surveillance du benzène, une étude de faisabilité de la mesure par tubes pompés des COV visés par l'enquête et d'autres couramment observés (type cyclohexane) pourrait s'avérer très utile.

### 3. Exercice d'intercomparaison

#### 3.1 But

Dans le cadre de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés depuis l'année 2001 dans quelques AASQA.

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 AASQA intéressées a été conduit au cours de l'année 2002 puis en 2004 et il a été jugé utile de reconduire le même type d'exercice au cours de l'année 2008.

#### 3.2 Protocole

##### ➤ Organisation

Les AASQA participantes en 2008 ont été de 4 :

- réseau ATMO RHONE ALPES
- réseau ASPA
- réseau AIRPARIF
- réseau AIRNORMAND

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

- un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux repris dans la directive ozone 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 l'environnement immédiat de l'EMD à une heure de pointe de circulation. Cet échantillon a 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.

La circulation des canisters s'est déroulée dans le courant des mois d'octobre et novembre 2008. Le déroulement complet de l'exercice est schématisé sur la figure 3.1. Après l'étape de nettoyage des canisters, l'analyse systématique des teneurs résiduelles en COV 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 canisters afin de s'assurer de la stabilité dans le temps des échantillons.

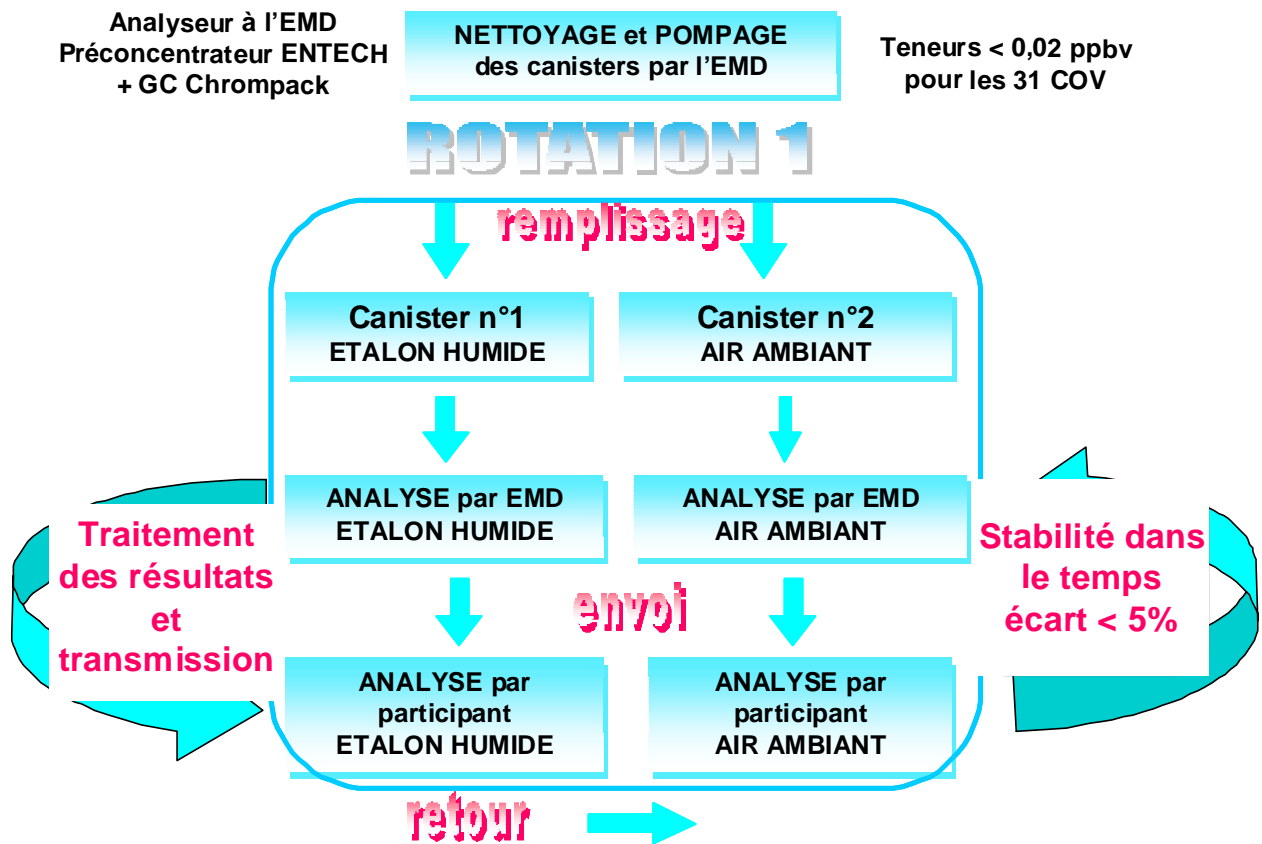


Figure 3.1 : organigramme de la circulation des canisters

### ➤ Matériel et méthodes

L'ensemble des participants sont équipés d'un analyseur Perkin Elmer équipé d'un préconcentrateur Turbomatrix dont les configurations sont sensiblement identiques à l'exception du réseau AIR NORMAND, qui est, quant à lui, équipé d'un analyseur Chromato-Tec 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).

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 étalon propane certifiée par un fournisseur accrédité par le COFRAC selon la norme ISO 17025. Ce mélange étalon contient du propane à une teneur de l'ordre de la ppm et par conséquent, il est nécessaire de le diluer pour obtenir une concentration de l'ordre de la ppb :  $C_{\text{référence}}$ . Rappelons que la réponse d'un FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de la molécule et à la fonction chimique dans laquelle ils interviennent, proportionnalité communément appelée nombre de carbone effectif<sup>1</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  $i$

### 3.3 Résultats de la circulation de canisters

Chacun des quatre participants a reçu un code d'identifiant pour conserver la confidentialité. Les résultats bruts affichés par chacun des participants sont présentés dans les tableaux 3.1 à 3.3 pour le mélange gazeux étalon et 3.4 à 3.6 pour l'air ambiant.

Il est à noter que des problèmes techniques rencontrés par le participant D pour la mise en œuvre des canisters ne lui ont pas permis de communiquer les résultats des analyses relatives à cet exercice d'intercomparaison.

L'exploitation des résultats consiste en l'évaluation des écarts entre les valeurs des teneurs en 31 composés et celles (dites de référence) de l'EMD. 3 séries de points sont disponibles pour chacun des deux mélanges gazeux.

---

<sup>1</sup> Tranchant J., 1982. Manuel de chromatographie en phase gazeuse. Ed. Masson, 3<sup>ème</sup> édition, Paris, 504 p.

Composé	Canister SILCOCAN 1058 envoyé à A - Analyse à l'EMD				canister SILCOCAN 1058 - Analyse A					ecart relatif  A - EMD
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	inj.1	inj. 2	inj. 3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 21/10/08	analysé le 27/11/08		(fin-début)/ moyenne						
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	5,85	5,64	5,75	-3,7	6,00	6,45	6,40	6,28	3,9	9,4
éthylène	6,48	6,29	6,39	-2,9	5,99	5,80	5,81	5,87	1,8	-8,1
propane	6,36	6,22	6,29	-2,3	5,80	5,77	5,78	5,78	0,3	-8,1
propène	6,23	6,10	6,17	-2,1	5,94	5,92	5,91	5,92	0,3	-4,0
acétylène	6,02	5,83	5,92	-3,3	4,73	4,84	4,71	4,76	1,5	-20
isobutane	6,48	6,31	6,39	-2,7	6,29	6,27	6,29	6,28	0,2	-1,7
n-butane	6,59	6,40	6,49	-2,9	6,19	6,18	6,16	6,18	0,2	-4,9
trans-but-2-ène	6,29	6,09	6,19	-3,3	6,00	5,99	6,00	6,00	0,1	-3,1
but-1-ène	6,96	6,76	6,86	-2,9	6,46	6,57	6,39	6,47	1,4	-5,7
cis-but-2-ène	7,06	6,88	6,97	-2,7	6,83	6,85	6,87	6,85	0,3	-1,7
isopentane	4,72	4,58	4,65	-3,0	4,62	4,71	4,52	4,62	2,1	-0,7
n-pentane	4,86	4,71	4,79	-3,1	4,59	4,55	4,53	4,56	0,7	-4,8
1,3-butadiène	6,73	6,50	6,61	-3,4	6,35	6,29	6,15	6,26	1,6	-5,3
trans-pent-2-ène	5,12	4,92	5,02	-4,1	4,70	4,71	4,69	4,70	0,2	-6,4
1-pentène	5,01	4,89	4,95	-2,4	4,72	4,77	4,65	4,71	1,3	-4,7
cis-pent-2-ène	4,98	4,84	4,91	-2,9	4,67	4,83	4,83	4,78	1,9	-2,7
isoprène	4,79	4,62	4,70	-3,6	4,62	4,64	4,55	4,60	1,0	-2,1
hex-1-ène	5,11	5,05	5,08	-1,2	5,02	4,89	5,00	4,97	1,4	-2,2
n-hexane	4,96	4,89	4,92	-1,3	4,95	4,85	4,93	4,91	1,1	-0,3
benzène	5,06	4,94	5,00	-2,3	4,85	4,91	4,89	4,88	0,6	-2,3
isooctane	5,30	5,17	5,24	-2,4	5,19	5,17	5,15	5,17	0,4	-1,3
n-heptane	5,21	5,09	5,15	-2,4	5,12	5,13	5,11	5,12	0,2	-0,6
toluène	4,83	4,77	4,80	-1,1	4,70	4,77	4,75	4,74	0,8	-1,3
n-octane	5,17	5,08	5,12	-1,8	5,16	5,19	5,16	5,17	0,3	0,9
éthylbenzène	4,76	4,78	4,77	0,3	4,91	4,95	4,94	4,93	0,4	3,4
m,p-xylène	4,74	4,74	4,74	0,0	4,82	4,89	4,84	4,85	0,7	2,3
o-xylène	4,51	4,48	4,49	-0,6	4,58	4,65	4,63	4,62	0,8	2,8
1,3,5-triméthylbenzène	0,95	0,90	0,93	-5,4	0,95	0,97	0,95	0,96	1,2	3,2
1,2,4-triméthylbenzène	0,87	0,86	0,86	-1,8	0,85	0,91	0,87	0,88	3,5	1,6
1,2,3-triméthylbenzène	0,91	0,88	0,89	-4,0	0,89	0,92	0,92	0,91	1,9	1,9

Tableau 3.1 : Résultats des analyses du mélange gazeux étalon pour le participant A

Composé	Canister SILCOCAN 1060 envoyé à B - Analyse à l'EMD				canister SILCOCAN 1060 - Analyse B					écart relatif B - EMD
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart (fin-début)/moyenne	inj.1	inj. 2	inj. 3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 21/10/08	analysé le 11/12/08								
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	5,79	5,62	5,70	-3,0	-	-	-	-	-	-
éthylène	6,39	6,28	6,33	-1,7	-	-	-	-	-	-
propane	6,31	6,14	6,23	-2,7	-	-	-	-	-	-
propène	6,16	6,00	6,08	-2,6	-	-	-	-	-	-
acétylène	5,99	5,76	5,88	-4,0	-	-	-	-	-	-
isobutane	6,40	6,20	6,30	-3,2	-	-	-	-	-	-
n-butane	6,53	6,34	6,44	-2,9	-	-	-	-	-	-
trans-but-2-ène	6,19	5,90	6,05	-4,7	-	-	-	-	-	-
but-1-ène	6,93	6,63	6,78	-4,5	-	-	-	-	-	-
cis-but-2-ène	7,02	6,69	6,85	-4,8	-	-	-	-	-	-
isopentane	4,66	4,53	4,60	-2,8	-	-	-	-	-	-
n-pentane	4,81	4,65	4,73	-3,3	-	-	-	-	-	-
1,3-butadiène	6,69	6,30	6,50	-6,0	-	-	-	-	-	-
trans-pent-2-ène	5,04	4,79	4,91	-5,1	-	-	-	-	-	-
1-pentène	4,97	4,77	4,87	-4,0	-	-	-	-	-	-
cis-pent-2-ène	4,95	4,70	4,82	-5,3	-	-	-	-	-	-
isoprène	4,79	4,47	4,63	-6,7	-	-	-	-	-	-
hex-1-ène	5,09	4,94	5,02	-3,0	-	-	-	-	-	-
n-hexane	4,91	4,83	4,87	-1,8	-	-	-	-	-	-
benzène	5,02	4,83	4,92	-3,9	-	-	-	-	-	-
isooctane	5,25	5,08	5,16	-3,3	-	-	-	-	-	-
n-heptane	5,16	5,00	5,08	-3,1	-	-	-	-	-	-
toluène	4,78	4,78	4,78	0,1	-	-	-	-	-	-
n-octane	5,12	4,94	5,03	-3,5	-	-	-	-	-	-
éthylbenzène	4,70	4,64	4,67	-1,2	-	-	-	-	-	-
m,p-xylène	4,67	4,65	4,66	-0,6	-	-	-	-	-	-
o-xylène	4,45	4,35	4,40	-2,4	-	-	-	-	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	0,94	0,88	0,91	-6,7	-	-	-	-	-	-
1,2,4-triméthylbenzène	0,85	0,85	0,85	-0,7	-	-	-	-	-	-
1,2,3-triméthylbenzène	0,89	0,85	0,87	-5,4	-	-	-	-	-	-

Tableau 3.2 : Résultats des analyses du mélange gazeux étalon pour le participant

Composé	CANISTER GRASEBY 03265 envoyé à C - Analyse à l'EMD				canister GRASEBY 03265 - Analyse C						écart relatif C-EMD
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	inj.1	inj.2	inj.3	inj.4	moyenne des 4 analyses	CV des 4 analyses	
	analysé le 21/10/08	analysé le 20/11/08		(fin-début)/moyenne	13/11/08	13/11/08	13/11/08	13/11/08	13/11/08		
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	%	
éthane	5,90	5,78	5,84	-2,0	6,92	6,70	6,23	6,83	6,67	4,6	14
éthylène	6,53	6,40	6,47	-2,1	7,36	6,90	6,69	6,97	6,98	4,0	8,0
propane	6,44	6,32	6,38	-2,0	6,56	6,40	6,47	6,58	6,50	1,3	1,9
propène	6,27	6,18	6,22	-1,5	7,07	6,57	6,44	6,59	6,67	4,1	7,1
acétylène	6,10	5,85	5,98	-4,1	5,25	4,94	4,80	4,94	4,98	3,8	-17
isobutane	6,49	6,38	6,44	-1,6	6,95	6,54	6,45	6,54	6,62	3,4	2,8
n-butane	6,65	6,53	6,59	-1,9	7,26	6,59	6,59	6,59	6,76	5,0	2,5
trans-but-2-ène	6,27	6,19	6,23	-1,3	7,29	6,96	7,22	6,92	7,10	2,6	14
but-1-ène	7,01	6,86	6,94	-2,1	6,87	6,91	6,74	7,16	6,92	2,5	-0,2
cis-but-2-ène	7,10	7,00	7,05	-1,4	7,55	7,24	7,36	7,27	7,36	1,9	4,3
isopentane	4,74	4,64	4,69	-2,1	4,98	4,83	4,82	4,85	4,87	1,5	3,9
n-pentane	4,88	4,79	4,83	-1,9	5,35	5,07	5,04	5,08	5,14	2,8	6,3
1,3-butadiène	6,75	6,64	6,70	-1,7	6,97	6,78	6,77	6,79	6,83	1,4	2,0
trans-pent-2-ène	5,13	5,01	5,07	-2,5	5,59	5,35	5,35	5,36	5,41	2,2	6,7
1-pentène	5,04	4,96	5,00	-1,5	5,38	5,21	5,16	5,26	5,25	1,8	5,1
cis-pent-2-ène	4,98	4,93	4,96	-1,1	5,40	5,21	5,14	5,22	5,24	2,1	5,8
isoprène	4,81	4,78	4,79	-0,7	4,75	4,55	4,56	4,56	4,61	2,1	-4,0
hex-1-ène	5,14	5,10	5,12	-0,9	4,64	4,73	4,66	4,63	4,67	1,0	-8,9
n-hexane	4,97	4,91	4,94	-1,1	4,67	4,54	4,51	4,49	4,55	1,8	-7,9
benzène	5,08	5,00	5,04	-1,6	4,65	4,53	4,44	4,40	4,51	2,5	-10,6
isooctane	5,32	5,23	5,27	-1,6	5,05	4,83	4,69	4,71	4,82	3,4	-8,6
n-heptane	5,22	5,15	5,19	-1,4	5,08	4,86	4,69	4,70	4,83	3,8	-6,8
toluène	4,81	4,78	4,80	-0,7	4,68	4,52	4,35	4,37	4,48	3,4	-6,6
n-octane	5,15	5,12	5,13	-0,6	4,97	4,84	4,61	4,66	4,77	3,5	-7,1
éthylbenzène	4,70	4,76	4,73	1,3	4,47	4,48	4,21	4,31	4,37	3,0	-7,7
m,p-xylène	4,67	4,75	4,71	1,6	4,52	4,49	4,22	4,33	4,39	3,2	-6,8
o-xylène	4,44	4,49	4,46	1,0	4,10	4,25	3,90	4,08	4,08	3,5	-8,5
1,3,5-triméthylbenzène	0,93	0,94	0,93	0,5	0,73	0,87	0,75	0,85	0,80	8,8	-14,3
1,2,4-triméthylbenzène	0,84	0,85	0,84	0,3	0,68	0,83	0,70	0,81	0,76	10,1	-10,5
1,2,3-triméthylbenzène	0,88	0,88	0,88	-0,4	0,64	0,86	0,68	0,83	0,75	14,5	-14,7

Tableau 3.3 : Résultats des analyses du mélange gazeux étalon pour le participant C

Composé	Canister GRASEBY 03271 envoyé à A - Analyse à l'EMD				canister GRASEBY 03271 - Analyse A					écart relatif A - EMD
	Concentration EMD début (avant envoi) analysé le 24/10/08	Concentration EMD fin (au retour) analysé le 25/11/08	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart (fin-début)/moyenne	inj.1	inj. 2	inj. 3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	2,80	2,78	2,79	-0,8	3,56	3,23	3,62	3,47	6,1	24
éthylène	2,11	2,11	2,11	0,0	1,97	2,13	1,93	2,01	5,3	-4,8
propane	1,97	1,95	1,96	-0,9	1,58	1,59	1,49	1,55	3,5	-21
propène	0,97	0,97	0,97	-0,4	0,90	0,87	0,91	0,89	2,3	-7,8
acétylène	1,05	1,04	1,05	-0,8	0,82	0,82	0,84	0,83	1,4	-21
isobutane	1,21	1,19	1,20	-1,9	1,20	1,22	1,18	1,20	1,7	0,0
n-butane	1,18	1,17	1,17	-0,3	1,12	1,15	1,11	1,13	1,8	-4,0
trans-but-2-ène	0,51	0,50	0,51	-2,0	0,48	0,48	0,48	0,48	0,0	-5,2
but-1-ène	0,68	0,68	0,68	-0,7	0,64	0,59	0,61	0,61	4,1	-9,9
cis-but-2-ène	0,58	0,57	0,58	-0,9	0,58	0,57	0,53	0,56	4,7	-2,7
isopentane	1,03	1,02	1,03	-0,8	1,00	1,00	0,99	1,00	0,6	-2,9
n-pentane	0,76	0,76	0,76	-1,0	0,71	0,71	0,69	0,70	1,6	-7,4
1,3-butadiène	0,56	0,55	0,56	-1,7	0,51	0,54	0,51	0,52	3,3	-6,6
trans-pent-2-ène	0,47	0,45	0,46	-4,2	0,42	0,41	0,43	0,42	2,4	-9,0
1-pentène	coélution	coélution	coélution		0,52	0,53	0,47	0,51	6,3	
cis-pent-2-ène	0,45	0,43	0,44	-2,4	0,44	0,39	0,45	0,43	7,5	-3,0
isoprène	0,47	0,47	0,47	-0,3	0,36	0,42	0,39	0,39	7,7	-17
hex-1-ène	0,44	0,46	0,45	2,9	0,40	0,41	0,39	0,40	2,5	-10,9
n-hexane	0,49	0,49	0,49	0,5	0,49	0,49	0,47	0,48	2,4	-1,5
benzène	0,97	0,95	0,96	-1,8	0,93	0,93	0,94	0,93	0,6	-2,7
isooctane	0,55	0,56	0,55	1,2	0,49	0,51	0,50	0,50	2,0	-9,7
n-heptane	0,48	0,47	0,47	-0,7	0,48	0,48	0,46	0,47	2,4	-0,3
toluène	0,76	0,77	0,76	1,1	0,75	0,75	0,72	0,74	2,3	-2,9
n-octane	0,43	0,43	0,43	-0,7	0,46	0,44	0,43	0,44	3,4	3,9
éthylbenzène	0,36	0,38	0,37	4,7	0,40	0,42	0,39	0,40	3,8	8,4
m,p-xylène	0,61	0,62	0,61	1,5	0,73	0,76	0,72	0,74	2,8	20
o-xylène	0,38	0,38	0,38	0,8	0,43	0,42	0,39	0,41	5,0	8,4
1,3,5-triméthylbenzène	0,16	0,16	0,16	3,7	0,15	0,16	0,18	0,16	9,4	1,3
1,2,4-triméthylbenzène	0,21	0,24	0,22	13,2	0,26	0,27	0,31	0,28	9,4	25
1,2,3-triméthylbenzène	0,12	0,13	0,13	8,3	0,19	0,25	0,24	0,23	14,2	79

Tableau 3. 4 : Résultats des analyses du mélange gazeux « air ambiant » pour le participant A



Composé	Canister GRASEBY 03267 envoyé à B - Analyse à l'EMD				canister GRASEBY 03267 - Analyse B					ecart relatif  B - EMD
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart	inj.1	inj. 2	inj. 3	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 24/10/08	analysé le 08/12/08		(fin-début)/ moyenne						
	ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%
éthane	2,82	2,81	2,82	-0,4	2,50	2,47	2,53	2,50	1,1	-11
éthylène	2,23	2,21	2,22	-1,2	1,60	1,61	1,58	1,60	1,1	-28,1
propane	2,03	2,01	2,02	-0,7	1,78	1,78	1,79	1,78	0,3	-12
propène	1,06	1,02	1,04	-4,0	0,86	0,83	0,85	0,85	1,4	-18,6
acétylène	1,09	1,08	1,08	-0,1	0,52	0,52	0,52	0,52	0,5	-52
isobutane	1,33	1,33	1,33	-0,2	1,25	1,25	1,30	1,27	2,4	-4,8
n-butane	1,25	1,26	1,25	0,7	1,21	1,25	1,28	1,25	2,7	-0,5
trans-but-2-ène	0,59	0,58	0,59	-1,2	0,49	0,48	0,48	0,49	1,3	-17,2
but-1-ène	0,79	0,77	0,78	-2,3	0,65	0,63	0,63	0,63	1,5	-18,5
cis-but-2-ène	0,67	0,66	0,67	-0,4	0,48	0,49	0,51	0,49	2,8	-25,8
isopentane	1,11	1,12	1,11	0,6	1,02	1,00	1,01	1,01	1,1	-9,3
n-pentane	0,83	0,82	0,83	-0,6	0,73	0,72	0,72	0,73	0,6	-12,3
1,3-butadiène	0,64	0,64	0,64	-1,4	0,54	0,56	0,53	0,54	2,4	-15,2
trans-pent-2-ène	0,53	0,53	0,53	-1,5	0,28	0,28	0,28	0,28	1,8	-47,3
1-pentène	coélution	coélution	coélution		0,30	0,30	0,29	0,30	1,9	
cis-pent-2-ène	0,51	0,51	0,51	0,2	0,25	0,27	0,27	0,26	4,4	-48,4
isoprène	0,53	0,54	0,53	2,2	0,33	0,33	0,32	0,33	1,5	-38
hex-1-ène	0,52	0,52	0,52	1,3	0,65	0,64	0,62	0,64	2,5	22,2
n-hexane	0,57	0,56	0,57	-0,8	0,98	0,99	0,97	0,98	0,9	73,6
benzène	1,02	1,03	1,02	1,6	0,99	0,99	0,99	0,99	0,2	-3,1
isooctane	0,63	0,64	0,64	2,5	0,55	0,57	0,55	0,55	2,3	-13,0
n-heptane	0,53	0,54	0,54	1,2	0,53	0,52	0,51	0,52	1,4	-2,7
toluène	0,81	0,81	0,81	0,5	0,87	0,87	0,88	0,88	0,8	8,0
n-octane	0,48	0,48	0,48	0,7	0,35	0,36	0,35	0,35	0,7	-26,1
éthylbenzène	0,40	0,41	0,40	1,1	0,36	0,36	0,36	0,36	0,7	-10,7
m,p-xylène	0,65	0,66	0,66	1,5	0,62	0,62	0,60	0,61	2,1	-7
o-xylène	0,41	0,42	0,41	1,1	0,32	0,33	0,33	0,33	1,5	-20,7
1,3,5-triméthylbenzène	0,18	0,18	0,18	-0,5	0,08	0,07	0,07	0,07	6,2	-59,0
1,2,4-triméthylbenzène	0,23	0,24	0,23	4,9	0,12	0,13	0,12	0,12	3,6	-47
1,2,3-triméthylbenzène	0,13	0,15	0,14	20,8	0,14	0,14	0,14	0,14	1,6	-1

Tableau 3. 5 : Résultats des analyses du mélange gazeux « air ambiant » pour le participant B

Composé	CANISTER SILONITE 3514 envoyé à C - Analyse à l'EMD				canister SILONITE 3514 - Analyse C						écart relatif  C-EMD  %
	Concentration EMD début (avant envoi)	Concentration EMD fin (au retour)	Concentration EMD moyenne (début-fin)	écart  (fin-début)/ moyenne	inj.1	inj.2	inj.3	inj.4	moyenne des 3 analyses	CV des 3 analyses	
	analysé le 24/10/08	analysé les 20-25/11/08			13/11/08	13/11/08	13/11/08	13/11/08			
ppbV	ppbV	ppbV	%	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	%	%	
éthane	3,03	3,00	3,01	-1,0	3,39	1,99	1,80	1,66	1,82	9,1	-40
éthylène	2,48	2,29	2,39	-7,8	2,46	0,65	0,63	0,51	0,60	12,7	-75
propane	2,26	2,26	2,26	-0,1	2,08	2,11	2,09	2,08	2,09	0,7	-7,3
propène	1,25	1,00	1,13	-22	1,06	1,08	1,05	1,08	1,07	1,6	-5,3
acétylène	1,19	1,19	1,19	0,2	1,01	0,13	0,12	0,12	0,12	4,7	-90
isobutane	1,57	1,54	1,56	-1,9	1,56	1,30	1,30	1,31	1,30	0,4	-16
n-butane	1,52	1,48	1,50	-2,9	1,52	1,36	1,39	1,34	1,36	1,8	-9,0
trans-but-2-ène	0,77	0,46	0,62	-51	0,69	0,82	0,71	0,66	0,73	11,2	18
but-1-ène	1,00	0,78	0,89	-25	0,86	0,65	0,68	0,66	0,66	2,3	-25
cis-but-2-ène	0,89	0,56	0,72	-46	0,65	0,52	0,44	0,46	0,47	8,8	-34
isopentane	1,33	1,29	1,31	-2,9	1,33	1,24	1,28	1,24	1,25	1,8	-4,3
n-pentane	1,03	1,01	1,02	-2,2	1,05	1,06	1,06	1,05	1,06	0,5	3,6
1,3-butadiène	0,83	0,47	0,65	-55	0,58	0,50	0,51	0,54	0,52	4,0	-21
trans-pent-2-ène	0,71	0,41	0,56	-54	0,48	0,47	0,46	0,40	0,44	8,5	-21
1-pentène	coélution	coélution	coélution		0,66	0,58	0,57	0,56	0,57	1,8	
cis-pent-2-ène	0,67	0,40	0,53	-51	0,47	0,40	0,40	0,39	0,40	1,5	-26
isoprène	0,66	0,29	0,48	-77	0,32	0,33	0,33	0,34	0,33	1,7	-30
hex-1-ène	0,71	0,54	0,62	-27	0,50	0,42	0,43	0,43	0,43	1,4	-32
n-hexane	0,77	0,74	0,76	-4,1	0,66	0,62	0,60	0,64	0,62	3,2	-18
benzène	1,18	1,18	1,18	-0,6	1,01	0,96	0,95	0,98	0,96	1,6	-18
isooctane	0,88	0,86	0,87	-1,6	0,74	0,68	0,68	0,71	0,69	2,5	-21
n-heptane	0,75	0,71	0,73	-5,6	0,66	0,61	0,61	0,62	0,61	0,9	-16
toluène	0,95	0,89	0,92	-6,8	0,80	0,76	0,78	0,82	0,79	3,9	-15
n-octane	0,66	0,62	0,64	-6,8	0,58	0,52	0,63	0,52	0,56	11,4	-13
éthylbenzène	0,51	0,49	0,50	-3,8	0,46	0,41	0,42	0,41	0,41	1,4	-18
m,p-xylène	0,81	0,68	0,75	-17	0,69	0,62	0,62	0,62	0,62	0,0	-17
o-xylène	0,50	0,45	0,48	-10	0,44	0,39	0,41	0,38	0,39	3,9	-18
1,3,5-triméthylbenzène	0,20	0,13	0,17	-43	0,12	0,09	0,09	0,09	0,09	0,0	-46
1,2,4-triméthylbenzène	0,26	0,18	0,22	-35	0,20	0,16	0,17	0,15	0,16	6,3	-26
1,2,3-triméthylbenzène	0,15	0,12	0,13	-26	0,21	0,14	0,16	0,14	0,15	7,9	10

Tableau 3. 6 : Résultats des analyses du mélange gazeux « air ambiant » pour le participant C

### 3.3.1 – 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 » (sauf pour quelques composés) et inférieurs à 10% pour l'« AIR AMBIANT » lorsque les concentrations sont supérieures à 0,20ppb. Pour les concentrations inférieures à 0,20ppb les écarts restent limités.

### 3.3.2 – Mélange gazeux « ETALON »

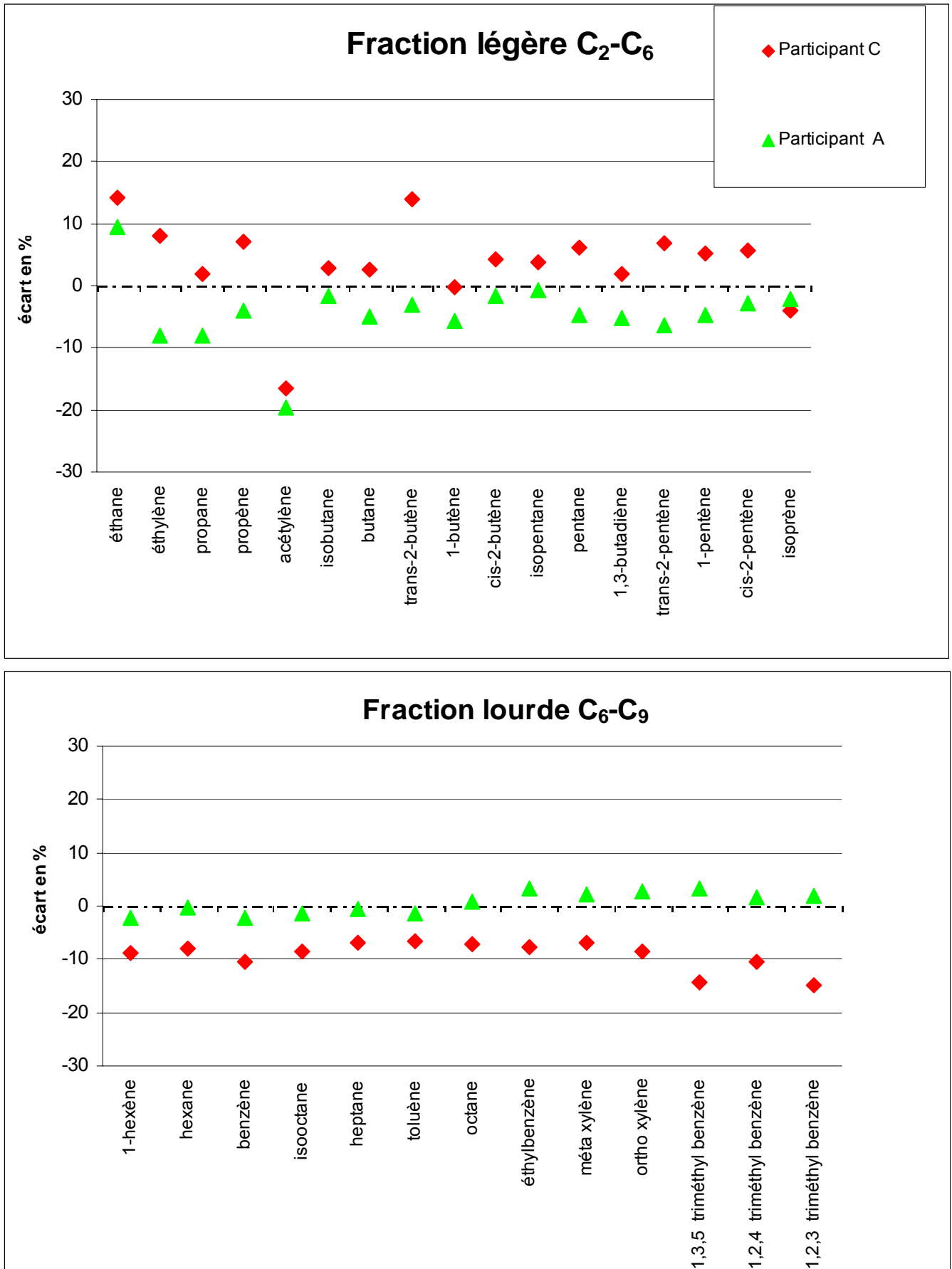
Les teneurs en COV dans l'étalon sont comprises entre 1 et 7 ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 3.2.

En premier lieu, il convient de noter la bonne répétabilité globale de la mesure pour des concentrations de ce niveau puisque pour 92% des résultats le coefficient de variation (calculé à partir des 3 dernières analyses successives du mélange gazeux communiquées) est inférieur à 4% (voir tableaux 3.1 à 3.3). A noter que les résultats obtenus sont moins répétables pour le participant C comparativement au participant A (pour qui tous les coefficients de variation obtenus sont inférieurs à 4%). Pour le participant C, les coefficients de variation les plus importants sont observés pour les triméthylbenzènes (également présents en concentrations les plus faibles) et pour l'éthane.

De manière générale, les écarts observés sont relativement faibles : compris entre -10% et +15% (à l'exception de l'acétylène) pour les hydrocarbures légers de  $C_2$  à  $C_6$  et compris entre -15% et +5% sur les composés plus lourds de  $C_6$  à  $C_9$ . Les écarts les plus importants sont observés pour l'acétylène et les triméthylbenzènes. A noter que lors de l'exercice précédemment mené en 2004 (Locoge et al., 2004), des écarts du même ordre avaient été observés sauf pour un participant qui présentait des écarts sensiblement supérieurs.

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 10,8% pour le benzène. Il apparaît également que les écarts observés pour l'ensemble des COV sont fortement liés et peuvent en partie s'expliquer par les écarts quantifiés pour les composés de référence que sont le benzène et le propane.

Il apparaît donc à travers de l'exploitation des résultats obtenus lors de l'analyse du mélange gazeux étalon que l'étalonnage des deux participants qui ont rendu leurs résultats pour cette partie de l'exercice d'intercomparaison est bien maîtrisé pour la mesure des 31 COV identifiés comme principaux précurseurs de l'ozone.



**Figure 3.2 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « ETALON »**

### 3.3.3 – L'échantillon « AIR AMBIANT »

Le prélèvement d'air ambiant a été réalisé dans l'environnement immédiat de l'EMD, site de type périurbain. Les teneurs en COV dans cet échantillon sont comprises entre 0,01 et 3 ppb. A noter que pour l'ensemble des composés lourds les concentrations n'excèdent pas 1,2ppb. 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 3.3. L'intégralité des résultats des analyses de chacun des participants sont présentés dans les tableaux 3.3 à 3.6.

En premier lieu, il convient de noter que le participant B a été en mesure de communiquer les résultats obtenus lors de l'analyse de l'air ambiant. Il sera néanmoins difficile d'interpréter les éventuels écarts observés compte tenu du fait qu'aucun résultat n'a été obtenu pour l'analyse du mélange gazeux étalon.

En second lieu, on peut remarquer une assez bonne répétabilité de la mesure pour les concentrations à un niveau de concentration certes plus faible comparativement à ce qui a été mesuré dans le mélange gazeux étalon mais proche de ce qui est habituellement mesuré en zone urbaine, puisque pour 81% des résultats le coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux) est inférieur à 5% (voir tableaux 3.4 à 3.6). De manière générale, les coefficients de variation les plus importants sont observés pour les composés les plus légers (éthane et éthylène) et les composés les plus lourds (triméthylbenzènes). A noter que le participant B présente une répétabilité bonne puisque uniquement pour un seul composé, le CV est supérieur à 5%.

Concernant les écarts évalués, on peut remarquer que les écarts maximums sont observés pour les composés les plus légers à 2 atomes de carbone (éthane, éthylène, acétylène) qui sont pourtant les composés majoritaires (avec des teneurs supérieures à 1ppb) et pour les composés les plus lourds à 9 atomes de carbone (triméthyl benzènes) qui sont aussi les composés qui présentent les teneurs les plus faibles (moins de 0,2ppb).

Pour les composés de volatilité médiane, la dispersion n'excède généralement pas 20% à 30%, il est à noter qu'elle a cependant tendance à augmenter lorsque les concentrations diminuent (ex : pentène, 1-hexène). Cette tendance à voir la dispersion des résultats augmenter lorsque les concentrations diminuent est en accord avec ce qui est généralement observé au cours des exercices d'intercomparaison et qui avait déjà été observé lors des deux premiers exercices d'intercomparaison conduits en 2002 et 2004. Ces résultats confirment bien que pour des sites faiblement pollués, il conviendra d'être vigilant à la qualité de l'analyse chromatographique et plus précisément à la bonne qualité du « blanc » de l'analyseur.

Pour les deux composés utilisés comme composés de référence lors de l'étalonnage de l'analyseur, malgré les concentrations relativement faibles (2,3 et 1,2ppb respectivement pour le propane et le benzène), les écarts n'excèdent pas 20% pour le propane présent à une concentration de l'ordre de 2ppb et 20% pour le benzène présent à une concentration de l'ordre de 1ppb.

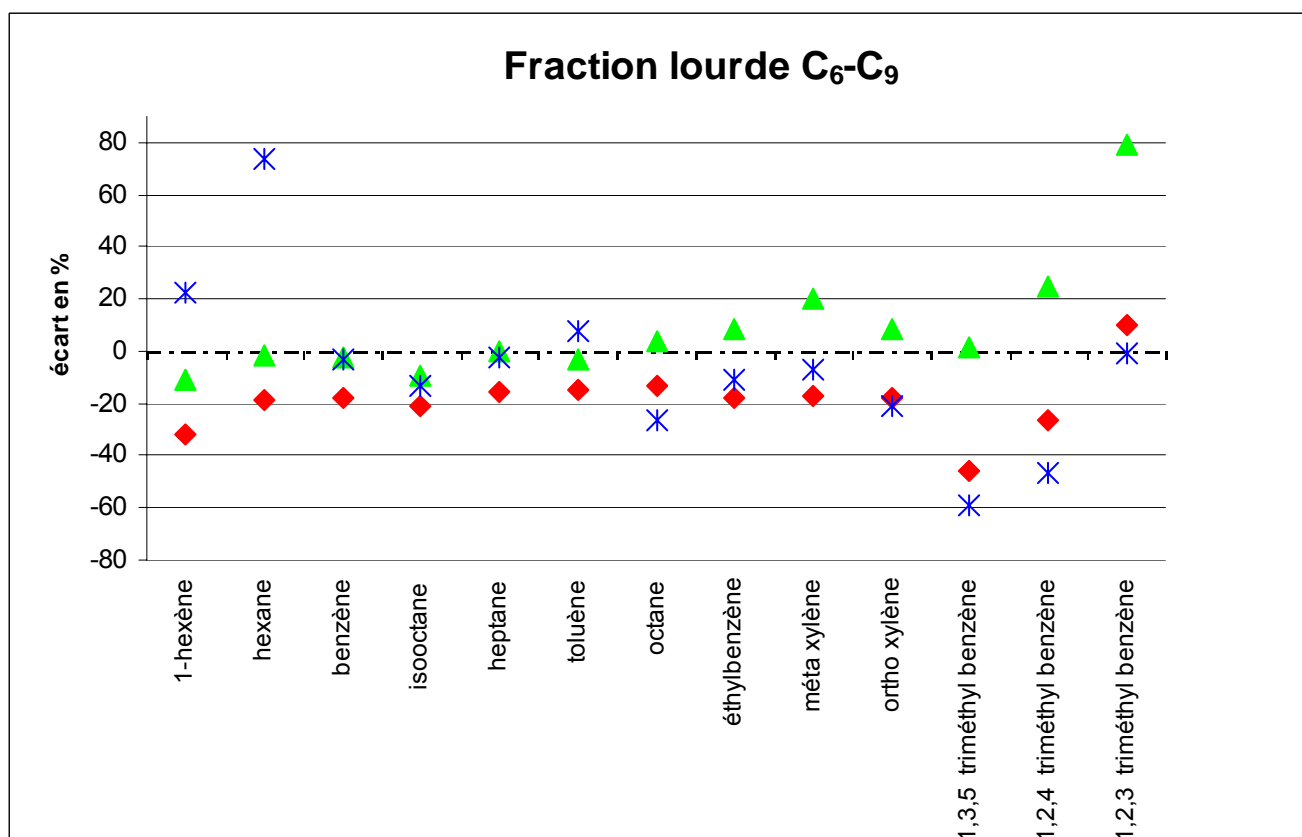
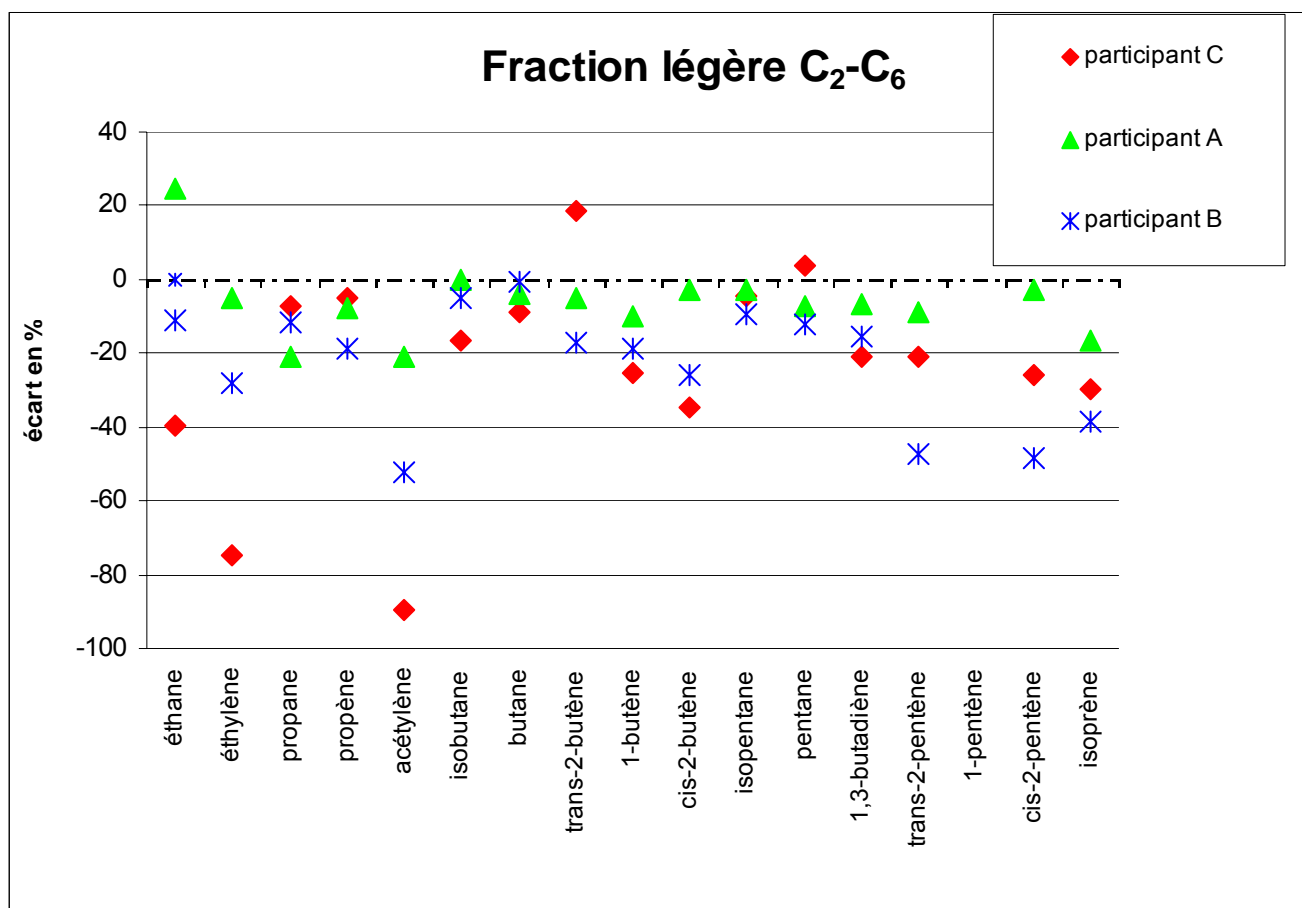


Figure 3.3: dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « AIR AMBIANT »

## 4. Conclusion

L'enquête a permis de réaliser un bilan des actions menées en France par les associations de surveillance de la qualité de l'air dans le cadre de leur mission de surveillance des composés organiques volatils.

L'analyse des résultats du questionnaire montre qu'un très grand nombre de données ont été collectées suite aux diverses campagnes de mesure. Les besoins des réseaux ressortent aussi clairement et nous permettent de proposer quelques pistes de travail pour améliorer la qualité des mesures, optimiser les moyens de prélèvement/mesure existants et faire évoluer le dispositif de surveillance vers de nouveaux composés d'intérêt sanitaire et atmosphérique.

Un exercice d'intercomparaison a été mené concernant la mesure des COV spécifiques correspondant aux 31 hydrocarbures définis par la liste de priorité européenne. Cet exercice a été mis en œuvre sur deux mélanges gazeux différents : un étalon et un air ambiant.

Sur les 4 participants inscrits initialement, seuls 2 ont communiqué leurs résultats pour le mélange gazeux étalon et 3 pour l'air ambiant.

Les résultats de la circulation du mélange gazeux « ETALON » sont satisfaisants avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux), pour 92% des valeurs inférieure à 4%. Les écarts par rapport à la référence sont compris entre -10% et +15% (à l'exception de l'acétylène) pour les hydrocarbures légers de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub> et entre -15% et +5% sur les composés plus lourds de C<sub>6</sub> à C<sub>9</sub>. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée.

Les circulations d'un échantillon d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) a permis de mettre en évidence des résultats certes variables selon les participants et le niveau de concentration mais cependant les écarts sont restés plus faibles que ceux qui avaient été mesurés lors du précédent exercice d'intercomparaison conduit en 2004. Les écarts maximums sont observés pour les composés les plus légers à 2 atomes de carbone (éthane, éthylène, acétylène) qui sont pourtant les composés majoritaires (avec des teneurs supérieures à 1ppb) et pour les composés les plus lourds à 9 atomes de carbone (triméthyl benzènes) qui sont aussi les composés qui présentent les teneurs les plus faibles (moins de 0,2ppb). Pour les composés de volatilité médiane, la dispersion n'excède généralement pas 20% à 30%. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

## 5. Références bibliographiques

**Tomas A., Troussier F., Locoge N.,** (2004) Mise au point de la mesure en continu de COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, étude LCSQA-EMD n°8.

**Tomas A., Locoge N., Plaisance H.,** (2007) Mesure des COV toxiques chlorés par échantillonnage passif, étude LCSQA-EMD, novembre 2007.

**Locoge N., Galloo J.C., Léonardis T., Depelchin L., Fronval I.,** (2004) Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV, étude LCSQA-EMD n°3, décembre 2004.



**ANNEXE 1 :**

**Document de référence de l'étude :**

**MESURE DES COV**



## THEME 4 : METROLOGIE DU BENZENE ET DES COV

### Etude n° 17 : Mesure des COV

*Responsable de l'étude : EMD*

#### Objectifs

- Assurance qualité au travers de l'organisation d'exercices d'intercomparaison
- Contribution à l'amélioration de la qualité des mesures
- Aide technique pour le fonctionnement des analyseurs de COV (préparation de pièges de préconcentration, soutien technique à l'extension de la gamme de COV visés)
- Faire le point sur la mesure des COV par les AASQA

#### Contexte et travaux antérieurs

Depuis plusieurs années des travaux ont été menés dans le cadre de la surveillance des COV précurseurs de l'ozone. Ces travaux ont porté de manière générale sur :

- La mise au point et tests sur le terrain de la mesure des COV précurseurs d'ozone tels que spécifiés en annexe VI de la directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant
- Dans le cadre du programme ADEME de la surveillance des précurseurs de l'ozone, des analyseurs de COV ont été implantés dans quelques réseaux de surveillance de la qualité de l'air. L'EMD a mis son expérience au service de la formation et de l'assistance du personnel des réseaux. Suite à l'installation du matériel par le fournisseur, nos interventions ont consisté à vérifier le bon fonctionnement de l'outil analytique, à mettre en place de la technique d'étalonnage et la procédure de validation des données.
- L'organisation d'exercices d'intercomparaison afin d'assurer la qualité des mesures

#### Travaux proposés pour 2008

Les travaux proposés pour 2008 sont les suivants :

- Afin d'assurer la continuité de la qualité des mesures, l'EMD propose d'organiser un exercice d'intercomparaison à l'aide de plusieurs échantillons : air zéro et mélange gazeux étalon. Cet exercice concernera les AASQA équipées d'analyseurs automatiques (AIRMOTEC/CHROMATO-SUD, PERKIN ELMER, AMA INSTRUMENT) qui souhaitent participer à cet exercice, et qui utilisent ces analyseurs dans le cadre de missions d'intérêt général pour la mesure de l'air ambiant et non à usage de prestations effectuées sur le marché concurrentiel. Il sera suivi de l'exploitation de l'ensemble des résultats obtenus au cours de cet exercice.
- Préparation de pièges de préconcentration pour les analyseurs de COV Perkin Elmer avec une périodicité d'environ 6 mois.
- Réalisation d'une synthèse des mesures des COV précurseurs d'ozone et des COV toxiques effectuées par les AASQA.

**Renseignements synthétiques**

Titre de l'étude		Mesure des COV	
Personne responsable de l'étude		Nadine LOCOGE	
Travaux	annuels		
Durée des travaux pluriannuels			
Collaboration AASQA	OUI		
Heures d'ingénieur	EMD : 300	INERIS :	LNE :
Heures de technicien	EMD : 300	INERIS :	LNE :
Document de sortie attendu	Rapport		
Lien avec le tableau de suivi CPT	non		
Lien avec un groupe de travail LCSQA	non		
Matériel à acquérir pour l'étude			

## **ANNEXE 2**

**Questionnaire réalisé à l'attention des  
Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air**



## MESURE DES COV PRECURSEURS ET TOXIQUES CHLORES PAR LES AASQA

Dans le cadre de la surveillance des niveaux de concentration des COV précurseurs de l'ozone et des COV toxiques chlorés dans l'air ambiant, il apparaît particulièrement important de faire le point sur la mesure de ces COV réalisée en France par les AASQA.

Il n'existe pas actuellement de norme concernant la mesure de ces composés dans l'air ambiant (sauf pour le benzène). La présente enquête vise donc à établir un état des lieux en France des mesures réalisées de manière continue ou sous forme de campagnes, des différentes méthodes utilisées et des problèmes techniques rencontrés, afin de contribuer à l'amélioration de la qualité des mesures. A terme, l'exploitation de cette enquête pourra permettre de définir des orientations concernant la surveillance de ces composés : besoin en termes de méthodes, d'analyse, coûts engendrés par ces campagnes de mesure ...

Ce questionnaire a été axé autour des deux techniques de mesures des COV précurseurs et chlorés les plus utilisées par les AASQA en France :

- l'analyse on-line à l'aide de chromatographes en phase gazeuse (CPG) équipés de thermodésorbentiers fournissant généralement des données horaires ;
- l'analyse en différé à l'aide de canisters fournissant des données instantanées ou intégrées sur quelques heures.

Si vous utilisez une autre technique (tubes passifs ou actifs par exemple), vous avez la possibilité de nous en faire part à la fin du questionnaire. Enfin, cette enquête se veut la plus exhaustive possible ; si vous souhaitez apporter un commentaire ou une précision, n'hésitez pas à le faire.

Nous vous remercions par avance de l'intérêt que vous porterez à cette enquête et de l'aide que vous nous apporterez au travers de cette étude.

<p style="text-align: center;"><b>Questionnaire concernant la mesure on-line des COV précurseurs et toxiques chlorés par les AASQA à l'aide de chromatographes en phase gazeuse</b></p>
---

**① Analyseurs CPG**

Dans le cadre de vos activités 2007 – 2008, avez-vous utilisé des chromatographes en phase gazeuse (CPG) équipés de thermodésorbteurs pour mesurer les COV précurseurs de l'ozone et/ou les COV toxiques chlorés ?

De combien d'analyseur(s) disposez-vous dans le réseau ?

Des projets d'achat à court ou moyen termes sont-ils prévus ?

**② Utilisation**

Dans un souci de gain de temps et dans la mesure du possible, un certain nombre de renseignements sont à indiquer dans le tableau ci-dessous. Les questions relatives plutôt à l'organisation de l'AASQA (étalonnage) sont posées à la suite du tableau et non spécifiquement analyseur par analyseur.



Type d'analyseur (marque et détecteur)	Date de mise en service de l'analyseur	Lieu d'installation, type de station	Objectif(s) de la mesure	Composés mesurés <sup>a</sup> , fréquence	Taux de fonctionnement	Pannes rencontrées et durée de l'arrêt (cf. ci dessous)

*a : exemple : 31 COV, chlorés, etc.*

Avez-vous eu des pannes ? Sont-elles récurrentes ? Sur quel(s) analyseur(s) ? Quel(s) type(s) de pannes(s) ? Combien de temps l'analyseur a-t-il été arrêté ?

Comment calculez-vous le taux de fonctionnement ?

Dans le cas d'un faible taux de fonctionnement (< 75 %), pouvez-vous en donner les principales raisons ?

### ③ Étalonnage

Comment est réalisé l'étalonnage ?

- 1 seul point d'étalonnage ou plusieurs points d'étalonnage
- coefficients de réponse pratiques ? théorie de la réponse liée au nombre de carbone effectif dans le cas de l'utilisation d'un détecteur FID ?
- vérification du zéro périodiquement ? lors de chaque étalonnage ?

Quel est le dispositif d'étalonnage utilisé ?

- bouteille de gaz étalon multi-constituants basses teneurs – pourriez-vous préciser les concentrations des différents constituants et le fournisseur du mélange gazeux ?
- bouteille de gaz étalon multi-constituants hautes teneurs + système de dilution – pourriez-vous préciser les concentrations des différents constituants et le fournisseur du mélange gazeux ?

Quelle est la fréquence d'étalonnage ? Avez-vous constaté une dérive de la réponse de l'analyseur ?

**④ Validation des données**

Un suivi de la réponse de l'analyseur est-il fait ?

Ex : carte de contrôle avec suivi des aires de pics =  $f(\text{temps}) \dots$

Une validation des données est-elle réalisée ?

Comment est réalisée cette validation ?

**⑤ Teneurs ambiantes mesurées**

Les teneurs mesurées seront renseignées à l'aide du tableau suivant.

<b>Nom du(des) site(s) de mesure</b>	<b>Typologie</b>	<b>Période d'observation</b>	<b>Nombre d'échantillons</b>	<b>Teneurs moyennes mesurées, percentile 95 <sup>a</sup></b>

*a : un tableau permettant de synthétiser, pour l'ensemble des composés, les teneurs moyennes rencontrées, le percentile 95, et l'étendue des mesures (min – max), serait le bienvenu !*

## Questionnaire sur l'utilisation des canisters pour la mesure des COV précurseurs et chlorés par les AASQA

**Nom de la personne en charge de la réponse au questionnaire :**

### ① Échantillonnage

Dans le cadre de vos activités 2007 – 2008, avez-vous utilisé des canisters pour mesurer les COV précurseurs de l'ozone et/ou les COV toxiques chlorés ?

Quel est le budget global annuel que vous consacrez aux mesures réalisées à l'aide de canisters ?

Nombre de mesures	Coût unitaire	Coût global

### ② Campagnes de mesure

Pouvez-vous lister les campagnes de mesures réalisées ou en projet dans la période 2007 – 2008 en remplissant les détails demandés dans le tableau en page suivante.

### ③ Analyse des canisters

L'analyse est-elle réalisée:

- par chromatographie en phase gazeuse avec une détection en FID
- par chromatographie en phase gazeuse avec une détection en spectrométrie de masse.

Sur quel(s) document(s) vous basez-vous pour réaliser l'analyse des canisters (protocole, guide, ...) ?

<b>Dates de la campagne de mesures</b>	<b>Objectif(s) de l'étude (*)</b>	<b>Nombre de sites équipés de canisters</b>	<b>Type(s) de site(s)</b>	<b>Nombre de canisters</b>	<b>Nombre de prélèvements</b>	<b>Type de prélèvement (instantané ou intégré)</b>	<b>Laboratoire en charge des analyses</b>

**(\*) Une liste non exhaustive d'objectifs d'étude est donnée ci-dessous à titre d'exemple :**

- 1 - Répondre à un PRQA
- 2 - Intégrer dans le plan de surveillance du réseau en complément de sites équipés d'analyseurs de BTEX/COV. Chercher à évaluer sur ces sites équipés de canisters les niveaux de concentrations des COV visés
- 3 - Cartographier la répartition spatiale des polluants à l'échelle d'une ville ou d'une région
- 4 - Rechercher au travers de campagnes de mesures de nouveaux sites d'implantation pour de futures stations ou à reconfigurer le réseau de surveillance existant (modification des points d'implantation des stations)
- 5 - Analyser l'impact d'un axe routier, d'un aménagement urbain, de retombées industrielles, ...
- 6 - Faire un état zéro avant l'installation d'une industrie, d'un axe routier, ...
- 7 - Intégrer dans une étude épidémiologique et/ou évaluation du risque sanitaire
- 8 - Évaluer l'exposition des individus aux différents polluants (toxiques en particulier)
- 9 - Fournir des données pour la modélisation

#### ④ Contrôle qualité des mesures

Procédez-vous à un contrôle qualité des mesures ?

- Avez-vous estimé la répétabilité de replicats analytiques ? Pouvez-vous donner le coefficient de variation obtenu (écart-type ou min-max) ?
  
- Avez-vous procédé à des comparaisons des mesures par canisters avec celles obtenues par une autre méthode (analyseur on-line, tube actif, autre tube passif ...) ? Donner des détails sur l'autre méthode de mesure placée en parallèle et sur l'exercice.

Pouvez-vous préciser l'écart relatif obtenu ?  $((C_{\text{canister}} - C_{\text{autre méthode}}) / C_{\text{autre méthode}}) * 100$

- Avez-vous estimé des valeurs de blancs (canisters non exposés) ?  
Qu'estimez-vous être un canister blanc (canister fermé emmené sur le terrain, canister nettoyé et conservé sous vide, ...) ?  
Pouvez-vous préciser les valeurs des blancs obtenus (moyenne et min-max) pour les COV visés ? (en ppb ou en  $\mu\text{g.m}^{-3}$ )
  
- Pouvez-vous préciser les durées de conservation des canisters avant et après l'échantillonnage ?

Avez-vous rencontré des problèmes lors de l'utilisation des canisters et/ou lors de l'exploitation des données de ces canisters ?

#### ⑤ Concentrations ambiantes mesurées

Les teneurs ambiantes mesurées seront renseignées à l'aide du tableau suivant.

<b>Nom du(des) site(s) de mesure</b>	<b>Typologie</b>	<b>Période d'observation</b>	<b>Nombre d'échantillons</b>	<b>Teneurs moyennes mesurées, percentile 95 <sup>a</sup></b>

*a : un tableau permettant de synthétiser, pour l'ensemble des composés, les teneurs moyennes rencontrées, le percentile 95, et l'étendue des mesures (min – max), serait le bienvenu !*



<b>Questionnaire concernant la mesure des COV précurseurs et chlorés par les AASQA à l'aide d'une autre technique de prélèvement</b>
--

**Nom de la personne en charge de la réponse au questionnaire :**

*Cette partie du questionnaire est à renseigner si vous utilisez une autre technique que l'analyse in situ à l'aide de chromatographes en phase gazeuse ou de canisters en vue de déterminer les concentrations en COV précurseurs et/ou toxiques chlorés.*

*Les autres techniques alternatives sont par exemple l'utilisation de tubes remplis d'adsorbant au travers desquels les COV sont échantillonnés par pompage actif ou encore les tubes passifs.*

❶ Quelle autre technique de prélèvement utilisez-vous ? Quelles sont les raisons qui vous ont amenées à choisir ce type de technique ?

❷ Quel est le budget global annuel que vous consacrez aux mesures réalisées à l'aide de la technique utilisée ?

Nombre de mesures	Coût unitaire	Coût global

❸ Quelle(s) durée(s) d'exposition avez-vous adopté ? Pourquoi ?

❹ Pouvez-vous lister les campagnes de mesures réalisées ou en projet dans la période 2007-2008 et les teneurs ambiantes mesurées en remplissant les détails demandés dans les 2 tableaux suivants.

<b>Campagne n°</b>	<b>Objectif(s) de l'étude</b>	<b>Période(s) de la campagne de mesure</b>	<b>Nom du site de mesure</b>	<b>Nombre de sites étudiés en continu ou ponctuellement</b>	<b>Nombre de périodes d'exposition / de prélèvement</b>	<b>Laboratoire en charge des analyses</b>

<b>Campagne n°</b>	<b>Typologie du site</b>	<b>Durée d'échantillonnage</b>	<b>Nombre total d'analyses réalisées</b>	<b>Teneurs moyennes mesurées, percentile 95 <sup>a</sup></b>

*a : un tableau permettant de synthétiser, pour l'ensemble des composés, les teneurs moyennes rencontrées, le percentile 95, et l'étendue des mesures (min – max), serait le bienvenu !*