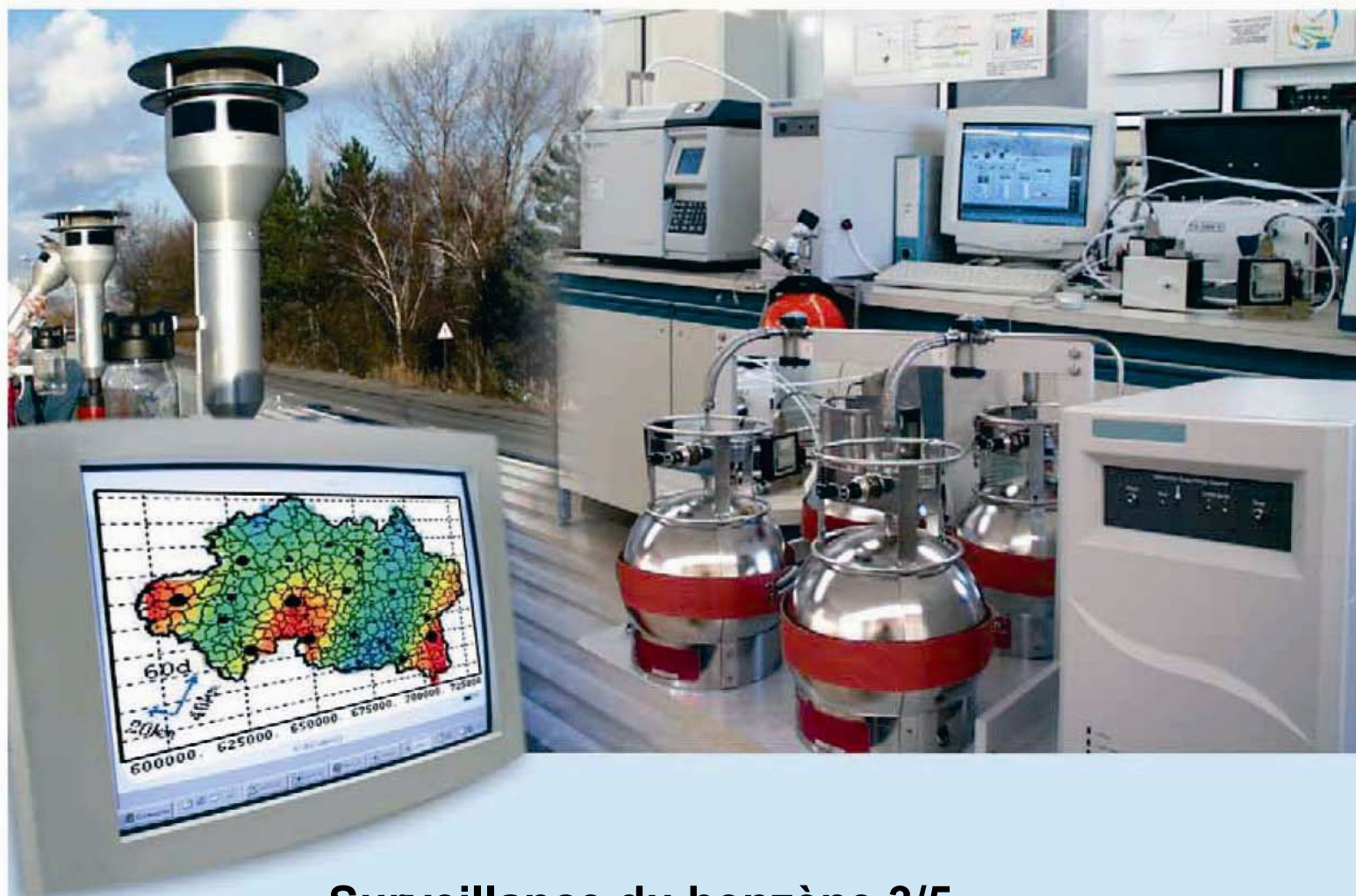




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



### Surveillance du benzène 3/5 Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14 662-1

Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE,  
Laura CHIAPPINI

Novembre 2008

Version finale

**INERIS**  
maîtriser le risque |  
pour un développement durable

Ecole d'Ingénieurs  
Centre de Recherche  
**Mines  
de Douai**  
LILLE EUROREGION





## **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**

**Surveillance du benzène 3/5**  
**Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage**  
**actif, application de la norme 14 662-1**

**Convention : 0001190**

**Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE**  
**avec la collaboration technique de Thierry LEONARDIS**

**Novembre 2008**





## Surveillance du Benzène

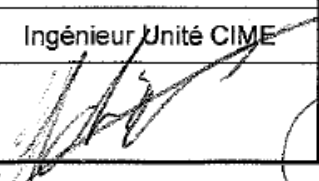
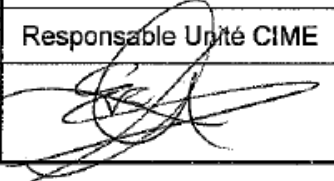
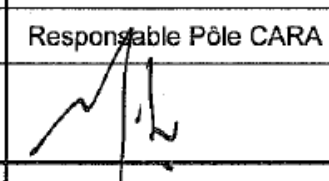
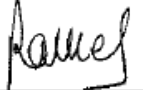
Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

Programme financé par la  
Direction Générale de la Prévention et des Risques (DGPR)

2008

F. Fuvel, C. Gaultier, L. Chiappini

Ce document comporte 37 pages (hors couverture et annexes)

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





## SOMMAIRE

<b>RESUME .....</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>2. LA MESURE DU BENZENE PAR LA METHODE DE REFERENCE PAR ECHANTILLONNAGE ACTIF SUR TUBES REMPLIS D'ADSORBANT .....</b>	<b>12</b>
<b>2.1 Réalisation d'une campagne de prélèvements du benzène sur 7 sites en France .....</b>	<b>12</b>
2.1.1 Contexte de l'étude .....	12
2.1.2 Déroulement de la campagne de mesure.....	14
2.1.3 Conditions météorologiques au cours de la campagne.....	15
2.1.4 Résultats des analyses des tubes échantillonnés .....	16
<b>2.2 Test de conservation des cartouches .....</b>	<b>16</b>
2.2.1 Conservation des cartouches conditionnées avant échantillonnage.....	16
2.2.2 Conservation des cartouches conditionnées après échantillonnage.....	17
<b>2.3 Volume de perçage de cartouches remplies de 500 mg de Carbopack X avec mise en place d'une membrane Nafion.....</b>	<b>18</b>
<b>2.4 Etude de l'influence du sens de thermodésorption des cartouches .....</b>	<b>20</b>
2.4.1 Contexte de l'étude .....	20
2.4.2 Résultats obtenus à l'aide de tubes dopés avec un mélange gazeux étalon par le NMI.....	22
2.4.3 Résultats obtenus à l'aide de tubes dopés avec un mélange gazeux étalon utilisé à l'EMD.....	23
2.4.4 Résultats obtenus à partir d'échantillonnage sur le terrain.....	25
<b>3. MISE AU POINT ANALYTIQUE MENEES SUR LA THERMODESORPTION DU TOLUENE, DE L'ETHYLBENZENE ET DES XYLENES ADSORBES SUR CARBOPACK X .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Introduction.....</b>	<b>26</b>
<b>3.2 Description des essais et du mode de traitement des données .....</b>	<b>26</b>
<b>3.3 Résultats des tests sur l'influence des paramètres de thermodésorption .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4 Résultat d'une campagne en air ambiant .....</b>	<b>32</b>
<b>3.5 Conclusions .....</b>	<b>33</b>
<b>4. LES TRAVAUX DU GT « SURVEILLANCE DU BENZENE » .....</b>	<b>33</b>
<b>4.1. Mise à jour du guide de recommandation concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant pour la conservation des cartouches de Carbopack X .....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Préparation des tubes actifs Perkin Elmer remplis de Carbopack X pour le prélèvement actif du benzène .....</b>	<b>33</b>
4.2.1 Matériel nécessaire .....	34
4.2.2 Mode opératoire .....	35
<b>5. CONCLUSION .....</b>	<b>35</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>37</b>



## RESUME

**Etude suivie par Nadine LOCOGE  
Tel : 03 27 71 26 19**

### **Surveillance du benzène**

#### **3/5 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif, application de la norme 14 662-1**

L'objectif global de la fiche LCSQA portant sur « la surveillance du benzène » est la poursuite des différentes actions engagées concernant la mesure du benzène dans les AASQA en particulier afin de réaliser une mesure du benzène permettant de répondre aux exigences de la directive 2000/99/CE (cf annexe 1). Par conséquent, les principales actions pour 2008 portent sur les points suivants :

- la méthode de référence (échantillonnage actif ou analyseur automatique),
- les travaux du GT « Surveillance du benzène »,
- la mesure du benzène sur un site industriel.

Compte tenu de la diversité des actions menées pour mener à bien cette étude, il a été jugé préférable de scinder les rapports selon les thèmes abordés. Ce rapport 3/5 est dédié aux actions menées concernant la surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif, à l'exclusion de l'exercice d'intercomparaison dont le déroulement et les résultats sont présentés dans les rapports 1/5 et 2/5.

Une première action a consisté à réaliser d'une campagne de prélèvements du benzène sur 7 sites en France afin de vérifier que lors de l'échantillonnage d'air sur une durée de 7 jours en atmosphère réelle dans des conditions météorologiques diverses, il pouvait être envisagé de réaliser l'analyse des tubes échantillonnés sans problème au niveau du détecteur tels que ceux rencontrés dans les conditions environnementales « extrêmes hautes » (extinction de la flamme du détecteur). Pour se placer dans les conditions les plus défavorables en termes de température, il a donc été décidé de réaliser une campagne estivale de mesure du benzène sur une durée de 7 jours sur différents sites de mesure au cours de l'été 2007. Au total, 64 cartouches ont été échantillonnées et seule une cartouche a posé des problèmes lors de son analyse avec extinction de la flamme du détecteur. Par conséquent, il apparaît qu'au cours de cette campagne de terrain, peu de problèmes associés à l'échantillonnage de vapeur d'eau sur les tubes remplis de Carbopack X ont été rencontrés : moins de 2% des tubes.

La deuxième action a porté sur l'étude de la conservation des cartouches avant et après échantillonnage. Concernant la conservation des cartouches conditionnées avant échantillonnage, les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches conditionnées dans les mêmes conditions, 3 sont conservées à température ambiante et trois sont conservées à 4°C sur des périodes de 15, 30 et 90 jours. Compte tenu des résultats obtenus, il convient dans la mesure du possible de ne pas dépasser une durée de stockage des cartouches de 30 jours après leur conditionnement. Concernant la conservation des cartouches après échantillonnage,

les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches remplies de 500mg de Carbopack X, qui ont été dopés par voie gazeuse à l'aide d'un mélange issu d'une bouteille étalon à une teneur en benzène de plusieurs dizaines de ppb. Ces cartouches ont ensuite été conservées, par série de 6 (+ un blanc de contrôle) à 4°C et à température ambiante et analysées au bout de différents temps de stockage de 15, 30 et 90 jours. Les résultats obtenus mettent en évidence que les cartouches remplies de 500mg de Carbopack X peuvent être conservées jusqu'à 90 jours après l'échantillonnage à température ambiante ou à 4°C sans qu'il y ait de modification notable de la masse de benzène échantillonnée.

Une troisième action a consisté à évaluer le volume de perçage de cartouches remplies de 500 mg de Carbopack X avec mise en place d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé préalablement à l'échantillonnage : ceci pourrait d'une part permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse de certains échantillons (extinction de la flamme du FID) et d'autre part d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours. Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation significative du volume de claquage avec l'ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube. Ainsi, il est envisageable de pouvoir adopter une durée d'échantillonnage de 14 jours à un débit de 10mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 200L sur des tubes remplis de 500mg de Carbopack X pour assurer la surveillance du benzène (ce volume d'échantillonnage resterait largement inférieur à 70% du volume de claquage évalué).

L'action suivante a consisté à étudier l'influence du sens de thermodésorption des cartouches à partir d'échantillonnage sur le terrain. A partir des résultats obtenus, il est possible de considérer que la méthode d'échantillonnage actif avec thermodésorption dans le sens « conventionnel » (sens inverse de l'échantillonnage) est la seule permettant la quantification du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes et que dans ces conditions la teneur en benzène est cohérente avec celle obtenue à partir d'analyseurs automatiques.

La dernière action a consisté à évaluer l'influence de différents paramètres de thermodésorption (température, durée et débit de désorption, rapport de division ou « inlet split ») pour en évaluer l'influence sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes (TEX) du carbopack X. Les résultats des premiers tests conduits sont prometteurs dans le sens où ils ont conclu, après traitement statistiques des données, à une influence de certains paramètres, en particulier le débit de désorption et à une amélioration de la désorption des TEX sans pour autant affecter l'efficacité de désorption du benzène. De par la modification de ces paramètres, une amélioration des résultats de mesure des TEX, en comparaison avec une méthode de mesure en continu, sur le terrain a été observée.

En dernier lieu, une mise à jour du guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant a été faite en complétant deux parties :

- la conservation des cartouches remplies de Carbopack X avant et après échantillonnage,
- la préparation des tubes actifs remplis de Carbopack X pour le prélèvement actif du benzène.

## 1. Introduction

L'objectif global de cette étude est de poursuivre les différentes actions engagées concernant la surveillance du benzène dans les AASQA en particulier afin de réaliser une mesure du benzène permettant de répondre aux exigences de la directive 2000/99/CE. Par conséquent, les principales actions pour 2008 sont les suivantes :

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

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

Les actions prévues en 2008 sont les suivantes:

- Réalisation d'une campagne de prélèvements sur 7 sites en France pour étudier la faisabilité de l'analyse des prélèvements réalisés dans différentes conditions météorologiques et examiner les problèmes que peut poser l'humidité lors de l'analyse d'échantillons réels (action EMD).
- Tests de conservation des cartouches après l'échantillonnage à deux températures (20°C et 4°C) sur trois durées de stockage 15, 30 et 90 jours (action EMD).
- Réalisation d'essais pour estimer le volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif doté d'une membrane Nafion.
- Etude de l'influence du sens de thermodesorption des cartouches (mise en évidence lors de la campagne de terrain de l'été 2007) au travers d'essais en laboratoire.
- Réalisation de développements analytiques pour améliorer les résultats obtenus lors de l'analyse de BTEX prélevés sur Carbopack X, pour le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (TEX).
- Organisation d'un exercice d'intercomparaison portant sur l'analyse des prélèvements actifs réalisés sur cartouches de Carbopack X.

### 2) Les travaux du GT "benzène"

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

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

Il est important d'évaluer le comportement sur site du tube Radiello et du tube Perkin Elmer dans les conditions nationales les plus défavorables pour leur utilisation. Pour cela, il est nécessaire de s'assurer de l'accord des résultats obtenus à l'aide d'échantillonneurs passifs comparativement à ceux de la méthode de référence. Par conséquent, il est prévu d'engager une campagne de mesure dans les conditions les plus défavorables, à savoir sur un site industriel susceptible de présenter de fortes concentrations en benzène (valeurs de concentration supérieures à 3,5  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

Les dispositifs de mesure suivants seront mis en place sur site : tube Radiello (code 145) avec la mise en parallèle de multiplets de tubes (n=6), tube Perkin Elmer avec la mise en place de multiplets de tubes (n=6), préleveur actif SYPAC TERA, préleveur actif UMEG et analyseur automatique. La campagne sera organisée par l'EMD avec le soutien logistique du réseau ATMO LORRAINE Nord. L'ensemble des tubes actifs et Radiello seront analysés à l'EMD tandis que les tubes Perkin Elmer seront analysés à l'INERIS.

Compte tenu de la diversité des actions menées pour mener à bien cette étude, il a été jugé préférable de scinder les rapports selon les thèmes abordés. Ce rapport 3/5 est dédié à la surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif, (en application de la norme 14 662-1) à l'exclusion de l'exercice d'intercomparaison dont le déroulement et les résultats sont présentés dans le rapport « Surveillance du benzène 2/5 : Organisation d'un exercice d'intercomparaison pour l'analyse des prélèvements actifs de benzène réalisés sur cartouches de Carbopack X ». Les rapports « Surveillance du benzène 4/5 et 5/5 : Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par trois méthodes (analyseur automatique de BTEX, tube actif et tube passif) » sera quant à lui consacré aux résultats obtenus avec trois techniques de mesure du benzène différentes (échantillonnage actif, analyseurs automatiques et échantillonnage passif) sur un site sur lequel les concentrations sont susceptibles d'être importantes.

## **2. La mesure du benzène par la méthode de référence par échantillonnage actif sur tubes remplis d'adsorbant**

### **2.1 Réalisation d'une campagne de prélèvements du benzène sur 7 sites en France**

#### **2.1.1 Contexte de l'étude**

Des essais ont été conduits au cours de l'année 2007 avec pour objectif de tester les résultats obtenus avec différents préleveurs en parallèle sur différentes atmosphères étalon générées à l'aide de la chambre d'exposition disponible à l'INERIS. Les essais conduits avec différentes atmosphères étalon ont mis en évidence les résultats suivants (rapport LCSQA 2007<sup>9</sup>) :

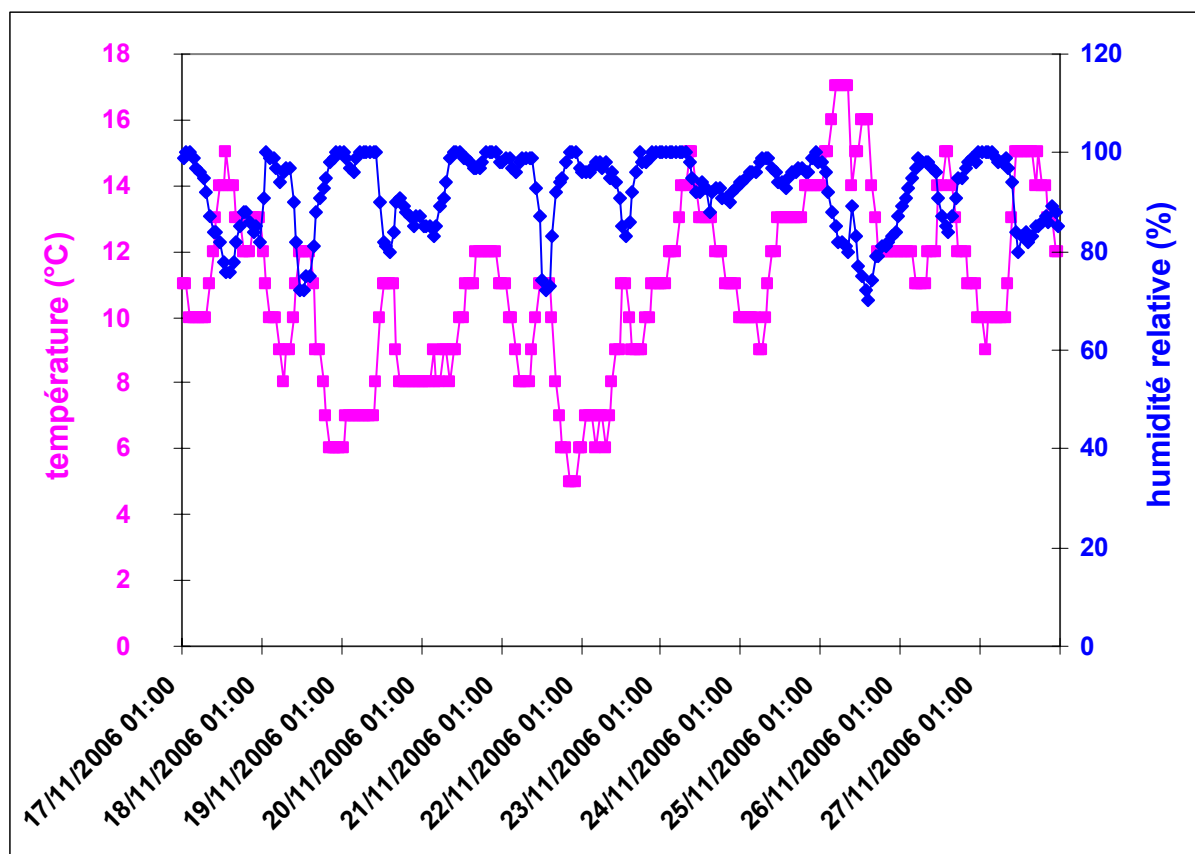
- Dans les conditions qualifiées de « normales » ( $5 \mu\text{m}^3$ ,  $20^\circ\text{C}$  et 50 % d'humidité), aucun problème lors de l'analyse des tubes échantillonnés n'a été rencontré et une faible dispersion des teneurs évaluées en BTEX avec les différents préleveurs a été obtenue,
- Dans les conditions qualifiées de « extrêmes basses » ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $10^\circ\text{C}$  et 20 % d'humidité), aucun problème lors de l'analyse des tubes échantillonnés n'a été rencontré et des résultats reproductibles ont été obtenus avec les différents préleveurs pour le benzène,
- Dans les conditions qualifiées de « extrêmes hautes » ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $30^\circ\text{C}$  et 80 % d'humidité), aucun résultat n'a pu être obtenu car la trop grande quantité d'eau échantillonnée a entraîné, lors de l'analyse, l'extinction de la flamme du détecteur.

---

<sup>9</sup> Rapport LCSQA « Mesure du benzène. 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14 662-1, Novembre 2007

Compte tenu de l'ensemble de ces observations, d'autres essais ont été conduits à l'École des Mines de Douai avec échantillonnage pendant 7 jours d'une atmosphère étalon dans différentes conditions de température et d'humidité stabilisées dans la chambre de génération de l'atmosphère mais variables d'un essai à l'autre. Il s'est avéré que dans les conditions stabilisées suivantes :  $T^{\circ}=30^{\circ}\text{C}$  et  $\text{RH}=80\%$ ,  $T^{\circ}=30^{\circ}\text{C}$  et  $\text{RH}=50\%$ ,  $T^{\circ}=20^{\circ}\text{C}$  et  $\text{RH}=80\%$ , il n'est pas possible de réaliser la quantification de la masse de benzène présente sur le tube car les méthodes d'analyse utilisées pour réaliser la quantification du benzène entraînaient l'extinction de la flamme du FID.

A l'opposé, les différents prélèvements actifs conduits en atmosphères réelles et présentant en moyenne des conditions de température et d'humidité plus favorables à l'échantillonnage de vapeur d'eau n'ont entraîné aucun problème d'extinction de la flamme du détecteur lors de l'analyse des tubes. La seule explication qui a pu être avancée pour expliquer ces deux résultats opposés est que lors d'un prélèvement d'air extérieur la température et le taux d'humidité varient au cours du temps (cf figure 2.1). A l'opposé, lors de l'échantillonnage d'une atmosphère étalon, les conditions de température et d'humidité sont fixées et stables ce qui pourrait favoriser l'accumulation d'eau.



**Figure 2.1 : Evolution temporelle typique de la température et de l'humidité de l'air ambiant sur un site de meure en France métropolitaine**

Par conséquent, il a été jugé impératif de vérifier que lors de l'échantillonnage d'air sur une durée de 7 jours en atmosphère réelle dans des conditions

météorologiques diverses, il pouvait être envisagé de réaliser l'analyse des tubes échantillonnés sans problème au niveau du détecteur tels que ceux rencontrés dans les conditions environnementales « extrêmes hautes » présentées précédemment. Pour se placer dans les conditions les plus défavorables en termes de température, il a donc été décidé de réaliser une campagne estivale de mesure du benzène sur une durée de 7 jours sur différents sites de mesure au cours de l'été 2007.

### 2.1.2 Déroulement de la campagne de mesure

L'objectif initial de cette campagne de mesure est donc de vérifier la faisabilité de l'analyse de tubes prélevés pendant une durée typique de 7 jours (sauf pour le préleveur NPL assurant l'échantillonnage alternatif sur deux tubes pour lequel la durée a été allongée à 14 jours) dans des conditions de terrain avec T° et RH importantes. Un second objectif qui peut être associé à cette campagne est d'étudier la gestion du débit d'échantillonnage dans les conditions réelles d'utilisation sur le terrain des préleveurs actifs dans les AASQA. Cependant, il apparaît particulièrement difficile de comparer les concentrations obtenues à l'aide du dispositif de prélèvement automatique et les autres moyens de surveillance utilisés dans les AASQA (analyseurs automatiques de BTEX, tubes Radiello) compte tenu du fait qu'aucun contrôle qualité en termes de moyens d'étalonnage n'a été mis en œuvre.

Compte tenu des dispositifs de prélèvement actifs disponibles, 8 sites ont pu être équipés au cours de l'été 2007 :

- **AIRAQ** : préleveur SYPAC TERA : prélèvements sur une durée 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 2 tubes en parallèle (100 L prélevés sur chaque tube),
- **AIRFOBEP** : préleveur SASS TERA : prélèvements sur une durée 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 1 tube (100 L prélevés sur le tube),
- **AIR LR** : préleveur NPL : prélèvements sur une durée de 14 jours sur 2 tubes en alternance avec un pas de 6 minutes sur chaque tube (100 L prélevés sur chaque tube),
- **ATMO PACA** : préleveur SYPAC TERA : prélèvements sur une durée 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 2 tubes en parallèle (100 L prélevés sur chaque tube),
- **AIRPARIF** : préleveur AIRPARIF : prélèvements sur une durée de 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 2 tubes en alternance (50 L prélevés sur chaque tube),
- **AIR PL** : préleveur UMEG : prélèvements sur une durée de 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 1 tube (100 L prélevés sur le tube),
- **ASPA : préleveur** UMEG : prélèvements sur une durée de 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 1 tube (100 L prélevés sur le tube),
- **ORAMIP** : SASS TERA : prélèvements sur une durée 7 jours à un débit de 10 mL/min sur 1 tube (100 L prélevés sur le tube).

L'ensemble des préleveurs qui ont été mis en place sur site sont équipés de Régulateur de Débit Massique (RDM).

Il est à noter que tous les tubes ont été conditionnés à l'EMD dans les mêmes conditions et que l'ensemble des analyses ont été réalisées avec les mêmes



conditions en plaçant les tubes échantillonnés dans le même sens de thermodésorption.

### 2.1.3 Conditions météorologiques au cours de la campagne

Le choix de la période de la campagne de mesure et dans une moindre mesure de la localisation des sites de mesure avait pour principal objectif de se placer dans des conditions météorologiques susceptibles de favoriser la présence d'une grande quantité de vapeur d'eau dans l'air échantillonné et ainsi de tester la faisabilité de l'analyse de tubes échantillonnés dans de telles conditions.

Le tableau 2.1 rassemble les conditions de température et humidité extrêmes observées au cours de la campagne de mesure sur chacun des sites équipés. Il a été établi en calculant les températures et humidités moyennes au cours de périodes successives de 7 jours au cours desquelles ont été réalisés les échantillonnages et en sélectionnant les températures et hygrométries maximales observées au cours de la campagne. Il est ainsi possible de constater que les températures maximales observées sur une durée de 7 jours sont de 25,2 et 26,4°C relevées respectivement sur les sites de AIR LR et ATMO PACA mais qu'au cours de cette période de 7 jours pour laquelle la température moyenne est maximale, le taux d'humidité moyen a été assez faible, respectivement 57 et 54%.

A l'opposé, les taux d'humidité maximum observés sur une durée de 7 jours sont de 82,7 et 84% relevés respectivement sur les sites de AIRPARIF et ASPA mais au cours de cette période de 7 jours pour laquelle le taux d'humidité moyen est maximum, la température moyenne a été assez faible, respectivement 15,8 et 17,7°C.

**Tableau 2.1 : températures et taux d'humidité moyens observés sur les différents sites de mesure lors de la campagne été 2007 d'échantillonnage actif du benzène**

Site	T° moy max (°C)	RH moyen (%)	T° moyenne (°C)	RH Max (%)
AIRAQ	21,3	68	16,6	75
AIRFOBEP	24,1	52,2	22,6	71,1
AIR LR	25,2	64	22,7	69
ATMO PACA	26,4	57,5	24,0	78
AIRPARIF	20,6	54,4	15,8	82,7
ASPA	20,3	76	17,7	84
ORAMIP	24,3	61,4	18,5	69,8

Il est possible de constater que les conditions extrêmes de température et d'humidité espérées au cours de cette campagne n'ont pas été atteintes.

### **2.1.4 Résultats des analyses des tubes échantillonnés**

Pour l'ensemble des sites et des périodes d'échantillonnage réalisées, au total, 64 tubes ont été échantillonnés et seul un a posé des problèmes lors de son analyse avec extinction de la flamme du détecteur. Il s'agit du tube échantillonné sur le site de AIR PL du 21 au 28/08/07. Il est important de constater que pendant cette période les températures et taux d'humidité moyens ont été moins extrêmes que sur les autres sites et donc des conditions qui ne conduisent pas à un échantillonnage d'une quantité particulièrement importante de vapeur d'eau.

Par conséquent, il apparaît qu'au cours de cette campagne de terrain peu de problèmes associés à l'échantillonnage de vapeur d'eau sur les tubes remplis de Carbopack X ont été rencontrés : moins de 2% des tubes.

Les résultats obtenus en termes de masses de benzène échantillonnées sur les tubes et donc de concentrations évaluées ont été communiqués aux AASQA qui avaient participées à la campagne ainsi qu'aux membres du GT « Surveillance du benzène » au cours d'une réunion de ce GT en octobre 2007. Cependant, aucun résultat chiffré, ni de comparaison avec une autre technique d'évaluation des concentrations en benzène n'est présenté ici compte tenu du fait qu'aucun contrôle qualité en termes de moyen d'étalonnage n'a été mis en œuvre. Cette comparaison entre les teneurs évaluées à l'aide d'échantillonnage actif pendant une durée de 7 jours et les résultats obtenus à l'aide d'analyseurs automatiques sera réalisée au travers des résultats obtenus lors de la campagne menée au cours de l'année 2008 et portant sur la mesure du benzène sur un site industriel par échantillonnage actif sur tubes remplis de Carbopack X, analyseurs automatiques et échantillonnage passif<sup>10</sup>.

## **2.2 Test de conservation des cartouches**

Il paraît important de tester la conservation des cartouches remplies de 500mg de Carbopack X afin d'évaluer la durée de stockage qu'il convient de ne pas dépasser soit après conditionnement des cartouches et avant échantillonnage (influence sur la qualité du blanc) soit après échantillonnage et avant analyse.

Lors de la réunion du GT « Surveillance du benzène », il a été jugé utile de tester sur des périodes de 15, 30 et 90 jours et à deux températures différentes : la température ambiante et 4°C.

### **2.2.1 Conservation des cartouches conditionnées avant échantillonnage**

Les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches conditionnées dans les mêmes conditions : chauffage pendant une durée minimale de 12h à 280°C sous balayage d'un débit d'air zéro (débit de balayage de l'ordre de 20mL/min). Sur ces 6 cartouches, 3 sont conservées à température ambiante et trois sont conservées à 4°C.

---

<sup>10</sup> Rapport LCSQA « Mesure du benzène 4/5 et 5/5 : Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par trois méthodes (analyseur automatique de BTEX, tube actif et tube passif) », Décembre 2008

Le tableau 2.2 rassemble l'ensemble des résultats obtenus lors des essais de conservation des cartouches conditionnées.

Il convient de comparer les masses quantifiées en benzène sur les cartouches après conservation aux résultats obtenus sur les cartouches analysées juste après le conditionnement. Ces résultats sont présentés dans le rapport LCSQA 2007<sup>11</sup>. Pour 6 blancs analysés, les résultats obtenus présentent une masse moyenne en benzène de  $1,33 \pm 0,39$  ng (comprise entre 0,74 et 1,81 ng). Il apparaît que les cartouches après conditionnement peuvent être conservées sans aucune contamination notable en benzène pendant des durées de 15 et 30 jours aussi bien à température ambiante qu'à une température de 4°C. Pour une durée de conservation de 90 jours, il apparaît pour 1 cartouche sur les trois qui ont été testées une contamination significative en benzène, que la conservation des cartouches soit réalisée à température ambiante ou à 4°C. Les masses alors quantifiées en benzène sont significativement supérieure à 2 ng (la norme 14 662-1 indique que la masse de benzène dans le blanc doit être inférieure ou égale à 2 ng). Par conséquent, il convient dans la mesure du possible de ne pas dépasser une durée de stockage des cartouches de 30 jours après leur conditionnement.

**Tableau 2.2 : résultats de la conservation à température ambiante et à 4°C des cartouches conditionnées remplies de 500mg de Carbopack X avant échantillonnage**

Durée de conservation (jours)	Masse de benzène sur la cartouche conditionnée (ng)	
	Conservation à température ambiante	Conservation à 4°C
15 jours	0,83	0,74
	1,24	2,30
	0,88	1,05
30 jours	1,24	0,91
	1,93	2,10
	1,61	1,44
90 jours	0,95	3,05
	2,60	1,01
	7,08	5,42

### 2.2.2 Conservation des cartouches conditionnées après échantillonnage

Les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches remplies de 500mg de Carbopack X, préalablement conditionnées dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment (§ 2.2.1), qui ont été dopés par voie gazeuse à l'aide d'un mélange issu d'une bouteille étalon à une teneur en benzène de plusieurs dizaines de ppb. Dans le cas de ce dopage par voie gazeuse, un volume de ce mélange gazeux contenant du benzène à une teneur connue est aspiré à travers la cartouche

<sup>11</sup> Rapport LCSQA « Mesure du benzène. 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14 662-1 », Novembre 2007

d'échantillonnage de manière comparable à ce qui est fait lors de l'échantillonnage. La masse de benzène échantillonnée sur les cartouches correspond à une concentration de  $5\mu\text{g}/\text{m}^3$  en benzène pour une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10mL/min. Ces cartouches ont ensuite été conservées, par série de 6 (+ un blanc de contrôle) à 4°C et à température ambiante et analysées au bout de différents temps de stockage de 15, 30 et 90 jours. 6 cartouches remplies de 500mg de Carbo-pack X, servant de série de référence dans le test de conservation après échantillonnage, sont dopées puis analysées le jour même. Le tableau 2.3 regroupe les résultats des essais de conservation pour les deux températures de stockage (à 4°C et à température ambiante).

Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différence significative entre les masses quantifiées à J+15, J+30 et J+90 jours, et ceci pour les deux modes de conservation (à 4°C et à température ambiante). Les cartouches remplies de 500mg de Carbo-pack X peuvent donc être conservées jusqu'à 90 jours après l'échantillonnage à température ambiante ou à 4°C sans qu'il y ait de modification notable de la masse de benzène échantillonnée.

**Tableau 2.3 : résultats de la conservation à température ambiante et à 4°C des cartouches conditionnées remplies de 500mg de Carbo-pack X après échantillonnage**

Durée de conservation (jours)	Masse de benzène sur les cartouches dopées (ng)	
	Conservation à température ambiante	Conservation à 4°C
0	501 ± 12	501 ± 12
15	501 ± 10 (-0,1%)*	504 ± 30 (+0,2%)*
30	513 ± 5 (+2,3%)*	503 ± 4 (+0,4%)*
90	499 ± 12 (-0,3%)*	518 ± 18 (+3,4%)*

\* le chiffre entre parenthèses correspond à l'écart relatif de la masse quantifiée par rapport à celle trouvée au jour du dopage

### 2.3 Volume de perçage de cartouches remplies de 500 mg de Carbo-pack X avec mise en place d'une membrane Nafion

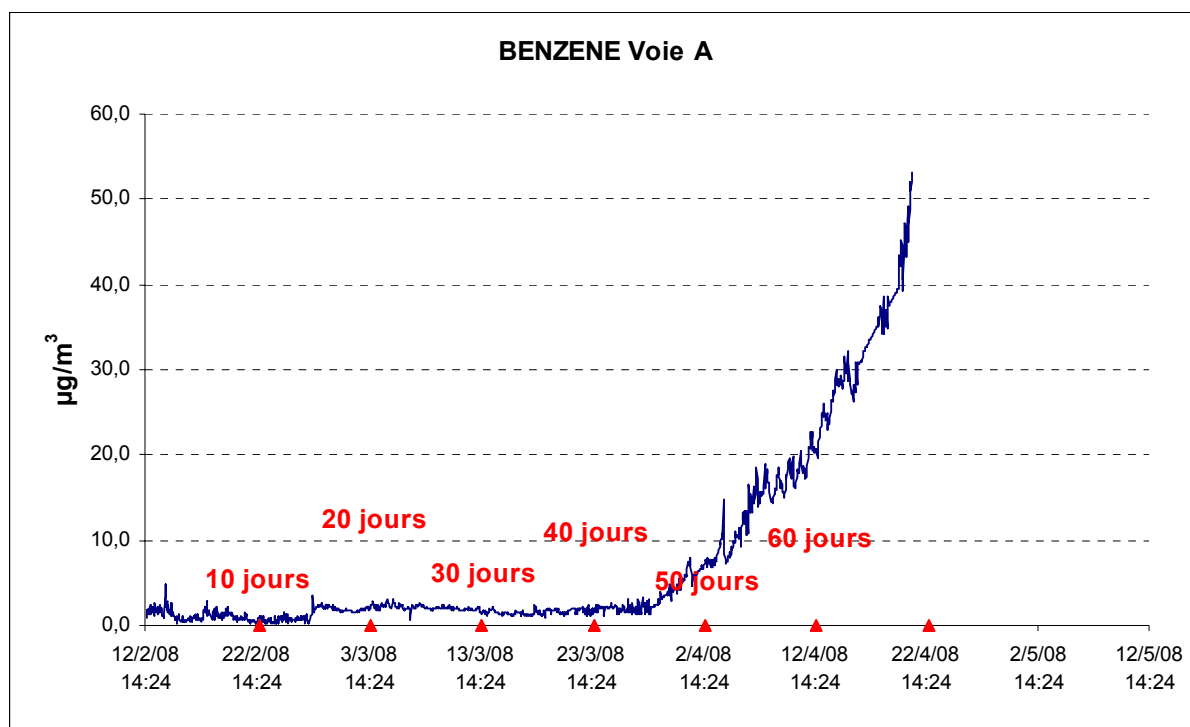
Des essais ont été conduits au cours de 2006 et 2007 avec pour objectif d'évaluer l'efficacité de prélèvement et par conséquent les volumes de claquage de différents tubes remplis d'une quantité variable de Carbo-pack X (adsorbant le mieux adapté à l'objectif visé). Ces essais ont conduit à préconiser l'utilisation de tubes remplis de 500 mg de Carbo-pack X. En effet, avec ce type de tubes le volume de claquage évalué par échantillonnage en continu à un débit de 10mL/min d'une atmosphère étalon à une concentration en benzène de  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ , une humidité relative de 80% et une température de 30°C (avec présence de toluène, éthylbenzène et xylènes) a mis en évidence un volume de claquage de 175L correspondant à une durée d'échantillonnage de 12 jours à un débit de 10mL/min. Par conséquent, ce résultat a permis de recommander l'utilisation de tubes remplis de 500mg de Carbo-pack X pour assurer la surveillance du benzène en adoptant une durée d'échantillonnage de 7 jours à un débit de 10mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 100L (inférieur à 70% du volume de claquage évalué, exigence de la norme 14 662-1).

Néanmoins, il apparaît intéressant d'estimer le volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif doté d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé préalablement à l'échantillonnage : ceci pourrait d'une part permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse de certains échantillons (extinction de la flamme du FID) et d'autre part d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours.

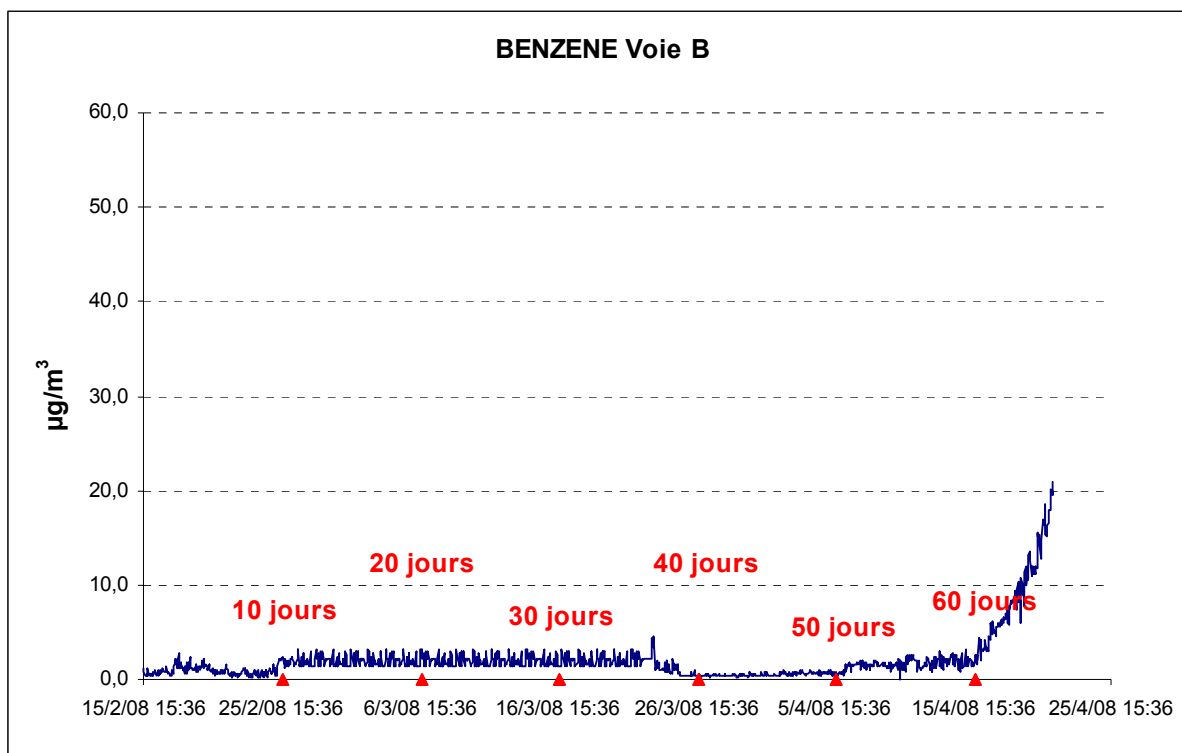
Le principe de l'évaluation du volume de claquage est donc tout à fait comparable à celui utilisé au cours des essais préalablement menés avec toujours un échantillonnage continu pendant la durée de l'essai d'une atmosphère étalon dans les conditions suivantes :

- Concentration en benzène :  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Humidité relative de l'air : 80%
- Température de l'air :  $30^\circ\text{C}$
- Présence dans le mélange gazeux étalon du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes

Ces essais ont été conduits à deux reprises afin d'évaluer la reproductibilité du résultat obtenu (cf figures 2.2 et 2.3)



**Figure 2.2 : Evaluation du volume de claquage à 10mL/min avec un tube rempli de 500mg de Carpack X avec mise en place d'une membrane Nafion (VoieA)**



**Figure 2.3 : Evaluation du volume de claquage à 10mL/min avec un tube rempli de 500mg de Carbopack X avec mise en place d'une membrane Nafion (VoieB)**

Les résultats obtenus présentent une cohérence médiocre entre les deux essais réalisés puisque des volumes de claquage de 700 et 900L correspondant respectivement à des durées d'échantillonnage de 48 et 62 jours à un débit de 10mL/min ont été obtenus. Néanmoins, malgré ce manque de répétabilité, il est important de noter qu'une augmentation significative du volume de claquage a été obtenue avec l'ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube. Ainsi, il est envisageable de pouvoir adopter une durée d'échantillonnage de 14 jours à un débit de 10mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 200L sur des tubes remplis de 500mg de Carbopack X pour assurer la surveillance du benzène (ce volume d'échantillonnage resterait largement inférieur à 70% du volume de claquage évalué).

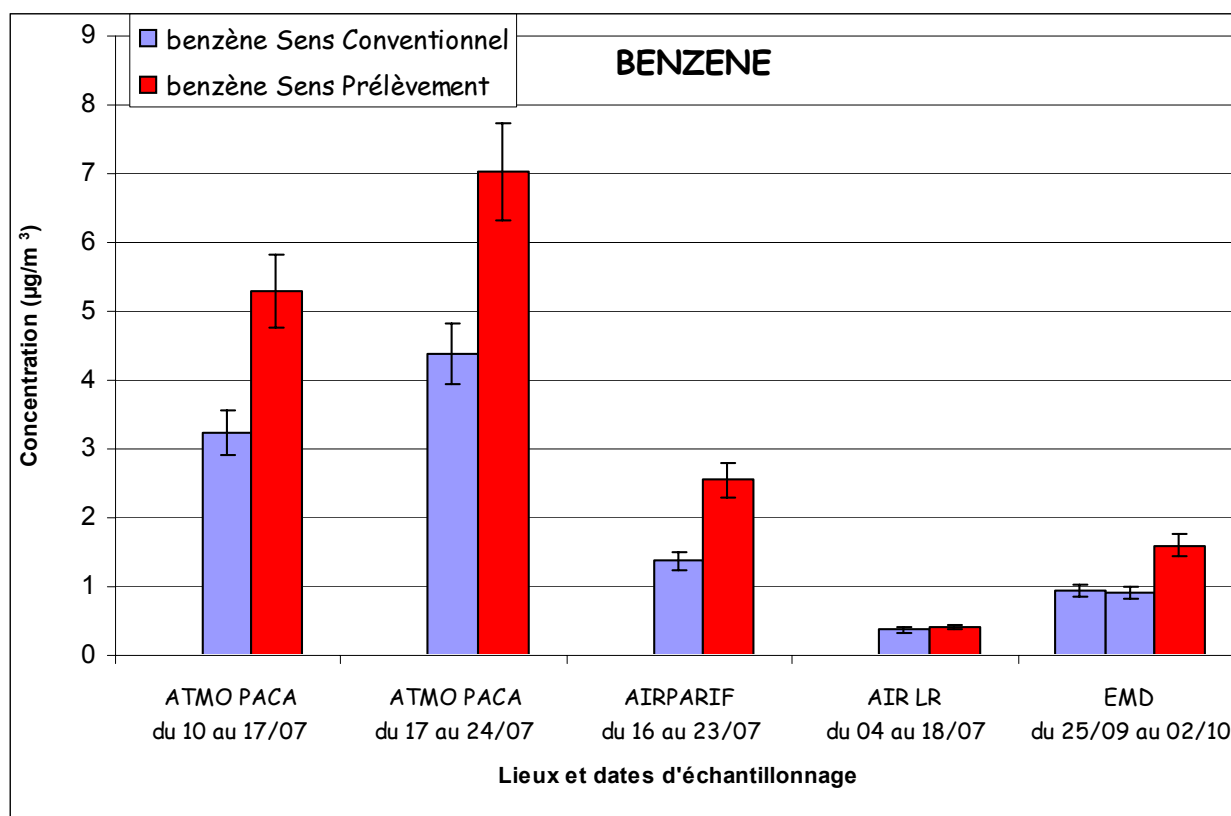
## 2.4 Etude de l'influence du sens de thermodésorption des cartouches

### 2.4.1 Contexte de l'étude

Lors de la campagne de terrain menée au cours de l'été 2007 (cf § 2.1), il a été observé à plusieurs reprises des résultats de mesure sensiblement différents selon que la désorption de la cartouche de prélèvement était réalisée dans le sens inverse de celui d'échantillonnage (qui est le sens « conventionnellement » utilisé pour réaliser la thermodésorption des cartouches) ou dans le sens de l'échantillonnage. La figure 2.4 présente les résultats obtenus lors d'analyses réalisées sur deux tubes échantillonnés en parallèle mais thermodésorbés dans deux sens différents sur plusieurs sites. Ainsi sur le site d'ATMO PACA, les concentrations évaluées lorsque la thermodésorption a lieu dans le sens d'échantillonnage ont été

63 et 61% plus importantes ( $3,24\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour  $5,29\mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $4,37\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour  $7,04\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) que lorsque la thermodésorption a lieu dans le sens « conventionnel ». Pour le site d'Aiparif, la différence a été chiffrée à 86% ( $1,37\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour  $2,55\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tandis que pour le site d'AIR LR la différence se limite à 11% ( $0,37\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour  $0,41\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A noter qu'un essai a été conduit sur le site de Douai avec un prélèvement parallèle de trois cartouches : deux cartouches ont été analysées dans le sens « conventionnel » et deux résultats cohérents ont été obtenus ( $0,95\mu\text{g}/\text{m}^3$  et  $0,91\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tandis que la dernière cartouche a été thermodésorbée dans le sens d'échantillonnage et une concentration en benzène plus importante de 73% a été évaluée ( $1,59\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Un point qu'il est particulièrement important de noter est que, lorsque les cartouches sont thermodésorbées dans le sens de l'échantillonnage, alors aucun pic associé au toluène, à l'éthylbenzène ou aux xylènes n'est observable rendant évidemment leur quantification impossible.



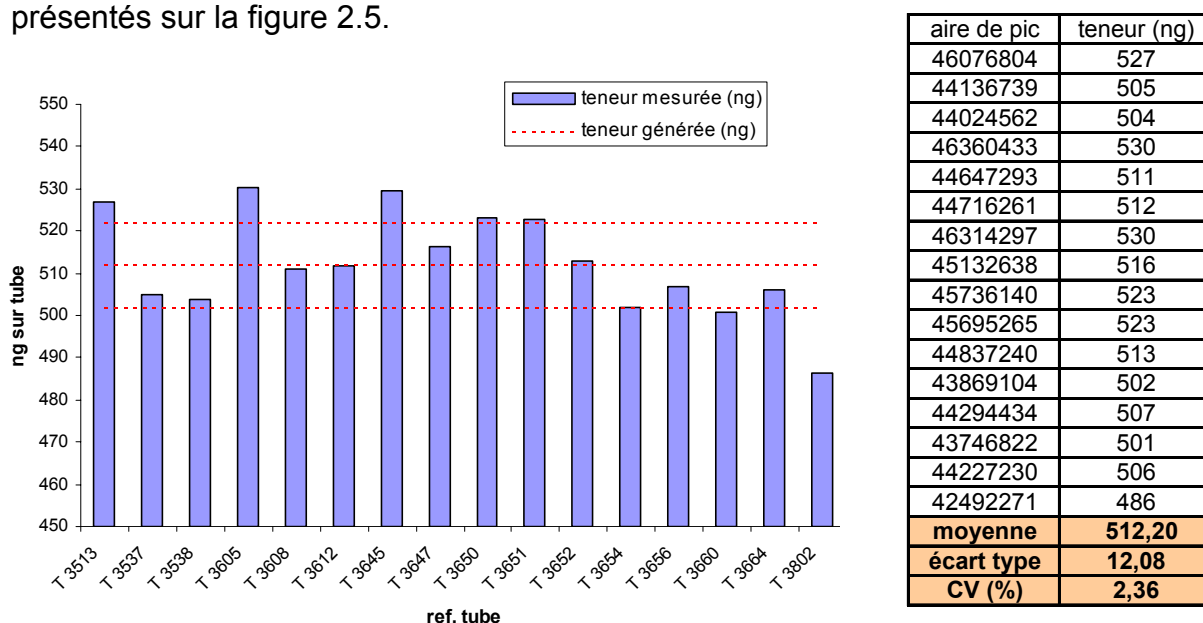
**Figure 2.4 : concentrations en benzène évaluées lors de l'échantillonnage en parallèle de deux tubes remplis de Carboxpack X et par thermodésorption de ces deux tubes dans deux sens différents**

Compte tenu de ces résultats il a été jugé important d'étudier l'influence du sens de thermodésorption des cartouches au travers d'essais en laboratoire. Ces essais viseront à évaluer en particulier la justesse de la teneur évaluée par échantillonnage en mode actif en particulier pour le benzène dans les conditions de thermodésorption retenues.

## 2.4.2 Résultats obtenus à l'aide de tubes dopés avec un mélange gazeux étalon par le NMI

Lors des travaux LCSQA 2007<sup>12</sup> portant sur l'analyse des tubes remplis de 500mg de Carbo-pack X et en particulier pour permettre de renseigner le paramètre de l'efficacité de désorption, 16 tubes remplis de 500 mg de Carbo-pack X ont été dopés en benzène par le National Measurement Institute (NMI), qui a établi un certificat. Celui-ci indique que les tubes sont chargés avec 512 ng de benzène et que l'incertitude associée  $U$  est de  $\pm 10$  ng.

16 tubes avaient été dopés car il avait été prévu de tester l'influence du sens de thermodésorption sur la masse de benzène quantifiée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 2.5.



**Figure 2.5 : Résultats pour le benzène de la désorption des tubes dopés par le NMI**

A noter que dans un premier temps les tubes désorbés dans le sens conventionnel de la désorption (8 tubes à droite sur la figure 2.5) et ceux désorbés dans le sens inverse (8 tubes à gauche sur la figure 2.5) ont été traités distinctivement. Les 8 tubes désorbés dans le sens inverse ont présenté une moyenne de 516,8 ng  $\pm$  10,8, les 8 tubes désorbés dans le sens conventionnel ont présentés une moyenne de 507,6 ng  $\pm$  12,1. Les écarts n'étant pas significativement différents, les résultats des 16 tubes ont été pris en compte.

Ce résultat obtenu à partir de tubes dopés par un laboratoire de référence à partir d'un mélange gazeux étalon nous avait alors permis de considérer que le sens de thermodésorption n'avait pas d'incidence sur la quantification du benzène. **Il est important de préciser que les tubes dopés par le NMI n'avaient pas été dopés en toluène, éthylbenzène et xylènes.**

<sup>12</sup> Rapport LCSQA « Mesure du benzène. 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14 662-1 », Novembre 2007



### 2.4.3 Résultats obtenus à l'aide de tubes dopés avec un mélange gazeux étalon utilisé à l'EMD

Afin d'évaluer si les résultats obtenus antérieurement avec les tubes dopés (uniquement en benzène) par le NMI pouvaient être reproduits avec une matrice étalon contenant également toluène, éthylbenzène, parat-méta-xylènes et orthoxyène, 17 tubes ont été dopés avec un mélange étalon certifié contenant les BTEX. Il peut ainsi être étudié qu'une éventuelle dégradation des composés aromatiques substitués (tels que toluène, éthylbenzène ou xylènes) sur la cartouche d'adsorbant n'induit pas une augmentation de la masse de benzène sur le tube.

Les résultats obtenus lors de l'analyse à l'EMD sont présentés à titre d'exemple pour le benzène, le toluène et l'ortho-xylène sur les figures 2.6 à 2.8. Les résultats chiffrés sont rassemblés pour l'ensemble des composés dans le tableau 2.4.

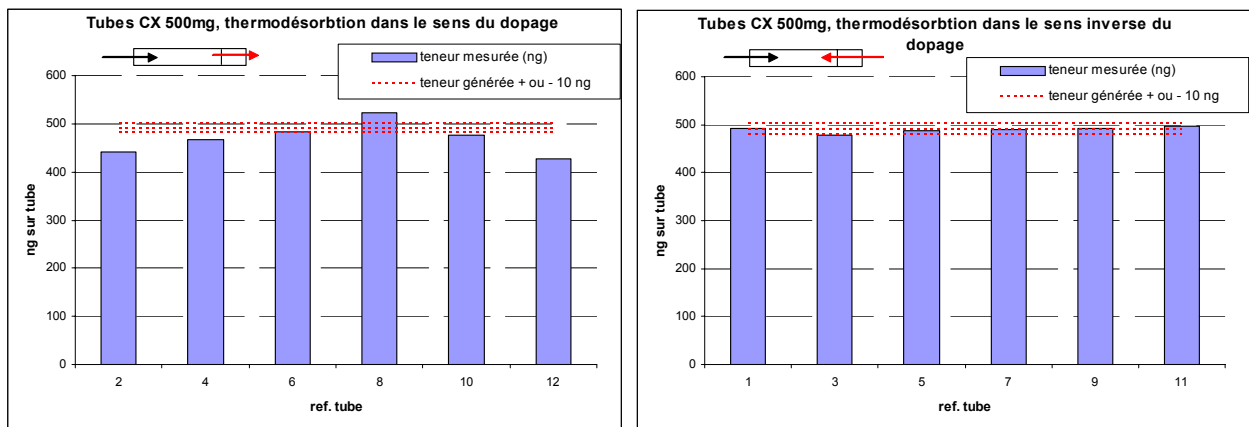


Figure 2.6 : Résultats pour le benzène de la désorption des tubes dopés à l'EMD

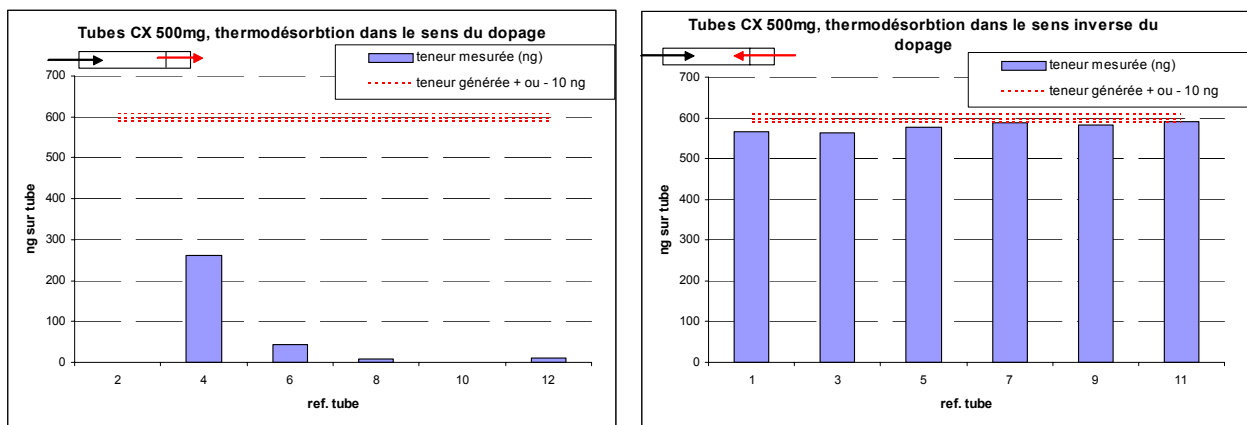
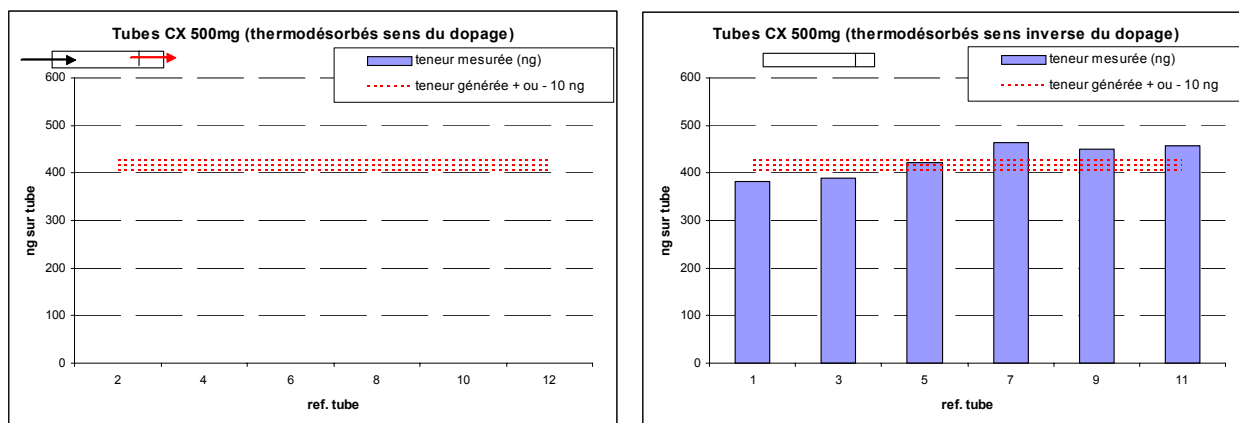


Figure 2.7 : Résultats pour le toluène de la désorption des tubes dopés à l'EMD



**Figure 2.8 : Résultats pour l'ortho-xylène de la désorption des tubes dopés à l'EMD**

**Tableau 2.4 : masses évaluées pour les BTEX lors de l'analyse de cartouches de Carpack X dopées à l'aide d'un mélange gazeux étalon et thermodésorbées dans deux sens différents**

Composé (masse dopée en ng)	Désorption dans le sens « conventionnel »		Désorption dans le sens d'échantillonnage	
	Moyenne des masses (ng)	Coefficient de variation (%)	Moyenne des masses (ng)	Coefficient de variation (%)
Benzène (490ng)	489	1,2	475	7,1
Toluène (597ng)	578	2,0	nd	nd
Ethylbenzène (416ng)	427	8,0	nd	nd
para+métaxylène (416ng)	423	11,9	nd	nd
Orthoxylène (416ng)	428	8,3	nd	nd

A partir de ces résultats, il apparaît nettement que pour la quantification du benzène présent dans des échantillons synthétiques, le sens de thermodésorption n'induit pas d'écarts significatifs entre les masses quantifiées mais par contre la désorption conduite dans le sens d'échantillonnage induit une plus grande dispersion des résultats. Pour ce qui est du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes, si la thermodésorption est réalisée dans le sens d'échantillonnage alors il n'est pas possible de quantifier ces composés car dans la plupart des cas aucun pic n'est observable. Ces résultats obtenus à partir du dopage avec une matrice synthétique sont cohérents avec ce qui a été observé sur le terrain pour ce qui concerne les TEX (cf § 2.4.1)

#### 2.4.4 Résultats obtenus à partir d'échantillonnage sur le terrain

Dans le cadre des travaux LCSQA 2008, une campagne sur le terrain a été menée avec pour objectif de comparer les performances de trois méthodes de mesure du benzène (analyseur on line, tube actif et tube passif) sur un site industriel présentant des niveaux de concentration élevés en benzène.

Lors de la campagne hivernale qui s'est déroulée du 23 octobre au 11 décembre, deux analyseurs automatiques ont été mis en parallèle ainsi que deux préleveurs UMEG (échantillonnage sur un seul tube) et deux préleveurs SYPAC (échantillonnage sur deux tubes en parallèle) permettant ainsi la comparaison des teneurs évaluées en benzène.

Lors de la dernière semaine de mesure, il a été jugé important d'évaluer l'importance du sens de thermodésorption pour la quantification du benzène et par conséquent un tube échantillonné à l'aide d'un préleveur UMEG et un tube échantillonné sur chacun des deux préleveurs SYPAC ont été thermodésorbés dans le sens d'échantillonnage.

Le tableau 2.5 rassemble les résultats obtenus lors des trois dernières semaines d'échantillonnage permettant ainsi de comparer les différents résultats obtenus. Les résultats obtenus pour les tubes thermodésorbés dans le sens d'échantillonnage sont repérés en rouge.

**Tableau 2.5 : Résultats de la campagne de mesure du benzène sur le terrain**

Dispositif d'échantillonnage	Teneur en benzène ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	Semaine 20/11 au 27/11	Semaine 27/11 au 04/12	Semaine 04/12 au 11/12
Analyseur automatique 1	4,35	6,90	4,59
Analyseur automatique 2	4,70	6,44	4,46
Préleveur UMEG 1	3,99	6,06	4,34
Préleveur UMEG 2	4,11	5,91	<b>5,93</b>
Préleveur SYPAC 1 voie A	3,94	5,74	4,13
Préleveur SYPAC 1 voie B	3,90	5,84	<b>4,35</b>
Préleveur SYPAC 2 voie A	3,95	5,76	4,12
Préleveur SYPAC 2 voie B	3,98	5,75	<b>3,78</b>

L'analyse des résultats obtenus les semaines du 20 au 27/11 et du 27/11 au 04/12 mettent en évidence une bonne répétabilité des mesures obtenues par échantillonnage actif quel que soit le préleveur puisque le coefficient de variation est respectivement de 2,0 et 2,1%. On peut néanmoins constater que les mesures des tubes actifs ont tendance à être inférieures à celles des analyseurs automatiques<sup>13</sup>.

Pour ce qui est de l'analyse des tubes menée en réalisant une thermodésorption dans le sens d'échantillonnage aucune tendance nette ne se

<sup>13</sup> Rapport LCSQA « Mesure du benzène. 3/3 : Comparaison des mesures de benzène réalisées sur un site industriel par trois méthodes (analyseur automatique de BTEX, tube actif et tube passif) », Décembre 2008

dégage. En effet, la moyenne de la teneur en benzène évaluée à partir des résultats obtenus sur les trois tubes thermodésorbés dans le sens « conventionnel » est de  $4,20\mu\text{g}/\text{m}^3$  et pour deux des tubes thermodésorbés dans le sens d'échantillonnage la teneur évaluée est supérieure ( $5,93$  et  $4,35\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) tandis que pour le dernier tube la teneur est inférieure ( $3,78\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Néanmoins il est important de constater que de manière générale, la teneur évaluée par les tubes actifs thermodésorbés dans le sens « conventionnel » est cohérente avec les teneurs évaluées à l'aide d'analyseurs automatiques.

Il est ainsi possible de considérer que la méthode d'échantillonnage actif avec thermodésorption dans le sens « conventionnel » (sens inverse de l'échantillonnage) est la seule permettant la quantification du benzène, du toluène de l'éthylbenzène et des xylènes et que dans ces conditions la teneur en benzène est cohérente avec celle obtenue à partir d'analyseurs automatiques.

### **3. Mise au point analytique menée sur la thermodésorption du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes adsorbés sur Carbopack X**

#### **3.1 Introduction**

Les essais menés en 2007 concernant la mesure du benzène par pompage actif sur le Carbopack X (CPX), thermodésorption et analyse par chromatographie, aussi bien en chambre d'exposition que sur le terrain, ont tous conclu à de bons résultats pour la mesure du benzène uniquement. En effet, dans le cas du Toluène, de l'Éthylbenzène et des Xylènes (TEX), une reproductibilité des résultats médiocre ainsi qu'une sous-estimation des concentrations mesurées par rapport à d'autres méthodes mises en œuvre dans le cas des essais de terrain (analyseur en continu) et par rapport à la concentration de consigne dans le cas des essais en chambre d'exposition, ont été observées. Une désorption incomplète de ces composés plus lourds que le benzène a alors été évoquée. C'est pourquoi une mise au point analytique semble nécessaire pour étudier ces composés de la même manière que le benzène.

Les différents paramètres pouvant influencer sur l'efficacité de désorption thermique d'un composé sont :

- 1- la température de désorption
- 2- le temps de désorption
- 3- le débit de désorption
- 4- le niveau de rapport de division ou « inlet split »

L'ensemble de ces paramètres a fait l'objet des tests menés en 2008 pour en évaluer l'influence sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption des TEX du Carbopack X.

#### **3.2 Description des essais et du mode de traitement des données**

Les conditions analytiques employées pour les études menées en 2007 étaient les suivantes :

- Température de désorption : 400 °C
- Durée de désorption : 15 minutes
- Débit de désorption : 35 mL min<sup>-1</sup>
- Température du piège froid : - 30 °C
- Inlet split : 0 ml min<sup>-1</sup>
- Température de désorption du piège : 325°C pendant 10 minutes
- Débit colonne : 2mL min<sup>-1</sup>
- Débit d'outlet split

Rappelons que ces conditions sont optimales pour l'analyse du benzène et ont permis d'établir les paramètres d'incertitude associés à l'analyse du benzène échantillonné sur des tubes remplis de Carbo-pack X rassemblés dans le rapport LCSQA 2007<sup>6</sup>.

Au cours de cette étude, différents paramètres susceptibles d'influer sur l'efficacité de désorption des TEX ont été testés :

1. la température de désorption
2. la durée de désorption
3. le débit de désorption
4. le niveau de rapport de division ou « inlet split » (pourcentage de variation du débit de désorption).

Le paramètre « niveau de rapport de split » ou « inlet split » appelle quelques précisions. Cet « inlet split » c'est-à-dire le flux de matière passant sur le tube de désorption, rejeté vers l'atmosphère et n'allant pas sur le piège froid, vient s'ajouter au débit de désorption même du tube. Ainsi, en appliquant un rapport de split, le débit de désorption réel du tube augmente. Le débit de désorption limite de 50 mL min<sup>-1</sup> conseillé par la norme NF EN 14662-3 peut ainsi être rapidement dépassé.

Pour chaque essai, cinq tubes Perkin Elmer remplis de 450 mg de Carbo-pack X sont dopés par une solution étalon avec 500 ng de benzène, 1500 de toluène, 250 d'éthylbenzène, 400 de m et p xylène, 250 de o-xylène. Ces quantités correspondent aux masses de BTEX prélevés pendant une semaine à 10mL min<sup>-1</sup> sur un tube CPX dans une atmosphère à 5 µg m<sup>-3</sup> de benzène. Les rapports entre chaque composé sont représentatifs des rapports communément rencontrés en air ambiant.

Les tests effectués sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 3.1 : Tests effectués pour l'optimisation des méthodes d'analyse des TEX adsorbés sur tubes à prélèvement actif CPX**

<i>Paramètres fixés</i>	<i>Paramètres testés</i>
<i>T 400°C, Débit à 35 mL.min<sup>-1</sup></i>	<i>15 / 20 / 25 min</i>
<i>T 400°C, Temps à 15 min</i>	<i>Débit à 35 / 50 mL.min<sup>-1</sup></i>
<i>T 400°C, Débit à 50 mL.min<sup>-1</sup></i>	<i>15 / 25 min</i>
<i>T 400°C, Débit à 50 mL.min<sup>-1</sup>, 15 min</i>	<i>Inlet split à 0 / 50%</i>
<i>Débit à 50 mL.min<sup>-1</sup>, temps à 15 min, Inlet split à 0</i>	<i>T°C 400 / 425 °C</i>
<i>T 425°C, Débit à 50 mL.min<sup>-1</sup>, temps à 15 min,</i>	<i>Inlet split à 0 / 50%</i>

Pour chaque couple de paramètres testés, par exemple 15 et 20 minutes de désorption, les aires de pic de benzène sont relevées menant ainsi à l'obtention de deux lots de 5 valeurs d'aires (le nombre de valeurs pouvant être inférieur en raison de problèmes analytiques lors de la désorption) pour lesquelles deux moyennes  $m_1$  et  $m_2$  et deux variances  $S^2_1$  et  $S^2_2$  sont calculées. Des tests statistiques sont alors effectués afin de comparer les **moyennes, donc l'efficacité de désorption et les variances, donc la reproductibilité.**

### Test de comparaison des variances

Les variances sont alors soumises au test **de Fisher-Snedecor** pour évaluer si leur différence est significative. Ce test est basé sur le principe suivant :

Méthode 1 :  $n_1$  mesure, écart-type  $S_1$

Méthode 2 :  $n_2$  mesure, écart-type  $S_2$

Après avoir classé les deux indices de telle sorte que  $S_1$  soit supérieur à  $S_2$ , le facteur  $F$  est déterminé comme suit :

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

$F$  ainsi calculé est comparé au coefficient de Fisher-Snedecor à  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  degrés de liberté au seuil de risque  $\alpha$  de 5 %.

Puisque les deux méthodes ont été classées par variance décroissante, un test unilatéral au seuil de risque  $\alpha$  est effectué

$$F \geq F(\gamma_1, \gamma_2, 1 - \alpha) \text{ avec } \alpha \text{ seuil de risque à } 5 \%$$

Si la condition est réalisée, les deux variances sont considérées comme significativement différentes c'est-à-dire que la méthode 2 peut être considérée comme plus fidèle que la méthode 1.

### Test de comparaison des moyennes

Le test à choisir pour comparer les moyennes  $m_1$  et  $m_2$  dépend du résultat du test sur les variances. Si ces dernières ont été estimées égales, il faut déterminer l'écart-type de la différence des moyennes en calculant

$$S_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}$$

Ainsi que

$$\frac{d}{S_d} \geq t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ avec } \gamma = n_1 + n_2 - 2$$

Avec

$$d = |m_1 - m_2|$$

Si la condition ci-dessus est remplie, la différence entre les moyennes est considérée comme significative,  $t$  étant le coefficient de Student pris pour  $\gamma$  degrés de liberté au seuil de risque bilatéral  $\alpha$  de 5 %.

Si les variances ont été jugées significativement différentes, il faut alors déterminer le degré de liberté en effectuant un test d'Aspin-Welsch.

L'écart-type sur la différence des moyennes se calcule alors comme suit :

$$S_d = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}$$

Et le nombre de degré de liberté est alors égal à :

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{n_1 - 1} \left[ \frac{S_1^2}{n_1} \right]^2 + \frac{1}{n_2 - 1} \left[ \frac{S_2^2}{n_2} \right]^2$$

La valeur entière de  $\gamma$  la plus proche est déterminée et le test précédent appliqué en prenant le facteur de Student correspondant à ce degré de liberté  $\gamma$ .

En ce qui concerne ce test il est important de noter que l'égalité entre deux moyennes est d'autant plus facile à prouver que le nombre de mesure est faible.

### 3.3 Résultats des tests sur l'influence des paramètres de thermodésorption

Les premiers tests ont été menés à 400°C, température minimale de désorption conseillée par la norme NF EN 14662-1<sup>14</sup> mais maximale de fonctionnement de la plupart des thermodésorbeurs utilisés par les membres du LCSQA et des AASQA. Dans la suite du rapport, les conditions de test sont présentées de la manière suivante :

Température de désorption (°C) / Débit (mL min<sup>-1</sup>) / (temps de désorption (min) / % split. Les paramètres testés, c'est-à-dire ceux que l'on fait varier, sont indiqués en gras.

Influence du temps de désorption : 400°C / 35 mL min<sup>-1</sup> / **15, 20 et 25 min** / 0 % split

Trois durées de désorption ont été testées, 15, 20 et 25 minutes. Les tests statistiques, présentés en annexe 2, ne mettent en valeur aucune amélioration significative de la reproductibilité (test sur les variances) et de l'efficacité de désorption (test sur les moyennes). Les tests suivants ont donc été menés avec une durée de désorption de 15 minutes.

<sup>14</sup> Norme NF EN 14662-1 : Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène. Partie 1 : échantillonnage par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une méthode chromatographique en phase gazeuse

Influence du débit de désorption : 400°C / 35, 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 % split

**Tableau 3.2 : Résultats des tests d'influence de variation du débit de désorption sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption.**

Composé	Méthode 1: 15 min 35 mL min <sup>-1</sup>		Méthode 2 15 min 50 mL min <sup>-1</sup>		Ecart type relatif (%)	Ecart moyennes % $\frac{m_1 - m_2}{(m_1 + m_2)/2}$
	Aire : M1	Ecart type relatif (%)	Aire : M2			
Benzène	228966	7.1	231544		0.2	0.5
Toluène	766537	11.0	826579		0.3	-5.5
Ethylbenzène	97431	25.3	117436		1.1	-14.5
m+p xylènes	425665	8.6	459790		1.3	-6.1
o xylène	110859	10.0	121314		1.1	-7.2

Une première comparaison des aires résultant de l'analyse du benzène par les méthodes 1 et 2 et des écart-types correspondant met en valeur une nette réduction des écart-types relatifs pour la méthode 2 et donc de la reproductibilité ainsi qu'une augmentation des moyennes des aires et donc de l'efficacité de désorption, toujours pour la méthode 2.

Pour valider cette observation, les tests statistiques présentés au paragraphe 3.2 ont été effectués. Ils sont présentés en annexe 3.

**Le test de Fisher-Snedecor au seuil de risque  $\alpha$  de 5 % permet de conclure que les deux variances sont significativement différentes et que par conséquent la méthode 2 est plus fidèle que la méthode 1.**

Le test de comparaison des moyennes quant à lui conclut que les deux moyennes ne sont pas significativement différentes. Cependant, encore une fois, il est important de noter que l'égalité entre deux moyennes est d'autant plus facile à prouver que le nombre de mesure est faible.

**Au vu du test de comparaison des variances, le débit a été fixé par la suite à 50 mL min<sup>-1</sup>.**

Influence du temps de désorption : 400°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15, 25 min / 0 % split

A nouveau, aucune influence de la durée de désorption n'a été observée (annexe 4). La durée de désorption est donc fixée à 15 minutes.

Influence du % de split : 400°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 – 50 % split

Les tests statistiques ne montrent aucune influence du pourcentage de split que ce soit sur la reproductibilité ou sur l'efficacité de désorption. Aucun split n'a donc été appliqué pour la suite des tests (annexe 5).



Influence de la température de désorption : 400 - 425°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 % split

A nouveau, les tests statistiques montrent que les différences entre les moyennes et les variances ne sont pas significatives (annexe 6). Une augmentation de la température de désorption ne semble donc pas influencer sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption.

Influence du % de split : 425°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 – 50 % split

Seule l'influence du split a été testée à 425°C. En effet, le débit a été optimisé et l'augmentation du temps de désorption n'a apporté aucune amélioration pour deux valeurs de débit différentes.

**Tableau 3.3 : Résultats des tests d'influence du % de split à 425 °C sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption.**

Composé	Méthode 1: 0 % split		Méthode 2 : 50 % split		Ecart moyennes % $\frac{m_1 - m_2}{(m_1 + m_2)/2}$
	Aire : M1	Ecart type relatif (%)	Aire : M2	Ecart type relatif (%)	
Benzène	28147	1.0	26894	2.7	1.1
Toluène	84500	1.6	83897	0.8	7.6
Ethylbenzène	18329	4.6	18484	0.8	18.6
m+p xylènes	23508	6.8	23517	0.7	7.7
o xylène	25211	9.6	26446	1.1	9.1

La comparaison des aires obtenues par les méthodes 1 et 2 et des écart-types correspondant met en valeur une réduction des écart-types relatifs pour la méthode 2 et donc de la reproductibilité ainsi qu'une augmentation des moyennes des aires et donc de l'efficacité de désorption, toujours pour la méthode 2.

Même si la méthode 2 semble affecter l'efficacité de désorption du benzène ; la différence entre les écart-types n'en reste pas moins non-significative.

Pour s'assurer de la validité de cette observation, les tests statistiques présentés au paragraphe 0 ont été effectués. Ils sont présentés en annexe (annexe 7).

**Le test de Fisher-Snedecor au seuil de risque  $\alpha$  de 5 % permet de conclure que les deux variances sont significativement différentes et que par conséquent la méthode 2 est plus fidèle que la méthode 1.**

Ainsi, la conjonction de la température et du pourcentage de split semble améliorer l'efficacité de désorption et la reproductibilité des résultats pour l'analyse des TEX.

Avant de valider les résultats de ce test par des travaux complémentaires prévus pour 2009 consistant entre autres à analyser des matériaux de référence préparés par le NPL (National Physical Laboratory), les conditions analytiques **choisies suite aux tests menés à 400 °C** sont les suivantes :

**Tableau 3.4 : Paramètres de thermodésorption choisis au terme des essais 2008**

Paramètre	Valeur choisi
Température	400 °C
Débit	50 mL min <sup>-1</sup>
Temps	15 min
Split	0 %

Ce sont ces conditions qui ont été choisies pour analyser le benzène et les TEX prélevés sur CPX pendant l'organisation des essais de l'intercomparaison organisée par le LCSQA en 2008<sup>15</sup>. Rappelons en effet que la plupart des laboratoires sont munis de thermodésorbeurs dont la température maximale de désorption plafonne à 400 °C.

### 3.4 Résultat d'une campagne en air ambiant

Les tableaux ci-dessous présentent les résultats de mesure des BTEX lors d'une campagne de mesure menée en 2007<sup>16</sup> sur la station trafic de la prote d'Auteuil (AIRPARIF) et ceux d'une campagne menée en 2008 au même endroit. Sont indiqués les écarts de mesure du prélèvement sur CPX en comparaison avec l'analyseur en continu ainsi que la dispersion des concentrations mesurées sur l'ensemble des préleveurs mis en œuvre.

**Tableau 3.5 : Comparaison des résultats d'analyse du benzène lors des campagnes de 2007 et 2008**

Campagne 2007			Campagne 2008		
Composé	Ecart / analyseur %	Dispersion %	Composé	Ecart / analyseur %	Dispersion %
Benzène	6	7.6	Benzène	10.2%	8.2
Toluène	23	15	Toluène	1.55%	8.8
Ethylbenzène	37	42.4	Ethylbenzène	-4.36%	9.8
m+p xylènes	56	43.7	m+p xylènes	-	8.3
O xylène	-	43.2	O xylène	-	9.5

En 2007, les conditions analytiques étaient celles présentées au paragraphe 3.2. En 2008, les conditions ont été celles présentées au Tableau 3.4.

<sup>15</sup> RAPPORT LCSQA « Surveillance du benzène, 2/5: Exercice d'intercomparaison pour l'analyse du benzène sur cartouches remplies de Carbopack X », novembre 2008.

<sup>16</sup> Rapport LCSQA « Mesure du benzène. 1/3 : Surveillance du benzène par la méthode d'échantillonnage actif : application de la norme 14 662-1 », Novembre 2007

La comparaison des deux résultats obtenus montre une nette diminution de la dispersion des résultats pour les TEX et une diminution de l'écart de mesure donnée par analyse de ces mêmes composés prélevés sur tube et par l'analyseur automatique de la station. Notons que les résultats du benzène semblent moins bons pour l'année 2008 comparativement à 2007.

L'écart de la mesure active avec l'analyseur en continu reste néanmoins acceptable et peu différent de l'écart observé en 2007.

### 3.5 Conclusions

Au cours de l'année 2008, des tests d'influence des différents paramètres de thermodésorption sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption des TEX ont été menés.

**Les résultats de ces premiers tests sont prometteurs** dans le sens où ils ont conclu, après traitement statistique des données, à une influence de certains paramètres, en particulier le débit de désorption et à **une amélioration de la désorption des TEX sans pour autant affecter l'efficacité de désorption du benzène**. De par la modification de ces paramètres, une amélioration des résultats de mesure des TEX, en comparaison avec une méthode de mesure en continue, sur le terrain a été observée.

Ces tests doivent être complétés avec des analyses de matériaux de référence dont le but est de déterminer l'efficacité de désorption des TEX ainsi que le recommande la norme NF EN 14662-3.

## 4. Les travaux du GT « Surveillance du benzène »

Au cours de l'année 2008, le GT « surveillance du benzène » a évolué sous la forme d'un comité de suivi ; par conséquent le CS « Benzène – HAP- Métaux lourds » a été constitué. Une réunion a eu lieu le 14 octobre 2008. Au cours de cette réunion, l'ensemble des travaux relatifs au benzène dans le cadre du LCSQA a été présenté (test de conservation des cartouches de Carbopack X, estimation du volume de perçage avec mise en place d'une membrane Nafion, influence du sens de thermodésorption des cartouches de Carbopack X, essai d'intercomparaison sur tubes remplis de Carbopack X, mise au point analytique pour la mesure des TEX sur Carbopack X, premiers résultats de la mesure du benzène sur un site industriel...). La feuille de route concernant le benzène a également été présentée.

### 4.1. Mise à jour du guide de recommandation concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant pour la conservation des cartouches de Carbopack X

Compte tenu des tests réalisés en 2008 concernant la conservation des cartouches conditionnées et dopées (cf§ 2.2) des précisions seront apportées dans le « guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant » sur ce point particulier

### 4.2 Préparation des tubes actifs Perkin Elmer remplis de Carbopack X pour le prélèvement actif du benzène

Concernant ce point particulier, une demande des AASQA a été formulée de manière à ce qu'elles puissent disposer d'un mode opératoire précis pour la préparation de tubes remplis de Carbo-pack X.

#### 4.2.1 Matériel nécessaire

La préparation de tubes Perkin-Elmer remplis de Carbo-pack X pour la mesure réglementaire du benzène, le matériel suivant est nécessaire :

**Tubes Perkin Elmer** : tube en acier de 115 mm de long, 6.3 mm de diamètre extérieur et 5 de diamètre intérieur, le tube Perkin Elmer présente un rétrécissement à 14.5 mm d'une de ses extrémités, compatible avec les thermodésorbeurs Perkin-Elmer. Les tubes sont munis de ressorts de maintien.

**Adsorbant** : L'adsorbant choisi est le Carbo-pack X 40/60 Mesch

**Matériel de remplissage du tube** : le remplissage du tube est facilité par l'emploi des outils décrits ci-dessous et dont certains sont présentés Figure 4.1.

- 1- Une baguette en inox de 100 mm de long et 4 mm de diamètre munie d'un manche possédant une fente de 1 mm sur une longueur de 10 mm (pour la pose et la dépose du ressort de maintien)
- 2- Un petit entonnoir en verre
- 3- Une mesure en inox
- 4- Des pinces Bruxelles fines
- 5- Un support
- 6- Des ressorts
- 7- Une paire de ciseaux
- 8- Laine de verre silanisée
- 9- Grilles si besoin

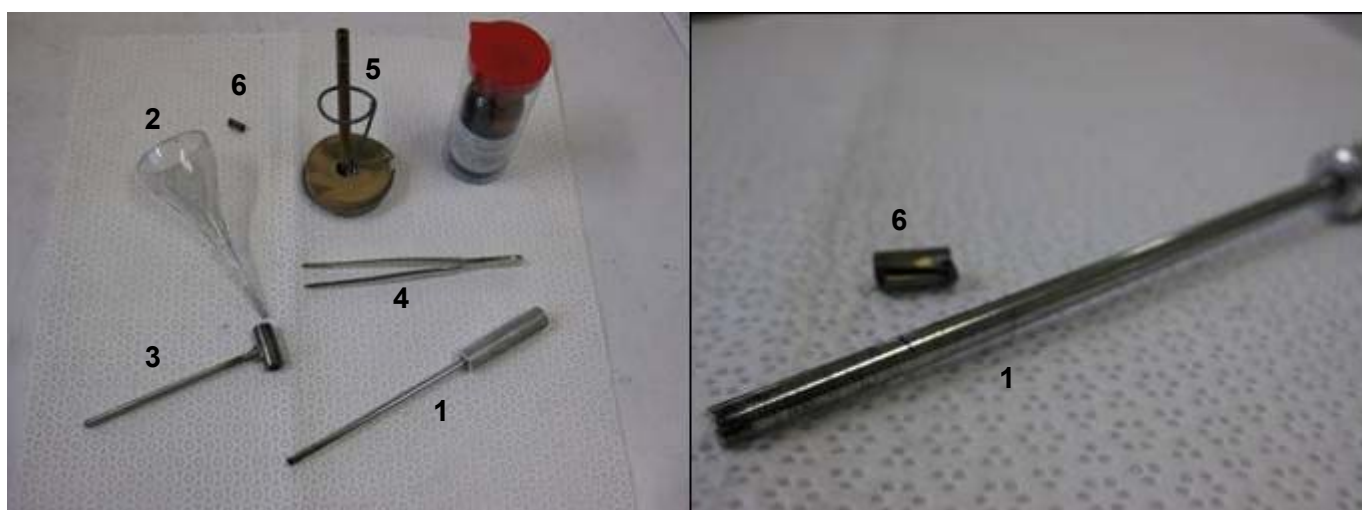


Figure 4.1 : Matériel nécessaire à la préparation des tubes Perkin-Elmer

### 4.2.2 Mode opératoire

Placer une grille au fond du tube (les grilles y sont déjà disposées dans le cas de tubes neufs).

Charger le tube en utilisant le petit entonnoir de verre et la mesure. Cette dernière, calibrée pour des masses de 200 mg d'adsorbant, assure la reproductibilité des masses d'adsorbant introduites dans les tubes et facilite la pesée sur balance de précision des quantités d'adsorbant.

Introduire une petite quantité de laine de verre à l'aide des pinces Bruxelles.

Bloquer le tout avec le ressort de maintien. Ce dernier doit être introduit à l'aide de l'outil approprié (outil 1 sur la Figure 4.1) en positionnant la baguette fendue sur la branche centrale du ressort, le comprimer en le faisant pénétrer dans le tube avec un mouvement circulaire et le faire avancer en le poussant délicatement jusqu'en butée, sans forcer. L'adsorbant ne doit pas être en effet pas être trop tassé et générer des pertes de charges trop importantes, empêchant ainsi le prélèvement.

C'est pourquoi, ces étapes de préparation, les pertes de charges du tube doivent être testées en branchant ce dernier à une pompe et en contrôlant le débit passant au travers du tube à l'aide d'un débitmètre. L'idéal est de tester le tube au débit avec lequel le prélèvement sera réalisé, en l'occurrence ici,  $10 \text{ mL min}^{-1}$ .

## 5. Conclusion

Une première action a consisté à réaliser une campagne de prélèvements du benzène sur 7 sites en France afin de vérifier que lors de l'échantillonnage d'air sur une durée de 7 jours en atmosphère réelle dans des conditions météorologiques diverses, il pouvait être envisagé de réaliser l'analyse des tubes échantillonnés sans problème au niveau du détecteur tels que ceux rencontrés dans les conditions environnementales « extrêmes hautes » (extinction de la flamme du détecteur). Pour se placer dans les conditions les plus défavorables en termes de température, il a donc été décidé de réaliser une campagne estivale de mesure du benzène sur une durée de 7 jours sur différents sites de mesure au cours de l'été 2007. Au total, 64 cartouches ont été échantillonnées et seule une cartouche a posé des problèmes lors de son analyse avec extinction de la flamme du détecteur. Par conséquent, il apparaît qu'au cours de cette campagne de terrain, peu de problèmes associés à l'échantillonnage de vapeur d'eau sur les tubes remplis de Carbopack X ont été rencontrés : moins de 2% des tubes.

La deuxième action a porté sur l'étude de la conservation des cartouches avant et après échantillonnage. Concernant la conservation des cartouches conditionnées avant échantillonnage, les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches conditionnées dans les mêmes conditions, 3 sont conservées à température ambiante et trois sont conservées à  $4^{\circ}\text{C}$  sur des périodes de 15, 30 et 90 jours. Compte tenu des résultats obtenus, il convient dans la mesure du possible de ne pas dépasser une durée de stockage des cartouches de 30 jours après leur conditionnement. Concernant la conservation des cartouches après échantillonnage, les tests ont été conduits sur des lots de 6 cartouches remplies de 500mg de Carbopack X, qui ont été dopés par voie gazeuse à l'aide d'un mélange issu d'une bouteille étalon à une teneur en benzène de plusieurs dizaines de ppb. Ces cartouches ont ensuite été conservées, par série de 6 (+ un blanc de contrôle) à  $4^{\circ}\text{C}$  et à température ambiante et analysées au bout de différents temps de stockage de

15, 30 et 90 jours. Les résultats obtenus mettent en évidence que les cartouches remplies de 500mg de Carbopack X peuvent être conservées jusqu'à 90 jours après l'échantillonnage à température ambiante ou à 4°C sans qu'il y ait de modification notable de la masse de benzène échantillonnée.

Une troisième action a consisté à évaluer le volume de perçage de cartouches remplies de 500 mg de Carbopack X avec mise en place d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé préalablement à l'échantillonnage : ceci pourrait d'une part permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse de certains échantillons (extinction de la flamme du FID) et d'autre part d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours. Les résultats obtenus ont mis en évidence une augmentation significative du volume de claquage avec l'ajout d'une membrane Nafion avant l'échantillonnage de l'air sur le tube. Ainsi, il est envisageable de pouvoir adopter une durée d'échantillonnage de 14 jours à un débit de 10mL/min correspondant à un volume d'échantillonnage de 200L sur des tubes remplis de 500mg de Carbopack X pour assurer la surveillance du benzène (ce volume d'échantillonnage resterait largement inférieur à 70% du volume de claquage évalué).

L'action suivante a consisté à étudier l'influence du sens de thermodésorption des cartouches à partir d'échantillonnage sur le terrain. A partir des résultats obtenus, il est possible de considérer que la méthode d'échantillonnage actif avec thermodésorption dans le sens « conventionnel » (sens inverse de l'échantillonnage) est la seule permettant la quantification du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes et que dans ces conditions la teneur en benzène est cohérente avec celle obtenue à partir d'analyseurs automatiques.

La dernière action a consisté à évaluer l'influence de différents paramètres de thermodésorption (température, durée et débit de désorption, rapport de division ou « inlet split ») pour en évaluer l'influence sur la reproductibilité et l'efficacité de désorption du toluène, de l'éthylbenzène et des xylènes (TEX) du carbopack X. Les résultats des premiers tests conduits sont prometteurs dans le sens où ils ont conclu, après traitement statistiques des données, à une influence de certains paramètres, en particulier le débit de désorption et à une amélioration de la désorption des TEX sans pour autant affecter l'efficacité de désorption du benzène. De par la modification de ces paramètres, une amélioration des résultats de mesure des TEX, en comparaison avec une méthode de mesure en continu, sur le terrain a été observée.

En dernier lieu, une mise à jour du guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant a été faite en complétant deux parties :

- la conservation des cartouches remplies de Carbopack X avant et après échantillonnage,
- la préparation des tubes actifs remplis de Carbopack X pour le prélèvement actif du benzène.

## **ANNEXES**





## **ANNEXE 1**

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

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

**Responsable de l'étude : EMD**

*en collaboration avec : INERIS et LNE*

#### **Objectifs**

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

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

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

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

- Participation en 2005 au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX
- Réalisation d'un programme complet d'évaluation (en chambre d'exposition et sur site) du tube Radiello (Code 145) pour la mesure des BTEX. Les résultats ont conduit à l'établissement d'équations pour le calcul des débits d'échantillonnage qui tiennent compte des effets des facteurs environnementaux, à l'estimation de l'ensemble des paramètres de la méthode relatif au calcul d'incertitude pour la mesure du benzène et à la comparaison des mesures avec celles d'un analyseur de COV Perkin Elmer placé en parallèle sur 3 sites urbains.
- Réalisation d'études d'intercomparaison en chambre d'exposition et sur site de différents systèmes de prélèvement par tubes, actifs et passifs (tubes passifs Perkin

Elmer avec Carbo-pack B, Tubes passifs Radiello avec carbograph 4, Tubes actifs (système NPL) avec carbopack X, Tubes actifs (système UMEG) avec carbopack X).

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

### **Travaux proposés pour 2008**

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

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

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

Les actions prévues en 2008 sont les suivantes:

- Réalisation d'une campagne de prélèvements sur 7 sites en France pour étudier la faisabilité de l'analyse des prélèvements réalisés dans différentes conditions météorologiques et examiner les problèmes que peut poser l'humidité lors de l'analyse d'échantillons réels (action EMD).
- Tests de conservation des cartouches après l'échantillonnage à deux températures (20°C et 4°C) sur trois durées de stockage 15, 30 et 90 jours (action EMD).
- Réalisation d'essais pour estimer le volume de perçage du dispositif d'échantillonnage actif doté d'une membrane Nafion. L'objectif est d'éliminer l'humidité contenue dans le volume d'air prélevé : ceci pourrait permettre de pallier les difficultés analytiques rencontrées lors de l'analyse d'échantillons réels (extinction de la flamme du FID, manque de répétabilité des résultats) et d'examiner la possibilité de rallongement de la durée de prélèvement de 7 à 14 jours (action EMD). Selon les résultats obtenus, il pourra être intéressant de compléter cet essai réalisé sous atmosphère contrôlée par un (ou plusieurs essais) sur le terrain avec un

préleveur commercial (préleveur NPL par exemple) permettant de prélever en alternance sur 2 tubes pendant une durée de 4 semaines par exemple (action INERIS)

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

## **2) Les travaux du GT "benzène"**

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

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

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

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

Les dispositifs de mesure suivants seront mis en place sur site : tube Radiello (code 145) avec la mise en parallèle de multiplets de tubes (n=6), tube Perkin Elmer avec la mise en place de multiplets de tubes (n=6), préleveur actif SYPAC TERA, préleveur actif UMEG et analyseur automatique. La campagne sera organisée par l'EMD avec le soutien logistique du

réseau ATMO LORRAINE Nord. L'ensemble des tubes actifs et Radiello seront analysés à l'EMD tandis que les tubes Perkin Elmer seront analysés à l'INERIS.

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

### Renseignements synthétiques

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

**Annexe 2 : Influence du temps de désorption (400°C / 35 mL min<sup>-1</sup> / 15, 20 et 25 min / 0 % split)**

						moyenne	ecart type	
Méthode 1						M1	S1	n1
15min-35mL/min	benzene	244055	211762	218363	241685	228966.25	16308.00	4
	toluene	846918	711812	677708	829711	766537.25	84335.59	
	ethylbenzene	120627	90111	66058	112931	97431.75	24604.55	
	m+p-xylene	471133	413356	384186	433987	425665.50	36554.13	
	o-xylene	124151	107935	97646	113706	110859.50	11074.23	
Méthode 2						M2	S2	n2
25min-35mL/min	benzene	243638	237024	236641	234434	237934.25	3970.12	4
	toluene	840123	68914	834636	829260	643233.25	382905.18	
	ethylbenzene	118523	68346	115944	118421	105308.50	24670.50	
	m+p-xylene	461983	381805	451313	465201	440075.50	39297.85	
	o-xylene	121044	91894	120000	122526	113866.00	14684.62	

**Comparaison de deux variances: Tests de Fischer-Snédecor**

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

F doit être comparée à la valeur de test f de Fischer Snedecor à v1 et v2 degré de liberté

	F	f = 29.46
benzene		
toluene	20.61	
ethylbenzene	1.01	
m+p-xylene	1.16	
o-xylene	1.76	

si  $F \geq F(\nu_1, \nu_2, 1 - \alpha)$  avec  $\alpha$

alors les deux variances sont significativement différentes

**Ce n'est pas le cas ici, les variances ne sont donc pas significativement différentes**

Comparaison de deux moyennes lorsque les écart-types sont égaux et calculé avec un petit nombre de mesures

$$d = m_1 - m_2$$

$$\frac{d}{S_d} \geq t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ avec } \gamma = n_1 + n_2 - 2$$

$$S_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)}$$

	d = abs (m1-m2)	$S_d$	d/ $S_d$	$t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right)$
benzene	8968.00	20071.53	0.45	3.707
toluene	123304.00	217538.12	0.57	
ethylbenzene	7876.75	32561.24	0.24	
m+p-xylene	14410.00	48891.58	0.29	
o-xylene	3006.50	15422.95	0.19	

La différence entre les deux moyennes n'est donc pas significative

**Annexe 3 : Influence du débit de désorption : 400°C / 35, 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 % split**

						moyenne	ecart type		
						M1	S1	n1	
15min-35mL/min	benzene	244055	211762	218363	241685	246797	232532	16218.82	5
	toluene	846918	711812	677708	829711	843221	781874	80687.35	
	ethylbenzene	120627	90111	66058	112931	118356	101617	23272.36	
	m+p-xylene	471133	413356	384186	433987	462044	432941	35592.59	
	o-xylene	124151	107935	97646	113706	121306	112949	10667.93	
						M2	S2	n2	
15min-50mL/min	benzene	230749	231983	231666	231779	230749	231385	591.7755	5
	toluene	824272	827864	829535	824645	824272	826118	2434.623	
	ethylbenzene	117585	118393	118185	115581	117585	117466	1113.31	
	m+p-xylene	460982	464151	463028	450999	460982	460028	5228.341	
	o-xylene	121387	122390	122036	119443	121387	121329	1139.001	

### Comparaison de deux variances: Tests de Fischer-Snedécor

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

F doit être comparé à la valeur de test f de Fischer Snedecor à v1 et v2 degré de liberté

$$F \quad f = 15.98$$

benzene	<b>751.1465102</b>
toluene	<b>1098.366591</b>
ethylbenzene	<b>436.9670525</b>
m+p-xylene	46.34377014
o-xylene	87.72279562

$$\text{si } F \geq F(\gamma_1, \gamma_2, 1 - \alpha) \text{ avec } \alpha$$

alors les deux variances sont significativement différentes

On peut considérer les deux variances comme significativement différentes

**La méthode 2 est plus fidèle que la méthode 1**



Comparaison de deux moyennes lorsque les écart-types sont différents et le nombre de mesures petit

Test d'Aspin-Welsch

$$S_d = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}} \quad \frac{1}{\gamma} = \frac{1}{n_1 - 1} \left[ \frac{\frac{S_1^2}{n_1}}{S_d^2} \right]^2 + \frac{1}{n_2 - 1} \left[ \frac{\frac{S_2^2}{n_2}}{S_d^2} \right]^2$$

	$S_1^2$	$S_2^2$	$S_d^2$	$\left[ \frac{\frac{S_1^2}{n_1}}{S_d^2} \right]^2$	$\left[ \frac{\frac{S_2^2}{n_2}}{S_d^2} \right]^2$	$\frac{1}{n_1 - 1} \left[ \frac{\frac{S_1^2}{n_1}}{S_d^2} \right]^2$	$\frac{1}{n_2 - 1} \left[ \frac{\frac{S_2^2}{n_2}}{S_d^2} \right]^2$	$\frac{1}{\gamma}$		
benzene	3.E+08	4.E+05	5.E+07	1.00	1.00	0.25	1.33E-03	1.77E-06	4.42E-07	2.49E-01
toluene	7.E+09	6.E+06	1.E+09	1.00	1.00	0.25	9.10E-04	8.27E-07	2.07E-07	2.50E-01
ethylbenzene	5.E+08	1.E+06	1.E+08	1.00	1.00	0.25	2.28E-03	5.21E-06	1.30E-06	2.49E-01
m+p-xylene	1.E+09	3.E+07	3.E+08	0.98	0.96	0.24	2.11E-02	4.46E-04	1.12E-04	2.40E-01
o-xylene	1.E+08	1.E+06	2.E+07	0.99	0.98	0.24	1.13E-02	1.27E-04	3.18E-05	2.44E-01

	d = (m1-m2)	$S_d$	$S_d * u_{1-\frac{\alpha}{2}}$	$\gamma$
benzene	1.15E+03	7.26E+03	1.96E+04	4
toluene	4.42E+04	3.61E+04	9.75E+04	4
ethylbenzene				4

ethylbenzene	1.58E+04	1.04E+04	2.81E+04	m+p-xylene	4
m+p-xylene	2.71E+04	1.61E+04	4.34E+04	o-xylene	4
o-xylene	8.38E+03	4.80E+03	1.30E+04		

Test bilatéral *Hypothèse  $H_0(m_1 = m_2)$  contre  $H_1(m_1 \neq m_2)$*

$t_{1-\frac{\alpha}{2}}$  coefficient de  
student/à degrés de liberté et 5%

**Compte tenu du faible nombre de mesures, les moyennes sont considérées comme non significativement différentes**

**Annexe 4 : Influence du temps de désorption : 400°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15, 25 min / 0 % split**

						moyenne	ecart type	
<b>Méthode 1</b>						<b>M1</b>	<b>S1</b>	
15min-50mL/min	benzene	230749	231983	231666	231779	230749	231385.2	591.7754642
	toluene	824272	827864	829535	824645	824272	826117.6	2434.623441
	ethylbenzene	117585	118393	118185	115581	117585	117465.8	1113.31002
	m+p-xylene	460982	464151	463028	450999	460982	460028.4	5228.341066
	o-xylene	121387	122390	122036	119443	121387	121328.6	1139.00101
<b>Méthode 2</b>						<b>M2</b>	<b>S2</b>	
25min-50mL/min	benzene	223784.00	238997.00	234282.00		232354.33	7787.539171	
	toluene	816522.00	844615.00	829035.00		830057.33	14074.37517	
	ethylbenzene	118560.00	121252.00	116842.00		118884.67	2222.854321	
	m+p-xylene	463637.00	475883.00	454248.00		464589.33	10848.89443	
	o-xylene	121683.00	126098.00	120640.00		122807	2897.40798	

### Comparaison de deux variances: Tests de Fischer-Snédecor

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

F doit être comparée à la valeur de test f de Fischer Snedecor à v1 et v2 degré de liberté

	F	f = 15.98
benzene	0.005774487	
toluene	0.029923015	
ethylbenzene	0.250847763	
m+p-xylene	0.232250606	
o-xylene	0.154535732	

$$F \geq F(\gamma_1, \gamma_2, 1 - \alpha) \text{ avec } \alpha$$

si

alors les deux variances sont significativement différentes

On peut considérer les deux variances comme significativement différentes

**La méthode 2 est plus fidèle que la méthode**

**1**

Comparaison de deux moyennes lorsque les écart-types sont égaux et le nombre de mesures petit

Test d'Aspin-Welsch

$$S_d = \sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}$$

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{1}{n_1 - 1} \left[ \frac{S_1^2}{S_d^2} \right]^2 + \frac{1}{n_2 - 1} \left[ \frac{S_2^2}{S_d^2} \right]^2$$

	$S_1^2$	$S_2^2$	$S_d^2$	$S_d$	$S_d * u_{1-\frac{\alpha}{2}}$	d = (m1-m2)
benzene	350198	60645766	14273248	3778	9067	969
toluene	5927391	198088036	48295129	6949	16679	3940
ethylbenzene	1239459	4941081	1586730	1260	3023	1419
m+p-xylene	27335550	117698510	37030428	6085	14605	4561
o-xylene	1297323	8394973	2412890	1553	3728	1478

Test bilatéral

Hypothèse  $H_0(m_1 = m_2)$  contre  $H_1(m_1 \neq m_2)$

$u_{1-\frac{\alpha}{2}}$

$\gamma$

coefficient de student  
à

degrés de liberté et  
5%

Compte tenu du faible nombre de mesures, les moyennes sont considérées comme non significativement différentes

**Annexe 5 : Influence du % de split : 400°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 – 50 % split**50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 400 °C

<b>Méthode 1</b>								<b>moyenne</b>	<b>ecart type</b>	
sans split								<b>M1</b>	<b>S1</b>	<b>n1</b>
	Benzène	26206.805	27684.506	27323.588	27453.295	27793.322	27292.3032	634.438002	5	
	toluène	81000.383	83730.445	82197.703	82905.805	83500.938	82667.0548	1104.67728		
	Ethylbenzène	17714.533	18206.381	16872.525	17365.166	18076.879	17647.0968	543.485429		
	m xylène	23505.029	23794.039	22555.021	22792.215	23617.627	23252.7862	545.135749		
	p xylène	24722.445	25363.98	23790.539	23774.918	25652.285	24660.8334	869.402934		
	o xylène	13634.448	14136.796	13878.222	13899.827	13989.309	13907.7204	183.536506		
<b>Méthode 2</b>								<b>M2</b>	<b>S2</b>	<b>n2</b>
avec split 50 %										5
	benzène	13598.242	13668.785	13962.901	13647.745	13548.846	13685.3038	161.975483		
	toluène	41957.695	42597.578	42623.637	42163.703	41333.945	42135.3116	530.729233		
	Ethylbenzène	9251.567	9381.466	9260.816	9120.932	8695.727	9142.1016	266.021397		
	m xylène	11731.614	11964.571	11714.073	11636.652	10803.962	11570.1744	445.482587		
	p xylène	13220.851	13521.225	13401.698	13141.044	12303.754	13117.7144	478.847693		
	o xylène	7318.313	7558.442	7444.658	7410.566	6838.271	7314.05	279.501819		

### Comparaison de deux variances: Tests de Fischer-Snédecor

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

F doit être comparé à la valeur de test f de Fischer Snedecor à v1 et v2 degré de liberté

	F	f = 5.05
benzene	15.34192349	
toluene	4.332362856	
ethylbenzene	4.173906069	
m+p-xylene	1.497434583	
o-xylene	3.296456921	

si  $F \geq F(\gamma_1, \gamma_2, 1 - \alpha)$  avec  $\alpha$

alors les deux variances sont significativement différentes

**On peut considérer que les deux variances ne sont pas significativement différentes**

Comparaison de deux moyennes lorsque les écart-types sont égaux et calculé avec un petit nombre de mesures

$$d = m_1 - m_2$$

$$S_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}\right)} \quad \frac{d}{S_d} \geq t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ avec } \gamma = n_1 + n_2 - 2$$

	d = abs (m1- m2)	$S_d$	$d/S_d$	$t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right)$
benzene	13606.9994	35060.6505	0.38809889	2.3
toluene	40531.7432	106250.76	0.3814725	
ethylbenzene	8504.9952	22693.3392	0.37477936	
m+p-xylene	11682.6118	29864.3783	0.39118885	
o-xylene	11543.119	31740.5988	0.36367049	

La différence entre les deux moyennes n'est donc pas significative



**Annexe 6 : Influence de la température de désorption : 400 - 425°C / 50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 0 % split**

50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / sans  
split

Méthode 1								moyenne	ecart type	
								M1	S1	n1
400	Benzène	26206.805	27684.506	27323.588	27453.295	27793.322	27292.3032	634.438002	5	
	toluène	81000.383	83730.445	82197.703	82905.805	83500.938	82667.0548	1104.67728		
	Ethylbenzène	17714.533	18206.381	16872.525	17365.166	18076.879	17647.0968	543.485429		
	m xylène	23505.029	23794.039	22555.021	22792.215	23617.627	23252.7862	545.135749		
	p xylène	24722.445	25363.98	23790.539	23774.918	25652.285	24660.8334	869.402934		
	o xylène	13634.448	14136.796	13878.222	13899.827	13989.309	13907.7204	183.536506		
Méthode 2								M2	S2	n2
425	benzène	28366.248	28317.633	28152.508	28232.588	27665.686	28146.9326	281.160138	5	
	toluène	85561.141	85071.688	84637.977	82178.086	85050.125	84499.8034	1338.45125		
	Ethylbenzène	18821.287	18556.307	18438.607	16862.324	18964.971	18328.6992	845.817032		
	m xylène	24273.508	24225.537	24018.879	20676.248	24346.924	23508.2192	1587.80287		
	p xylène	26699.951	26017.43	25805.396	20924.975	26606.24	25210.7984	2425.76358		
	o xylène	14500.414	14358.649	14124.653	11639.501	15193.466	13963.3366	1358.69213		

### Comparaison de deux variances: Tests de Fischer-Snedécor

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

F doit être comparée à la valeur de test f de Fischer Snedecor à  $v_1$  et  $v_2$  degré de liberté

	F	f = 5.05
benzene	5.091794654	
toluene	0.681186023	
ethylbenzene	0.412879155	
m+p-xylene	0.117873495	
o-xylene	0.128453298	

si  $F \geq F(\gamma_1, \gamma_2, 1 - \alpha)$  avec  $\alpha$   
alors les deux variances sont significativement différentes

**On peut considérer que les deux variances ne sont pas significativement différentes**

Comparaison de deux moyennes lorsque les écart-types sont égaux et calculé avec un petit nombre de mesures

$$d = m_1 - m_2$$

$$S_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}$$

$$\frac{d}{S_d} \cong t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ avec } \gamma = n_1 + n_2 - 2$$

	d = abs (m1- m2)	$S_d$	$d/S_d$	$t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right)$
benzene	854.6294	36745.6346	0.02325798	2.3
toluene	1832.7486	111185.388	0.01648372	
ethylbenzene	681.6024	23779.4088	0.02866356	
m+p-xylene	255.433	31235.1497	0.00817774	
o-xylene	549.965	33168.7744	0.01658081	

La différence entre les deux moyennes n'est donc pas significative

**Annexe 7**50 mL min<sup>-1</sup> / 15 min / 425 °C

							moyenne	ecart type	
<b>Méthode 1</b>							<b>M1</b>	<b>S1</b>	<b>n1</b>
sans split	Benzène	28366.248	28317.633	28152.508	28232.588	27665.686	28147	281	5
	toluène	85561.141	85071.688	84637.977	82178.086	85050.125	84500	1338	
	Ethylbenzène	18821.287	18556.307	18438.607	16862.324	18964.971	18329	846	
	m xylène	24273.508	24225.537	24018.879	20676.248	24346.924	23508	1588	
	p xylène	26699.951	26017.43	25805.396	20924.975	26606.24	25211	2426	
	o xylène	14500.414	14358.649	14124.653	11639.501	15193.466	13963	1359	
<b>Méthode 2</b>							<b>M2</b>	<b>S2</b>	<b>n2</b>
avec split 50 %	benzène	27126.626	26682.254	28032.876	26310.426	26317.208	26894	719	5
	toluène	84639.046	84074.454	84414.196	83112.054	83246.554	83897	687	
	Ethylbenzène	18582.736	18281.812	18629.814	18367.228	18558.034	18484	151	
	m xylène	23689.374	23332.022	23685.192	23488.354	23388.284	23517	166	
	p xylène	26177.25	26290.86	26744.688	26792.466	26224.882	26446	298	
	o xylène	14150.506	14245.348	14317.634	14156.47	14568.31	14288	171	

### Comparaison de deux variances: Tests de Fischer-Snedécor

$$F = \left(\frac{S_1}{S_2}\right)^2 \text{ avec } F \geq 1$$

F doit être comparée à la valeur de test f de Fischer Snedecor à  $v_1$  et  $v_2$  degré de liberté

	F	f = 5.05
benzene	0.152811904	
toluene	3.793773224	
ethylbenzene	31.44394524	
m+p-xylene	92.00658603	
o-xylene	66.40679829	

si  $F \geq F(\gamma_1, \gamma_2, 1 - \alpha)$  avec  $\alpha$   
alors les deux variances sont significativement différentes

**On peut considérer que les deux variances sont significativement différentes**

Comparaison de deux moyennes lorsque les écart-types sont égaux et calculé avec un petit nombre de mesures

$$d = m_1 - m_2$$

$$S_d = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} \left( \frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)}$$

$$\frac{d}{S_d} \geq t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right) \text{ avec } \gamma = n_1 + n_2 - 2$$

	$d = \text{abs}(m_1 - m_2)$	$S_d$	$d/S_d$	$t\left(\gamma, 1 - \frac{\alpha}{2}\right)$
benzene	1253.0546	37579.9925	0.03334366	2.3
toluene	602.5426	113278.846	0.00531911	
ethylbenzene	155.2256	24613.7571	0.00630646	
m+p-xylene	8.426	31540.842	0.00026715	
o-xylene	1235.2308	34011.9606	0.03631754	

La différence entre les deux moyennes n'est donc pas significative