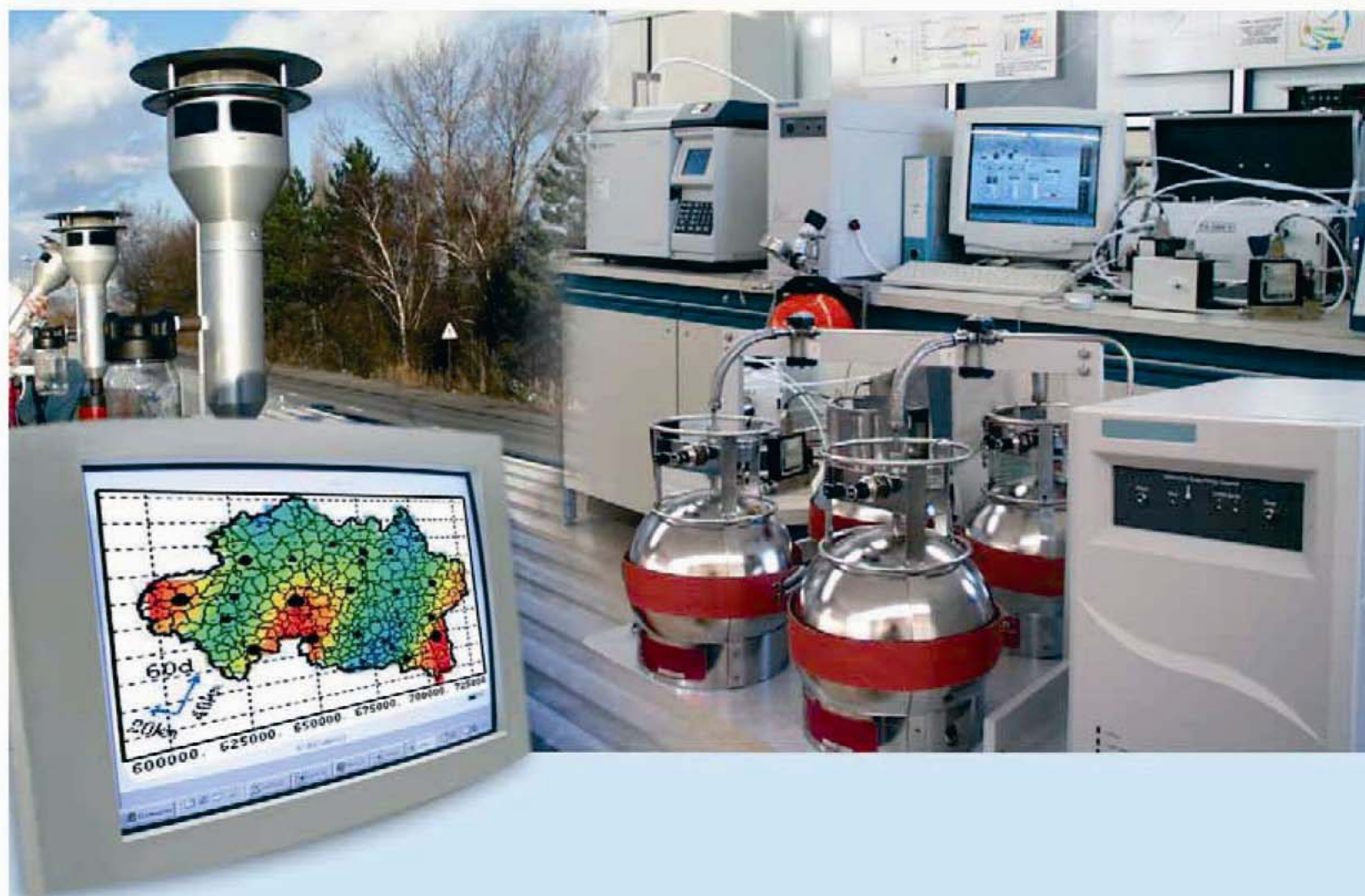




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance du benzène

Caroline BADOL, Nadine LOCOGE,
Eva LEOZ et Hervé PLAISANCE

Novembre 2006



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'Ecologie et du Développement Durable 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 BENZENE

Convention 000070

Caroline BADOL, Nadine LOCOGE, Hervé PLAISANCE et Jean-Claude GALLOO
avec la collaboration technique de
Thierry LEONARDIS, Isabelle FRONVAL et Laurence DEPELCHIN

Novembre 2006

Surveillance du Benzène

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Comparaison des prélèvements actifs et passifs pour la mesure du benzène dans l'air ambiant

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

Décembre 2006

Georges GINHOUX, Bruno BROUARD, Yoann FAGAULT,
Eva LEOZ- GARZIANDIA

Ce document comporte 97 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Georges GINHOUX	Eva LEOZ - GARZIANDIA	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	10
1. INTRODUCTION	13
2. ANIMATION DU GROUPE DE TRAVAIL « SURVEILLANCE DU BENZENE » ET ENQUETE CONCERNANT LA MESURE DU BENZENE EN FRANCE	16
2.1 Animation du GT Benzène	16
2.2 Guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant	20
2.2.1 Recommandations concernant la stratégie de surveillance du benzène	21
2.2.2 Recommandations concernant l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX	24
2.2.2.1 Choix de mélanges gazeux étalons adaptés à la gamme de mesure	24
2.2.2.2 Harmonisation des pratiques en termes de fréquence d'étalonnage	24
2.2.2.3 Harmonisation des pratiques en termes de vérification du zéro	24
2.2.2.4 Harmonisation des pratiques en termes de contrôle des analyseurs et de validation des données	25
2.2.3 Recommandations concernant l'utilisation du tube Radiello code 145	25
2.3 Orientations du GT Benzène pour l'année 2007	29
3. ECHANTILLONNAGE ACTIF DU BENZENE	31
3.1 Exigences de la norme 14662-1	31
3.1.1 Les exigences de la norme sur le prélèvement de l'échantillon	32
3.1.2 Les exigences de la norme sur l'analyse de l'échantillon	33
3.1.3 Les exigences de la norme en termes d'incertitude	33
3.2 Le prélèvement de l'échantillon	34
3.2.1 Le volume de claquage	35
3.2.1.1 Définition de la norme (annexe E)	35
3.2.1.2 Méthodes de détermination du volume de claquage	35
3.2.1.2.1 La méthode indirecte	35
3.2.1.2.2 - La méthode directe	36
3.2.2 Le dispositif expérimental	37
3.2.2.1 - Le système de prélèvement	37
3.2.2.2 L'outil analytique de détection du benzène	37
3.2.2.3 L'atmosphère étalon	37
3.2.2.4 - Schéma du dispositif expérimental	38
3.2.3 Résultats des essais	39

3.2.3.1	Choix de l'adsorbant	39
3.2.3.2	Conditionnement des tubes	39
3.2.3.3	Détermination du volume de claquage	39
3.2.3.4	Essais complémentaires	41
3.2.3.5	Conclusion	42
3.2.4	Définition de l'étape de prélèvement	42
3.2.4.1	Calcul du volume prélevé	43
3.2.4.2	Déroulement de l'étape de prélèvement	44
3.2.5	Satisfaction des exigences de la norme	44
3.2.5.1	L'adsorbant	44
3.2.5.2	Durée et volume de prélèvement	45
3.2.5.3	Débit de prélèvement	45
3.3	L'analyse de l'échantillon	48
3.3.1	Conditions initiales d'analyse des tubes de Carbowack X	48
3.3.2	Vérification de la non-contamination sur le préleveur	49
3.3.3	Stockage de l'échantillon	50
3.3.4	Désorption	51
3.3.5	Sélectivité	52
3.4	Détermination de l'incertitude	53
3.5	methodes de prelevement	54
3.5.2	Prélèvement actif	54
3.5.3	Prélèvement passif	55
3.5.3.1	Principe	55
3.5.3.2	Débites de prélèvement des tubes Perkin Elmer	55
3.5.3.3	Débites de prélèvements des tubes Radiello	56
3.6	Présentation des appareils	58
3.6.1	Le Controlled Flow Air Sampler (CFAS) du NPL	58
3.6.1.1	Caractéristiques	58
3.6.1.2	Avantages	59
3.6.1.3	Inconvénients	60
3.6.2	l'UMEG du LUBW	60
3.6.2.1	Caractéristiques	60
3.6.2.2	Avantages	61
3.6.2.2	Inconvénients	61
3.6.3	Le S.A.S.S. de TERA Environnement	62
3.6.3.1	Caractéristiques	62
3.6.3.2	Avantages	64
3.6.3.3	Inconvénients	64
3.6.4	Récapitulatif	65
3.7	Essais realises	67
3.7.1	Rappel des objectifs	67
3.7.2	Préparation des tubes	67

3.7.2.1	Tubes actifs	67
3.7.2.2	Tubes passifs	68
3.7.3	Déroulement des essais	70
3.7.4	Méthode analytique	72
3.7.5	Résultats des essais à 5 µg/m ³ en benzène	72
3.7.5.1	Fidélité des méthodes	72
3.7.5.2	Justesse des méthodes	76
3.7.6	Incertitude et dérive des débits des préleveurs	77
3.7.7	Résultats des essais à 25 µg / m ³ en benzène	78
3.7.8	Essais à Paris	80
4.	ECHANTILLONNAGE PASSIF DU BENZENE	81
4.1	Objectif	81
4.2	Matériels et méthodes	81
4.2.1	Méthodes de mesure du benzène à l'aide du tube Radiello	81
4.2.2	Description du dispositif expérimental pour les essais en chambre d'exposition	85
4.2.3	Choix des conditions extrêmes d'exposition pour les essais	87
4.3	Résultats et discussions	87
5.	FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR A LA MESURE DES BTEX	91
5.1	Organisation de la formation	91
5.1.1	Programme	91
6.	CONCLUSION	93
7.	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	95
8.	LISTE DES ANNEXES	99

RESUME

Ce rapport présente les activités menées par le LCSQA en 2006 sur la mesure du benzène, à savoir :

- les actions menées dans le cadre du groupe de travail sur « la surveillance du benzène » ;
- les résultats des différents essais conduits dans le cadre de l'échantillonnage actif du benzène ;
- les essais complémentaires menés en chambre d'exposition afin de compléter le programme d'évaluation du tube Radiello Code 145 pour la mesure du benzène ;
- les essais sur la détermination des débits d'échantillonnage sur 7 et 14 jours dans des conditions environnementales extrêmes afin de finaliser le calcul d'incertitude global de la mesure du benzène ainsi que les essais sur un nouvel adsorbant, le Carbopack X ;
- les actions de formation et de soutien technique pour le personnel des AASQA sur la mesure des BTEX.

- **GT « surveillance du benzène » :**

Il s'est poursuivi au cours de l'année 2006 et trois réunions se sont déroulées au cours de cette année. L'un des principaux objectifs de ce GT est de vérifier si les mesures de benzène réalisées en France répondent bien à la Directive Européenne 2000/69/CE et si elles respectent les exigences contenues dans les normes CEN 14662 -1 à -5.

La Commission Européenne ayant confirmé de manière univoque que seule la méthode active sera considérée comme méthode de référence pour la mesure du benzène le programme de travail du LCSQA concernant la mesure du benzène a été réorienté vers des travaux portant sur l'échantillonnage actif. En parallèle, un important travail a été engagé dans la rédaction d'un guide de recommandations portant à la fois sur la stratégie de surveillance du benzène dans l'air ambiant et sur des recommandations techniques portant dans un premier temps sur l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX et sur l'utilisation du tube Radiello code 145. Ce guide sera complété en 2007 comptes tenus des travaux encore en cours.

- **Echantillonnage actif du benzène et essais d'intercomparaisons**

En ce qui concerne l'échantillonnage actif du benzène et de nombreux essais ont été conduits permettant d'aboutir à un prélèvement à 10 mL/min sur un tube contenant 500 mg de Carbopack X. Dans ces conditions le volume de claquage est de plus de

10 jours, permettant ainsi une durée d'échantillonnage de 7 jours par tube. Les incertitudes sur la mesure du débit ainsi que la dérive du débit au cours de prélèvement satisfont les exigences de la norme 14662-1. Dans le but d'effectuer 2 prélèvements successifs (permettant d'atteindre des durées d'échantillonnage de 2 semaines), des tests de non-contamination des tubes sur le préleveur ont débuté.

Différents systèmes de prélèvements actifs (NPL, UMEG, TERA ainsi que celui élaboré par AirParif) ont aussi été testés dans différentes conditions environnementales (normales et extrêmes hautes). Des systèmes de prélèvements passifs (Radiello, Perkin Elmer Carbopack B et Perkin Elmer Carbopack X) ont été mis en parallèle lors des tests de façon à estimer l'écart par rapport aux méthodes actives et à renseigner sur la validité des mesures précédemment effectuées par ces méthodes passives.

Au vu des résultats obtenus, sur les essais aux conditions dites normales, il apparaît que les appareils de prélèvement actifs présents à ce jour sur le marché, sont adaptés pour le mesurage du benzène dans l'air ambiant sur des longues périodes de prélèvement (sept et quatorze jours).

Néanmoins des problèmes sont apparus, au niveau de l'analyse, en ce qui concerne les essais réalisés en chambre à forte humidité (80%). De nombreux essais ont été réalisés pour trouver une solution à ce problème. A ce jour, la totalité des possibilités n'a pas pu être explorée. Les résultats des essais feront l'objet d'une note qui sera présentée au prochain GT benzène du mois de mars 2007.

Quant aux tubes passifs, une tendance générale à sous-estimer les concentrations générées a été constatée. Bien que les écarts avec la valeur attendue soient supérieurs à ceux observés pour les méthodes actives, ils restent corrects et tout à fait acceptables pour leur utilisation en tant que méthode indicative.

- **Echantillonnage passif du benzène**

Concernant les travaux sur l'échantillonnage passif du benzène des essais en chambre d'exposition ont été réalisés dans des conditions environnementales « limites » pour tester les performances du tube Radiello utilisé dans trois configurations : muni d'une cartouche de Carbograph 4 (code 145) exposé sur 7 et 14 jours et muni d'une cartouche de Carbopack X (nouvel adsorbant) exposé sur 7 jours. Les résultats montrent une variation acceptable (au regard des exigences de la norme CEN 16664-4 (2005)) et du même ordre de grandeur des débits d'échantillonnage des deux types de tubes sur 7 jours d'exposition (décroissance d'environ 20% entre les conditions haute et basse). Pour le tube Radiello-Carbograph 4 exposé 14 jours, la diminution du débit est beaucoup plus marquée puisqu'elle atteint -60%. Ces essais d'évaluation préconisés dans la norme CEN

14662-4 (2005) ont permis de fournir les données nécessaires pour le calcul de l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage du benzène pour le tube Radiello.

- **Actions de formation**

En dernier lieu, la formation du personnel des réseaux de surveillance à l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX, l'appui technique ainsi que des actions plus ponctuelles comme la préparation de pièges de préconcentration, l'aide au diagnostic de pannes d'appareils et la préparation de canisters, se sont poursuivies en 2006.

1. INTRODUCTION

La directive 2000/69/CE de l'union Européenne sur le benzène dans l'air ambiant prévoit que le mesurage de la moyenne annuelle (avec une valeur limite de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ à atteindre en 2010) doit être effectuée par « aspiration de l'échantillon sur une cartouche adsorbante, suivie d'une détermination par chromatographie en phase gazeuse ».

Malgré cette préconisation, depuis 2003 cinq méthodes de référence différentes ont été normalisées pour le mesurage de la concentration en benzène dans l'air ambiant:

- le prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (NF EN 14662-1).
- le prélèvement par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (NF EN 14662-2).
- le prélèvement par pompage automatique avec analyse chromatographique en phase gazeuse sur site (NF EN 14662-3).
- le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse (NF EN 14662-4).
- le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse (NF EN 14662-5).

Les trois premières parties de la norme concernent bien des prélèvements par aspiration, ou prélèvements actifs, alors que les deux dernières concernent des prélèvements passifs, beaucoup plus simples d'utilisation et très utilisées par les AASQA en France..

De ce fait, les travaux du LCSQA ces dernières années s'étaient orientés sur des études visant à évaluer l'incertitude globale sur le mesurage du benzène à l'aide des techniques d'échantillonnage passif selon les normes CEN 14662 pour comparaison aux objectifs de qualité de la directive.

En 2006, les travaux pour le calcul des incertitudes des tubes Radiello (EMD) devaient être finalisés et ceux pour le calcul des incertitudes des tubes Perkin Elmer devaient être poursuivis (INERIS).

Différents essais en chambre d'exposition étaient donc prévus, sur les tubes passifs et actifs Perkin Elmer selon les normes CEN 14662-4 et CEN 14662-1.

Lors de ces essais, les tubes passifs Perkin Elmer, mais également les tubes actifs mis en œuvre dans les systèmes de prélèvement de l'UMEG et du NPL auraient du être validés. Ces essais auraient du permettre d'effectuer les calculs d'incertitude selon la norme.

Au cours de la réunion du 27 février 2006 du groupe environnement du Conseil de l'UE, il a été discuté du projet de directive « intégrée » visant à refondre la directive Cadre et les trois premières directives filles (dont celle concernant les valeurs limites pour le benzène et le CO dans l'air ambiant).

Dans l'annexe VI de ce projet de Directive sont indiquées les méthodes de référence pour la mesure du benzène et il est spécifié que « la méthode de référence pour la mesure du benzène est celle décrite dans la norme 14662 : 2005, parties 1, 2 et 3 » ; c'est-à-dire des méthodes mettant en œuvre des techniques d'échantillonnages actifs de l'air exclusivement.

Compte tenu de l'utilisation importante des tubes passifs en France, le MEDD est intervenu pour demander d'inclure les parties quatre et cinq dans le chapitre correspondant aux méthodes de références. La commission a rejeté la demande de la France, qui n'avait par ailleurs suscité aucune réaction de la part des autres pays, en confirmant que seules les méthodes actives seront considérées comme méthode de référence pour le mesurage du benzène dans l'air ambiant.

Désormais, les prélèvements effectués par tubes passifs pourront uniquement être effectués dans le cadre des mesures indicatives et il faudra restreindre son utilisation au domaine de concentrations inférieures à $3,5\mu\text{g} / \text{m}^3$ comme indiqué dans la directive.

Suite à ces discussions, et à la réunion du GT benzène du 17 mars 2006, le programme du LCSQA / INERIS / EMD pour 2006 a du être en partie revu et se décompose finalement en quatre axes :

- la première action a consisté à poursuivre l'animation du groupe de travail dédié à « la surveillance du benzène » et à rédiger **une première version encore provisoire du guide de recommandations** portant à la fois sur la stratégie de surveillance du benzène dans l'air ambiant et sur des recommandations techniques portant sur l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX et sur l'utilisation du tube passif Radiello code 145,
- la deuxième action a consisté à effectuer d'une part, une inter - comparaison, en chambre et sur le terrain, des différentes techniques de prélèvements actifs existantes à ce jour et utilisées dans les différents pays de la communauté européenne (INERIS), et d'autre part de calculer le volume de perçage pour l'adsorbant choisi et de commencer à renseigner les différents paramètres nécessaires pour le calcul d'incertitude (EMD). Les tubes passifs ayant largement été utilisés jusqu'à présent, pour le mesurage du benzène,

par les AASQA, et ayant fait l'objet de nombreuses études (Leoz – Garziandia *et al.*, 2005 ; Plaisance *et al.*, 2004 ; Zdanevitch *et al.* 2003), il a été décidé de les mettre, en parallèle des autres systèmes de prélèvements. Trois types de tubes passifs : Radiello (code 145) contenant du Carbograph 4, Perkin Elmer (PE) contenant du Carbopack B et PE contenant du Carbopack X, seront ainsi utilisés de façon à calculer l'écart des concentrations mesurées lors des prélèvements passifs par rapport aux systèmes de référence, ce qui permettra aux AASQA ayant utilisé ces méthodes de caler leurs dispositifs de mesurage.

- un troisième volet de cette action vise à compléter le programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure du benzène par de nouveaux essais en chambre d'exposition. Ces essais ont porté d'une part sur la détermination des débits d'échantillonnage sur 7 et 14 jours dans des conditions environnementales extrêmes (effets combinés de la température et du niveau de concentration) afin de finaliser le calcul d'incertitude global de la mesure du benzène et d'autre part sur un nouvel adsorbant, le carbopack X, ayant en théorie de meilleures propriétés que le Carbograph 4 pour l'échantillonnage du benzène.
- en dernier lieu, une action de formation auprès du personnel des réseaux de surveillance à l'utilisation des analyseurs BTEX au travers d'un stage réalisé à l'EMD.

2. ANIMATION DU GROUPE DE TRAVAIL « SURVEILLANCE DU BENZENE » ET ENQUETE CONCERNANT LA MESURE DU BENZENE EN FRANCE

2.1 ANIMATION DU GT BENZÈNE

Compte tenu des prescriptions et exigences de la directive « benzène et CO » 2000/69/CE du 16 novembre 2000 et suite à la parution des cinq normes CEN 14662 relatives aux méthodes standard concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant, il a paru important de faire le point sur les pratiques utilisées en France en matière de surveillance du benzène. Afin de réaliser ce travail en concertation avec l'ensemble des acteurs mis en jeu (AASQA, LCSQA, MEDD, ADEME) il a semblé pertinent de réaliser ce bilan en partie au sein d'un groupe de travail. Au cours de l'année 2005, l'EMD a été donc mandatée par le CPT (MEDD, ADEME, LCSQA et ADER-AASQA) pour animer un groupe de travail sur la mesure du benzène (GT « Surveillance du benzène »).

Les missions de ce GT sont multiples au vu des différents objectifs à atteindre :

- Réaliser un bilan concernant la mesure du benzène dans les AASQA
- Vérifier si les mesures réalisées en France répondent bien à la Directive Européenne
- Vérifier si les mesures réalisées en France suivent les prescriptions contenues dans les normes CEN
- Recenser les problèmes techniques rencontrés
- Contribuer à l'amélioration de la qualité des mesures
- Discuter sur une stratégie commune de mesure et d'analyse du benzène en France
- Animer la réflexion concernant la surveillance du benzène en France

Au cours de l'année 2005, un état des lieux concernant la mesure du benzène en France a été réalisé. Cet état des lieux a porté aussi bien sur le recensement du parc d'analyseurs aujourd'hui présents dans les AASQA que sur l'utilisation des tubes à diffusion passifs et sur les coûts associés à l'analyse de ces tubes. L'examen des données communiquées par les AASQA a permis de mettre en évidence que le nombre de sites sur lesquels des dépassements du seuil supérieur d'évaluation était relativement limité.

Le travail s'est poursuivi en 2006 au travers de trois réunions du GT. On trouvera, en annexe 1, la synthèse des comptes-rendus de chacune de ces réunions (CR complets disponibles sur le site Internet du LCSQA).

La première réunion, qui a eu lieu le 17/03/06, a essentiellement porté sur un des principaux points qui avaient été soulevés en 2005 : est-il possible de considérer l'échantillonnage passif des BTEX comme équivalent à la méthode de référence et ainsi d'assurer la surveillance du benzène quel que soit le niveau de concentration à l'aide de cette technique d'échantillonnage très largement utilisée en France ? Afin de répondre à cette question, lors d'une réunion de la Commission Européenne en février 2006, le MEDD est intervenu en indiquant que la norme relative à la mesure du benzène dans l'air ambiant comprend, outre les trois parties décrivant les méthodes actives d'échantillonnage de l'air, deux autres parties (14662-4 et 14662-5) décrivant des méthodes passives d'échantillonnage de l'air. Ainsi comme les parties 4 et 5 ont fait l'objet de normes n'est il pas possible d'envisager que les méthodes décrites dans ces deux parties soient considérées comme méthode de référence ? Volontairement le MEDD a choisi de prendre la parole en premier sur ce point de manière à éventuellement permettre à d'autres pays dans la même situation que la France de relayer cette demande. Or il s'est avéré que cette demande française n'a été relayée par aucun autre pays. La commission a ensuite clairement rejeté cette demande en indiquant qu'il avait été demandé au CEN de normaliser la mesure du benzène via la mise en œuvre de techniques actives et que le CEN est allé « outre » cette demande de la commission en rédigeant deux parties relatives à la mise en œuvre de l'échantillonnage passif. **La commission a indiqué que seule la méthode active sera considérée comme méthode de référence pour la mesure du benzène.**

Ainsi au vu de cette réponse, il est apparu deux options :

- s'engager dans la démonstration de l'équivalence entre la méthode passive (méthode candidate) et la méthode de référence,
- considérer que les mesures réalisées par tubes passifs ne sont pas une méthode de référence mais une méthode indicative et dans ce cas restreindre son utilisation au domaine de concentration $< 3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ comme indiquée dans la directive.

C'est la deuxième option que le GT a proposé de retenir ce qui a eu pour conséquence de modifier le programme de travail 2006 du LCSQA concernant la mesure du benzène en réorientant les travaux initialement prévus vers des études portant en grande partie sur l'échantillonnage actif (cf annexe 1 : document de référence de l'étude). Ainsi les travaux portant sur l'échantillonnage actif ont été menés conjointement par l'EMD et l'INERIS avec les missions suivantes

- ACTION EMD : l'EMD réalise les essais d'évaluation de l'échantillonnage actif (avec la mise en œuvre du préleveur TERA) selon la norme 14 662-1. Ces essais porteront sur les différents critères de performance à renseigner qui sont précisés dans la norme. Différents paramètres de la méthode seront évalués : volume de perçage sur une cartouche remplie de Carbopack X, efficacité de désorption, stabilité de l'échantillon, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité de l'étalonnage, répétabilité analytique....A noter que l'ensemble de ces paramètres sont uniquement liées à la nature de l'adsorbant : Carbopack X et à sa masse environ 400 mg et que par

conséquent ils sont valables de manière générale pour un échantillonnage actif sur un tube rempli de 400 mg de Carbopack X. Ainsi, l'ensemble des essais conduits permettra d'estimer les incertitudes-types associés à chacun de ces paramètres de la méthode. D'autres paramètres plus spécifiques du préleveur seront également renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage. A terme, l'ensemble des essais réalisés permettra de calculer l'incertitude de la mesure du benzène à l'aide de ce système de prélèvement. L'ensemble des essais conduits en 2006 sur ce sujet sont présentés dans la partie 3.

- Action INERIS : l'INERIS conduit des essais d'inter-comparaison qui permettront de compléter ce qui a été effectuée en 2005 sur les systèmes NPL et UMEG. En 2006, les essais porteront d'une part sur une étude d'inter-comparaison en chambre d'exposition. Ainsi, des campagnes seront réalisées avec plusieurs dispositifs, de prélèvement actifs par tube (systèmes NPL, UMEG, TERA et AIRPARIF), de prélèvements passifs (Radiello, Perkin Elmer Carbopack B et Perkin Elmer Carbopack X) et un analyseur en continu. Ces essais seront à la fois conduits dans les conditions standard ($5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène, 20°C , 50%RH) mais aussi dans des conditions plus extrêmes ($25\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène, 30°C , 80%RH). Ces essais effectués dans des conditions maîtrisées seront complétés par des essais sur site à réaliser entre 2006 et 2007.

Cette réunion a été complétée :

- par des réflexions portant sur la gestion de l'analyse des tubes,
- par des compléments au calcul d'incertitude de la concentration en benzène estimée à l'aide du tube Radiello apportés au travers d'essais complémentaires en chambre d'exposition sur une durée de 7 jours,
- par les résultats de l'exercice d'intercomparaison des mesures de BTEX à l'aide de tubes à diffusion
- par des réflexions concernant les analyseurs automatiques de BTEX,
- par des réflexions portant sur la stratégie de surveillance à mettre en place en fonction des niveaux de concentrations mesurés.

Le compte rendu définitif de cette réunion du 17/03/06 du GT « Surveillance du benzène » est disponible sur le site internet du LCSQA.

La deuxième réunion, qui a eu lieu le 23/06/06, a essentiellement porté les premiers résultats des essais conduits conjointement à l'EMD et à l'INERIS suite aux travaux LCSQA portant sur l'échantillonnage actif. Les travaux menés à l'EMD ont été consacrés à l'optimisation des paramètres de prélèvement, et notamment la détermination du volume de claquage. En effet, il s'est avéré que, contrairement à ce qui était décrit dans la littérature (Martin et al., 2003), les conditions de prélèvement, c'est-à-dire le type d'adsorbant, la masse et le débit, ne permettaient pas d'atteindre de volume de prélèvement d'une semaine ou plus. Il a donc été nécessaire de

conduire un premier travail d'optimisation des conditions de prélèvement. Les essais conduits à l'INERIS ont mis en œuvre au final quatre dispositifs d'échantillonnage actif (systèmes NPL, UMEG, TERA et AIRPARIF) et trois d'échantillonnage passif (Radiello, Perkin Elmer Carbopack B et Perkin Elmer Carbopack X), mais l'analyseur automatique n'a pas pu être inséré dans l'exercice d'intercomparaison du fait d'un prêt d'un appareil défectueux. Les caractéristiques techniques de l'ensemble des préleveurs ont été décrites.

Cette réunion a été complétée par :

- la présentation des essais complémentaires en chambre d'exposition sur les tubes Radiello (code 145) dans les conditions extrêmes pendant une durée de 7 à 14 jours avec une évaluation de l'incertitude associée,
- des réflexions portant sur la stratégie de surveillance à mettre en place en fonction des niveaux de concentrations mesurés (en particulier selon les exigences de la Directive « intégrée », encore au stade de projet),
- des premiers points en vue de préparer la note de recommandations portant sur le plan technique de l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX,
- des premiers points en vue de préparer la note de recommandations portant sur le plan technique de l'utilisation de l'échantillonnage passif et en particulier le tube Radiello Code 145,
- des premières réflexions concernant l'analyse des PSQA pour ce qui est en particulier de la surveillance du benzène.

Le compte rendu définitif de cette réunion du 23/06/06 du GT « Surveillance du benzène » est disponible sur le site internet du LCSQA.

La troisième réunion a eu lieu le 19/10/06. Elle a essentiellement porté sur les résultats des essais conduits conjointement à l'EMD et à l'INERIS sur l'échantillonnage actif du benzène. Les travaux menés à l'EMD ont porté sur la définition précise des conditions de prélèvement permettant d'obtenir des durées d'échantillonnage les plus longues possibles tout en respectant les exigences de la norme 14 662-1 (type d'adsorbant, masse d'adsorbant dans le tube, condition de conditionnement de l'adsorbant, débit d'échantillonnage). L'ensemble des essais conduits en 2006 sur ce sujet sont présentés dans la partie 3. Les résultats des essais conduits à l'INERIS, qui ont mis en œuvre quatre dispositifs d'échantillonnage actif (systèmes NPL, UMEG, TERA et AIRPARIF), et trois d'échantillonnages passifs (Radiello, Perkin Elmer Carbopack B et Perkin Elmer Carbopack X) ont permis de montrer de très bons résultats pour les essais conduits dans les conditions standard ($5\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène, 20°C , 50%RH). Cependant, pour les essais menés dans des conditions plus extrêmes ($25\mu\text{g}/\text{m}^3$ en benzène, 30°C , 80%RH), l'étape d'analyse des tubes actifs a posé d'importants problèmes techniques qui ne permettent pas d'avancer de résultats chiffrés.

Cette réunion a été complétée par :

- la présentation de la campagne de mesure du benzène à l'aide de tubes passifs menée à la Penne sur Huveaune (AIRMARAIX), site de proximité industrielle avec de fortes teneurs en benzène en particulier,
- la présentation de la campagne sur un site trafic de l'ASPA à l'aide de tubes passifs avec en particulier l'étude de la relation entre la température et la perte engendrée par une exposition sur une durée de 14 jours,
- un rappel sur différents résultats obtenus sur site et en chambre d'exposition à l'aide de tubes Radiello code 145 à l'EMD,
- un point concernant le calcul d'incertitude mené sur les tubes Radiello code 145 dans le cadre du GT « incertitudes » et les décisions prises au cours de la réunion de ce GT le 09/10/06,
- la présentation du guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant (voir § 2.2).

Le compte rendu définitif de cette réunion du 19/10/06 du GT « Surveillance du benzène » est disponible sur le site internet du LCSQA.

2.2 GUIDE DE RECOMMANDATIONS CONCERNANT LA MESURE DU BENZÈNE DANS L'AIR AMBIANT

Ce guide a pour objectif d'apporter des recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant et en particulier a pour objectif de définir quelles sont les techniques à recommander en fonction de la finalité établie de la mesure.

Il s'organisera en trois parties :

- La première portera sur la stratégie de mesure du benzène de manière à répondre aux exigences de la directive relative à la mesure du benzène dans l'air ambiant,
- La deuxième portera sur l'utilisation des analyseurs automatiques de BTEX
- La dernière portera sur l'utilisation des tubes à diffusion passive et en particulier sur les tubes Radiello code 145.

DES TRAVAUX sont actuellement en cours en particulier dans le domaine de l'échantillonnage actif du benzène sur site à l'aide de préleveurs automatiques puis analyse en différé au laboratoire mais également pour ce qui est de l'utilisation de tubes passifs à diffusion axiale (type Perkin Elmer)

Ces travaux permettront de compléter ce guide qui n'est pour l'instant que provisoire.

2.2.1 RECOMMANDATIONS CONCERNANT LA STRATÉGIE DE SURVEILLANCE DU BENZÈNE

La directive **96/62/CE** du 27 septembre 1996 concernant l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant est également appelée **Directive cadre**. Elle stipule notamment que la qualité de l'air doit être évaluée sur tout le territoire des Etats membres. Cette directive a pour objectif général de définir les principes de base d'une stratégie commune visant à :

- définir et fixer des objectifs concernant la qualité de l'air ambiant dans la Communauté, afin d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs pour la santé humaine et pour l'environnement dans son ensemble,
- évaluer, sur la base de méthodes et de critères communs, la qualité de l'air ambiant dans les Etats membres,
- disposer d'informations adéquates sur la qualité de l'air ambiant et à faire en sorte que le public en soit informé, entre autres par des seuils d'alerte,
- maintenir la qualité de l'air ambiant, lorsqu'elle est bonne, et l'améliorer dans les autres cas.

Suite à cette directive cadre, trois directives filles ont été élaborées, dont celle relative aux valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant : directive **2000/69/CE**. Cette directive (**deuxième directive "fille"**) vise à compléter les dispositions concernant les valeurs limites de la directive 96/62/CE avec des valeurs limites spécifiques pour deux substances polluantes individuelles (le benzène et le monoxyde de carbone). La valeur limite pour le benzène est établie à $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle à partir du 1er janvier 2010 et pour le monoxyde de carbone à $10 \text{mg}/\text{m}^3$ en moyenne sur 8 heures à partir du 1er janvier 2005.

Actuellement, il existe un projet de **Directive « intégrée »** visant à refondre la directive cadre et les trois premières directives filles (dont celle relative au benzène et au monoxyde de carbone).

Cette partie du guide de recommandations présente donc la stratégie de mesure du benzène, à adapter aux teneurs mesurées selon les exigences de la Directive « intégrée » (encore au stade de projet). Il s'agit de clarifier les moyens de surveillance du benzène afin d'être en adéquation avec les exigences de cette directive.

Dans le cadre de mesures réalisées sous un aspect réglementaire (en réponse aux directives), selon les niveaux de concentrations évalués en benzène sur la ZAS, la stratégie de surveillance sera adaptée :

❶ Pour des concentrations en benzène supérieures au seuil supérieur d'évaluation soit $3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle sur la ZAS → le critère

d'évaluation des teneurs est la mesure fixe effectuée par une méthode de référence (analyseurs automatiques ou tubes pompés). Les objectifs de qualité sont :

- Incertitude < 25 %
- Saisie minimale des données : 90 %
- Période minimale d'observation annuelle : 35% en sites urbains et 90 % en sites industriels.

Le nombre de points de mesure est à adapter à l'importance de la ZAS. Pour ce qui est du dispositif réglementaire minimal de surveillance, il s'agit ici de se référer à la définition des ZAS qui ont été établies par les AASQA, communiquées à la Commission Européenne et reprises dans les PSQA de manière à pouvoir dimensionner le dispositif. Ce nombre de points de mesure est spécifié en annexe V de la directive 2000/69/CE:

- si la surveillance est réalisée uniquement à l'aide de mesures fixes : le nombre de points de mesure ne doit pas être inférieur au nombre de points minimal spécifié dans l'annexe V. Exemple : pour une zone de surveillance de 800 000 hab. : 3 points de mesure
- MAIS si les mesures fixes sont complétées par des informations provenant de modélisations et/ou de mesures indicatives (avec des objectifs de qualité précisés dans le § ci-dessous), le nombre de points peut être réduit. Cette diminution est d'au maximum 50% dans la ZAS considérée.
- ATTENTION : au ratio station urbaine de fond/station trafic : pas plus d'un facteur 2 dans le projet de directive intégrée
- ATTENTION à l'évaluation préliminaire des niveaux de concentration : où doit-elle se faire ? Cette évaluation des niveaux de concentration doit se faire à la fois sur au moins 1 site urbain de fond et au moins 1 site trafic. Il est à noter que l'ensemble des mesures (à condition qu'elles soient représentatives de la zone d'étude) sont à prendre en compte et non pas seulement les mesures issues de stations fixes. En effet, les résultats des mesures (tubes actifs/pompés, tubes passifs ou analyseurs automatiques) issues de campagnes peuvent tout à fait constituer un moyen de réaliser l'évaluation préliminaire des concentrations sur la zone d'étude concernée. Pour une ZAS non aggro, les mesures réalisées près d'axes de circulation ne seront pas pris en compte pour la qualification du niveau de pollution dans la ZAS considérée

❷ **Pour des concentrations en benzène comprises entre les seuils supérieurs et inférieurs d'évaluation soit $2 \mu\text{g}/\text{m}^3 < [\text{benzène}]_{\text{annuelle}} < 3,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ → le critère d'évaluation des teneurs est une combinaison de mesures fixes effectuées par une méthode de référence (analyseurs automatiques ou tubes pompés) et d'une technique de modélisation et/ou de mesures indicatives. Les objectifs de qualité sont :**

- Pour la mesure fixe les mêmes que précédemment
- Pour la modélisation : incertitude < 50%

- Pour les mesures indicatives : incertitude < 30%, saisie minimale des données : 90 % et période minimale d'observation annuelle : 14%

Le nombre de points de mesure est à adapter à l'importance de la ZAS et ce nombre de points de mesure est spécifié en annexe V de la directive :

- Exemple : pour une zone de surveillance de 800 000 hab. : 1 point de mesure
- Dans la mesure du possible 1 station urbaine de fond et 1 station trafic MAIS ATTENTION ceci ne doit pas augmenter le nombre de points de mesure. Ne sont donc concernées par cette recommandation que les zones ou agglomérations dont le nombre d'habitants est supérieur à 1 000 000 habitants car dans ce cas l'annexe V donne un nombre minimum de point de mesure de 2 (entre 1 et 2 millions d'habitants) et dans ce cas il conviendrait de choisir 1 station urbaine de fond et une station trafic.
- ATTENTION, cependant sur ce dernier point, l'ADEME attire l'attention sur la lecture qui a été faite de la directive pour établir le point précédent et par conséquent indique sa réserve sur le dit point. Il conviendra d'avoir une lecture précise de ce point conjointement avec le MEDD de manière à avoir une position précise. Ce point sera à mettre à l'ordre du jour de la prochaine réunion du GT.

③ Pour des concentrations en benzène inférieures au seuil inférieur d'évaluation soit $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ en moyenne annuelle → le critère d'évaluation des teneurs est :

- soit la modélisation avec une incertitude < 50%
- soit l'estimation objective avec une incertitude < 100%

Ainsi, la surveillance par tubes passifs (ex :Radiello code 145) exposés sur une durée de 14 jours est envisageable compte tenu du fait que l'incertitude reste inférieure à 100%. Ces résultats ont pu être établis à partir d'essais en chambre d'exposition et sont indiqués dans le CR de la réunion du GT « Surveillance du benzène » du 23/06/06.

Point de discussion : qu'est ce que l'incertitude associée à l'estimation objective ? L'incertitude associée à l'estimation objective peut être interprétée comme la déviation maximale du niveau de concentration mesuré ou calculé (via des méthodes géostatistiques, par exemple)

2.2.2 RECOMMANDATIONS CONCERNANT L'UTILISATION DES ANALYSEURS AUTOMATIQUES DE BTEX

2.2.2.1 CHOIX DE MÉLANGES GAZEUX ÉTALONS ADAPTÉS À LA GAMME DE MESURE

Il est décidé par l'ensemble des membres du GT de permettre à l'AASQA de choisir entre deux concentrations de gaz étalon pour les analyseurs placés en site urbain ou trafic : [benzène] = 5ppb ($16,25\mu\text{g}/\text{m}^3$) ou 10ppb ($32,5\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les sites les plus chargés.

Le point d'échelle conseillé est maintenu à 20ppb ($65\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les analyseurs placés en site industriel.

Néanmoins, il conviendrait, dans la mesure du possible, de ne pas produire de concentrations au-delà du point d'échelle.

2.2.2.2 HARMONISATION DES PRATIQUES EN TERMES DE FRÉQUENCE D'ÉTALONNAGE

Pour ce qui est de la fréquence d'étalonnage, il convient de se référer aux exigences de la norme 14 662-3, qui indique au niveau des exigences relatives au contrôle de la qualité en routine :

- « contrôle de point d'échelle : au moins toutes les 2 semaines à différents moment de la journée afin d'éviter le risque d'introduire des erreurs systématiques. Dans la norme 14 662-3, il est recommandé de procéder au contrôle toutes les 23 ou 25h »
- « Il est recommandé d'enregistrer les résultats sur une carte de contrôle »
- « Etalonnage du dispositif de surveillance : en fonction de la stabilité à long terme, au moins une fois par an »
- « Limite d'action : écart $> \pm 5\%$ de la valeur de point d'échelle »

2.2.2.3 HARMONISATION DES PRATIQUES EN TERMES DE VÉRIFICATION DU ZÉRO

Selon les exigences de la norme 14 662-3, qui indique au niveau des exigences relatives au contrôle de la qualité en routine :

- « *contrôle du zéro : au moins tous les six mois* »
- « *Limite d'action : écart $> 0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$* »
- Il paraît important de vérifier également ce point zéro suite à une pointe de pollution particulièrement importante ou suite à une panne lors de la remise en fonctionnement de l'analyseur.

2.2.2.4 HARMONISATION DES PRATIQUES EN TERMES DE CONTRÔLE DES ANALYSEURS ET DE VALIDATION DES DONNÉES

En termes de validation des données, les membres du GT considèrent qu'il convient de se reporter au guide ADEME « Validation des données », 2002.

Mais attention, les analyseurs BTEX sont très différents des analyseurs « conventionnels » en particulier dans le sens où il est tout à fait possible que la réponse en termes d'analyse du mélange gazeux étalon soit acceptable (écart par rapport à la teneur du point d'échelle $\leq \pm 10\%$) mais l'identification du pic soit fausse. Dans ce cas la teneur annoncée par l'analyseur est fausse ; ce phénomène n'est pas possible pour les autres analyseurs compte tenu du fait qu'il ne s'agit pas d'une analyse chromatographique avec un certain nombre de pics chromatographiques intégrés parmi lesquels il convient d'attribuer un pic au polluant visé. Par conséquent, il paraît surprenant de se référer à un guide qui ne prend pas spécifiquement en compte ce type d'analyseur.

Il convient de réaborder le sujet lors de la prochaine réunion du GT pour voir comment il est possible de faire avancer les choses.

2.2.3 RECOMMANDATIONS CONCERNANT L'UTILISATION DU TUBE RADIELLO CODE 145

Dans le but d'harmoniser les pratiques concernant l'utilisation du tube passif Radiello code 145, un certain nombre de points techniques ont été avertis par le GT « Benzène ». Ces choix s'appuient sur les résultats d'évaluation de ce tube Radiello publiés dans les rapports LCSQA-EMD (2002, 2003 et 2004), la thèse de A. Pennequin-Cardinal (2005) et les deux articles associés (Pennequin-Cardinal et al., 2005a et b), ainsi que sur les pratiques des AASQA recensés dans l'enquête nationale sur la surveillance du Benzène (rapport LCSQA-EMD, 2005). Le détail de ces points est donné ci-dessous.

➤ Définition de la place du tube à diffusion dans la surveillance du benzène (Réponse à quel(s) objectif(s))

En considérant les performances du tube Radiello et les exigences de la directive européenne 2000/69/CE (2000), le tube passif Radiello code 145 peut être utilisé :

- en tant que moyen d'estimation objective, quand la concentration en benzène est inférieure à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en adoptant des durées d'exposition de 7 et de 14 jours. Dans cette gamme de concentration, le tube Radiello peut être le seul moyen d'estimation mis en œuvre.
- en tant que méthode indicative, quand la concentration en benzène est comprise entre $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $3.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en adoptant une durée

d'exposition de 7 jours. Dans cette gamme de concentration, cette méthode est utilisée en complément d'une méthode de référence.

➤ **Durée d'exposition devant tenir compte de l'incertitude souhaitée sur la mesure**

Pour une estimation objective de la concentration en benzène (Incertitude de mesure $\leq 100\%$), des durées de prélèvement de 7 jours et de 14 jours sont acceptées.

Pour l'estimation de la concentration en benzène en considérant le tube Radiello comme une méthode indicative (Incertitude de mesure $\leq 30\%$), seule une durée de prélèvement de 7 jours est admise.

➤ **Conservation des cartouches avant exposition**

La cartouche d'adsorbant (code 145) préalablement conditionnée est à conserver à température ambiante dans son tube à essai en verre hermétiquement fermé par un bouchon en plastique. La durée de conservation de la cartouche sera au maximum de trois mois.

➤ **Valeurs de blanc**

Les essais menés sur les blancs (cf. rapport LCSQA-EMD 2003) ont montré que la masse en benzène était de l'ordre de 5 ng (pour un conditionnement à 290°C) et qu'elle correspondait à une quantité résiduelle présente sur la cartouche et non extraite par le conditionnement). Par souci d'harmonisation des pratiques, on choisit de définir le blanc comme une cartouche non exposée (gardée dans son tube à essai hermétiquement fermé) et placée sur site durant la période de prélèvement. Il est recommandé de placer quelques blancs par série (même lot de tubes conditionnés) de manière à être en mesure d'en estimer une moyenne. Le blanc est ensuite analysé en même temps que les cartouches exposées.

Si la moyenne des blancs de la série est inférieure à 10 ng (valeur seuil correspondante à 0,7 % de la masse échantillonnée par un tube Radiello exposé pendant 7 jours à une concentration en benzène de 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), les valeurs des tubes exposés peuvent être considérées comme des mesures indicatives.

Si la moyenne des blancs de la série est supérieure à 10 ng, les valeurs des tubes exposés seront considérées en tant que données d'estimation objective.

Soustraction ou pas du blanc aux valeurs des tubes exposés dans les deux cas considérés ?

Conservation des cartouches après exposition

Après l'exposition, la cartouche d'adsorbant (code 145) est replacée dans son tube à essai fermé hermétiquement. Il est recommandé, dans la mesure du possible, de conserver cette cartouche d'adsorbant à 4°C. La durée de conservation sera au maximum de 4 semaines (cf. conclusions du rapport LCSQA-EMD 2003).

➤ Utilisation et Pratiques de nettoyage des membranes poreuses

Peu d'éléments sont à ce jour connus concernant l'influence de la réutilisation d'une membrane poreuse ou de son nettoyage sur la mesure du tube Radiello. Des premiers essais sur site réalisés par l'ARPAM, ESPOL et l'ASPA ont montré que le tube Radiello sousestimait la concentration lorsqu'il était doté d'une membrane poreuse usagée. A défaut de nouveaux éléments sur le sujet, les pratiques en vigueur dans les AASQAs, à savoir le nettoyage (selon des procédures internes) et la réutilisation des membranes ou la réutilisation de 1 à 6 fois (selon les protocoles) sans nettoyage ou l'usage unique, sont acceptées.

➤ Choix des débits d'échantillonnages à appliquer

L'analyse de la cartouche (code 145) permet de déterminer la masse de benzène échantillonnée au cours de la durée d'exposition du tube. La concentration en benzène dans les conditions d'exposition du tube est déterminée à partir de l'équation générale, dérivée de la 1^{ère} loi de Fick, qui s'applique à tout type d'échantillonneur passif :

$$C = \frac{(m_{\text{éch}}) \times 10^3}{D_{\text{éch}} \times t}$$

$m_{\text{éch}}$: masse de composé échantillonnée sur la cartouche exposée (ng),

C : concentration du composé i dans l'air pendant l'exposition ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le benzène ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),

t : durée du prélèvement (min).

Concernant le débit d'échantillonnage, le GT a choisi de retenir pour les expositions de 7 jours, le débit d'échantillonnage modélisé établi sur la base d'essais en chambre d'exposition (cf. rapports LCSQA-EMD 2002 et 2003). Ce débit d'échantillonnage modélisé est à appliquer dans une gamme de concentrations en benzène allant jusqu'à $10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. L'application de cette équation permet de tenir compte des effets des paramètres environnementaux sur le débit d'échantillonnage. L'objectif est de limiter au maximum l'effet des facteurs d'influence pour satisfaire à l'objectif de qualité d'une méthode indicative (Incertitude inférieure à 30 %).

Pour les expositions de 14 jours, le GT a retenu un débit d'échantillonnage constant égal à $24,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ (point non acté en réunion, à valider) Cette valeur correspond au débit trouvé en chambre d'exposition lors des essais menés en 2002 et 2003 par l'EMD dans les conditions suivantes : $C_{\text{benzène}}$ de $2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, $T=20 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\text{HR}=50 \text{ } \%$ et Vitesse du vent = $0,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. (cf. Thèse de Pennequin-Cardinal, 2005). Le tube est utilisé ici en tant que méthode d'estimation objective. L'estimation de la concentration en benzène avec l'application de cette valeur constante pour le débit d'échantillonnage satisfait à l'objectif de qualité d'une méthode d'estimation objective (Incertitude inférieure à 100 %).

	Durée d'exposition de 7 jours	Durée d'exposition de 14 jours
Niveau d'estimation	Méthode indicative	Méthode d'estimation objective
Débit d'échantillonnage	$D_{\text{éch}} = 31,5 - 0,18 \times T$	$D_{\text{éch}} = 24,9 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
Domaine d'application	$C < 10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Quel que soit la concentration

Tableau n°1 : Choix des débits d'échantillonnage à appliquer

Avec :

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage en $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, T : température en $^\circ\text{C}$,

C : concentration mesurée du composé en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

➤ Normalisation de la concentration

Dans l'expression finale du résultat, la concentration en benzène doit être ramenée aux conditions standard de pression et de température, à savoir 101,3 kPa et 20°C (293 K).

Pour normaliser la concentration, l'équation suivante doit être appliquée:

$$C_{P,T} = C \times \frac{101,3}{\overline{P_{\text{atm}}}} \times \frac{\overline{T}}{293}$$

$C_{P,T}$: la concentration en benzène ramenée aux conditions standard de température et de pression ($\mu\text{g}/\text{m}^3$),

$\overline{P_{\text{atm}}}$: la pression atmosphérique moyenne lors du prélèvement (kPa),

$\overline{T}$: la température moyenne lors du prélèvement (K).

Compte tenu du peu d'influence du terme correspondant à la pression $\left(\frac{101,3}{P_{atm}}\right)$ sur la valeur de C, P, T et de la difficulté de se procurer des données de pression, il est également admis de pratiquer uniquement la standardisation vis-à-vis de la température :

$$C_{P,T} = C \times \frac{\bar{T}}{293}$$

Références

Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Plaisance H., A. Pennequin, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. Rapport d'activités LCSQA n°3, 2002.

Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. Rapport d'activités LCSQA-EMD n°11, 2003.

Programme d'évaluation sur site du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. Rapport d'activités LCSQA-EMD n°7, 2004.

Surveillance du benzène et des COV. Locoge N., H. Plaisance, J.C. Galloo avec la collaboration technique de T. Léonardis, I. Fronval et L. Depelchin. Rapport d'activités LCSQA-EMD, 2005.

European Council Directive 2000/69/EC relating to limit values for benzene and carbon monoxide in ambient air. Official Journal of the European Communities L163: 12-21, 2000.

Echantillonnage passif des COV dans l'air intérieur. Cardinal-Pennequin A. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.

Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo. Talanta, 65: 1233-1240, 2005a.

Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo. Atmospheric Environment, 39: 2535-2544, 2005b.

2.3 ORIENTATIONS DU GT BENZÈNE POUR L'ANNÉE 2007

Les travaux LCSQA sur le benzène pour l'année 2007 seront largement orientés sur l'échantillonnage actif de manière à définir précisément une méthode répondant aux exigences de la norme 14 662-1 et de réaliser à terme le calcul d'incertitude afin de s'assurer que les objectifs de qualité exigés par la directive 200/69/CE sont bien respectés. Ces paramètres seront renseignés au travers d'essais conduits en laboratoire par l'EMD. Les travaux seront complétés par des essais d'intercomparaison avec plusieurs préleveurs automatiques menés sur site par l'INERIS.

Il conviendra, sur la base des informations collectées, des constats effectués et des essais conduits sur 2006 et 2007 de compléter la rédaction et ainsi de finaliser le guide de recommandations concernant la surveillance du benzène (stratégie de surveillance, analyseurs automatiques, tubes actifs, tubes passifs). Comme ce qui a été initié en 2006, les éléments de base permettant d'alimenter la réflexion seront communiqués pour avis et discussion aux membres du GT lors des différentes réunions.

3. ECHANTILLONNAGE ACTIF DU BENZENE

L'annexe VII de la directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 précise que la méthode de référence pour l'échantillonnage et l'analyse du benzène : « sera l'aspiration de l'échantillon sur un tube adsorbant, suivie d'une détermination par chromatographie en phase gazeuse ». Suite à cette Directive, les normes CEN 14 662 concernant la mesure de la concentration en benzène dans l'air ambiant ont été élaborées. Les normes 14 662-1, -2 et -3 étant dédiée à l'échantillonnage actif, respectivement adsorption sur un tube et thermodésorption, adsorption sur un tube et désorption chimique, et analyseur automatique de BTEX. Les normes 14 662 -4 et -5 sont dédiées à l'échantillonnage passif.

L'objectif de cette étude est de mettre au point une méthode d'échantillonnage actif, suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse qui respecte les exigences fixées par la norme 14 662-1, notamment en termes d'exigences minimales et d'incertitudes.

Le principe de la méthode décrite dans la norme 14 662-1 est basé sur 2 étapes :

- **Le prélèvement.** Un volume mesuré d'échantillon d'air est prélevé à travers un tube à adsorption. Si l'adsorbant est choisi de manière appropriée, le benzène est retenu par l'adsorbant et par conséquent est éliminé du flux d'air.
- **L'analyse.** La vapeur prélevée sur chaque tube est désorbée par la chaleur et transférée par le gaz vecteur inerte dans un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une ou plusieurs colonnes capillaires et d'un détecteur à ionisation de flamme (ou autre détecteur approprié), ou elle est analysée. L'analyse est étalonnée par dopage au liquide ou au gaz du tube à adsorption.

Cette étude sera décomposée en 3 parties. D'abord, une présentation générale des exigences de la norme, puis l'étape de prélèvement sera détaillée. Puis les premiers essais concernant la phase d'analyse seront présentés, et pour finir, les éléments manquant pour conduire le calcul global de l'incertitude de mesure seront énumérés.

3.1 EXIGENCES DE LA NORME 14662-1

Le calcul de la concentration en benzène de l'air prélevé, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$, se fait à l'aide de l'équation suivante :

$$C_m = \frac{m_{sam}}{V_{sam}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

où :

C_m : la concentration en benzène de l'air prélevé, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

V_{sam} : le volume de l'échantillon prélevé, en litres,

m_{sam} : la masse de benzène présent dans l'échantillon, en ng.

3.1.1 LES EXIGENCES DE LA NORME SUR LE PRÉLÈVEMENT DE L'ÉCHANTILLON

Six exigences concernant le prélèvement de l'échantillon sont stipulées dans la norme.

1) Les tubes doivent contenir de 200 à 1000 mg d'adsorbant. Les annexes A, B, C et D de la norme apportent des informations afin de choisir l'adsorbant le plus adapté, elles traitent respectivement des points suivants : volumes de rétention extrapolés et volume de prélèvement sécurisés pour le benzène à 20°C, description des différents types d'adsorbant, indications concernant la sélection de l'adsorbant, indications concernant l'utilisation de l'adsorbant. Il est également précisé qu'un espace d'au moins 14 mm doit être laissé à chaque extrémité du tube pour réduire le plus possible les erreurs dues à l'entrée par diffusion passive lorsque les débits de pompage sont très bas.

2) Le débit de prélèvement doit être compris entre 5 et 200 mL/min à 5% près. Les dispositifs suivants doivent être utilisés : une pompe avec débit réglable ou, une pompe à vide munie d'un orifice critique ou, un régulateur de débit massique fonctionnant avec une pompe à vide ou, une pompe à vide avec chute de pression constante au travers d'une restriction. Le débit de prélèvement est déterminé en prenant la moyenne d'au moins trois mesurages consécutifs. L'incertitude du débit mesuré doit être inférieure à 2,5%.

3) L'incertitude d'étalonnage du débitmètre doit être inférieure à 2%. De plus, le débitmètre doit être étalonné de manière à assurer la traçabilité à l'étalon de débit primaire sur la gamme de débits désirée.

4) Le volume de prélèvement sécurisé doit être inférieur à 70 % du volume de claquage. En effet, l'efficacité de prélèvement sera de 100 % (c'est-à-dire quantitative) à condition que la capacité de prélèvement de l'adsorbant ne soit pas dépassée. Cette capacité de prélèvement est dépassée dès lors que le volume de claquage est atteint. Des méthodes permettant de déterminer ce volume de claquage sont décrites aux annexes E et F, et seront développées lors de l'étape décrivant la phase de prélèvement.

5) La température et la pression au cours du prélèvement doivent être connues. Ces paramètres seront indispensables pour exprimer les concentrations ramenées aux conditions normalisées. Ces informations peuvent être obtenues à l'aide de mesurages sur site, en utilisant un thermomètre et un baromètre étalonnés de

manière traçable. Une autre méthode consiste à utiliser les données d'une station météorologique proche.

6) Le volume de claquage et le remplissage des tubes doivent être vérifiés tous les 100 cycles.

3.1.2 LES EXIGENCES DE LA NORME SUR L'ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON

Quatre exigences de la norme concernent la phase d'analyse de l'échantillon.

1) L'analyse est conduite avec un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à photo ionisation, d'un détecteur à ionisation de flamme, d'un détecteur à spectroscopie de masse ou d'autres détecteurs appropriés, capable de détecter une injection d'au moins 0,5 ng de benzène avec un rapport signal sur bruit supérieur ou égal à 5. La colonne chromatographique doit être capable de séparer le benzène des autres composants.

2) L'efficacité de désorption doit être supérieure à 95%. Si l'efficacité de désorption est inférieure à 95 %, modifier les paramètres de désorption en conséquence.

3) Concernant l'étalonnage, la vérification d'un point étalon doit être effectuée tous les 10 échantillons, si la dérive est supérieure à 5 %, alors il convient de réaliser un nouvel étalonnage complet.

4) La norme préconise quelques méthodes pour la préparation des solutions étalons, de l'atmosphère étalon et le dopage des tubes.

3.1.3 LES EXIGENCES DE LA NORME EN TERMES D'INCERTITUDE

Les paramètres fournis au Tableau 3.1 ont été identifiés comme éléments contribuant à l'incertitude sur la concentration de benzène dans l'échantillon analysé. Ces différents paramètres proviennent aussi bien de l'étape de prélèvement par pompage que de l'analyse réalisée par désorption thermique.

Chacun d'entre eux sera à évaluer dans le cadre de l'évaluation de l'incertitude et devront remplir les conditions d'exigences minimales définies dans le Tableau 3.1.

Paramètres d'incertitude	Symbole	Exigences minimales
Débit de prélèvement	Φ	Incertitude relative $< \pm 2,5 \%$
Variation du débit durant le prélèvement	$\Delta\Phi$	Différence relative du débit avant et après le prélèvement $< \pm 5 \%$
Temps de prélèvement	t	Incertitude relative $< \pm 0,1 \%$
Conversion aux conditions normales de T et P		Incertitude relative $< \pm 4 \%$
Efficacité de désorption	D	$> 98 \%$ à la valeur limite, avec une incertitude relative $< \pm 3 \%$
Efficacité de prélèvement	E	$> 99 \%$
Stabilité de l'analyte	A	Aucune différence significative entre le résultat de l'analyse des échantillons avant et après stockage
Masse du benzène dans les étalons	m_{CS}	Incertitude relative $< \pm 2 \%$
Écart de linéarité de la fonction d'étalonnage	F	Résidus relatifs dans la gamme d'étalonnage $< \pm 3 \%$; à la valeur limite $< \pm 2 \%$.
Dérive de la réponse entre les étalonnages	d	$< \pm 5 \%$
Paramètres d'incertitude	Symbole	Exigences minimales
Répétabilité de l'analyse	W_{anal}	$< \pm 3 \%$
Sélectivité	R	Facteur de résolution > 1
Masse de benzène dans les blancs	m_{bl}	$< 2 \text{ ng}$ avec une incertitude $< \pm 1 \text{ ng}$

Tableau n°2 : Paramètres d'incertitudes et exigences minimales

3.2 LE PRÉLÈVEMENT DE L'ÉCHANTILLON

Afin de répondre au mieux aux demandes des AASQA en termes de gestion de la mesure, l'objectif est d'atteindre une durée d'échantillonnage maximale dans le but de limiter des interventions sur les systèmes de prélèvement. La principale limite provient du volume de claquage qui sera donc le premier paramètre à être déterminé.

Ce paragraphe débutera donc par une définition de ce volume de claquage, suivra une description du système de prélèvement utilisé pour les tests. Ensuite les résultats des essais seront exposés. Enfin, une vérification de conformité vis-à-vis des exigences minimales et des incertitudes fixées par la norme pour l'étape de prélèvement sera effectuée.

3.2.1 LE VOLUME DE CLAQUAGE

3.2.1.1 DÉFINITION DE LA NORME (ANNEXE E)

Le volume de claquage d'un système analyte/tube est le volume d'air qui peut passer à travers le tube rempli d'adsorbant, en donnant à la sortie du tube une concentration de l'analyte inférieure ou égale à 5 % de sa concentration dans l'air entrant.

Le volume de claquage des adsorbants varie avec la température de l'air ambiant, diminuant d'un facteur 2 approximativement pour une élévation de température de 10°C, il varie également avec le débit. Ce volume de claquage dépend aussi de la nature de l'adsorbant, et de sa quantité dans le tube.

Le volume de claquage est aussi appelé volume de perçage.

Afin de laisser une marge de sécurité appropriée, un volume de prélèvement sécurisé (SSV) est défini de telle sorte qu'il ne dépasse pas 70 % du volume de claquage.

3.2.1.2 MÉTHODES DE DÉTERMINATION DU VOLUME DE CLAQUAGE

3.2.1.2.1 LA MÉTHODE INDIRECTE

Cette méthode est décrite dans l'annexe informative F de la norme 14 662-1, le principe est le suivant : le tube contenant l'adsorbant est placé dans le four du chromatographe et joue le rôle de colonne, il est connecté aux systèmes d'injection et de détection. Cette méthode est notamment utilisée par le NPL (Martin et al., 2003) pour déterminer les volumes de claquage de ses tubes mis en place sur le terrain pour la surveillance du benzène en Angleterre.

La température du four est variée de 175°C à 300°C. Des injections de 1 mL de benzène sont réalisées, le système d'acquisition est mis en route simultanément. Le temps t entre l'injection et le pic chromatographique est mesuré, en connaissant le débit D du gaz vecteur, il est alors possible de calculer le volume de claquage ($\text{volume} = D \times t$). L'expérience est renouvelée pour plusieurs températures du four et les résultats sont reportés sur un graphique : $\log(\text{volume}_{\text{(en mL)}}) = f(1/T_{\text{(en K)}})$.

La droite ainsi obtenue est extrapolée jusqu'à des températures ambiantes.

La Figure 1 présente les résultats obtenus par Martin (2003) avec un tube rempli de 300 mg de Carbopack X.

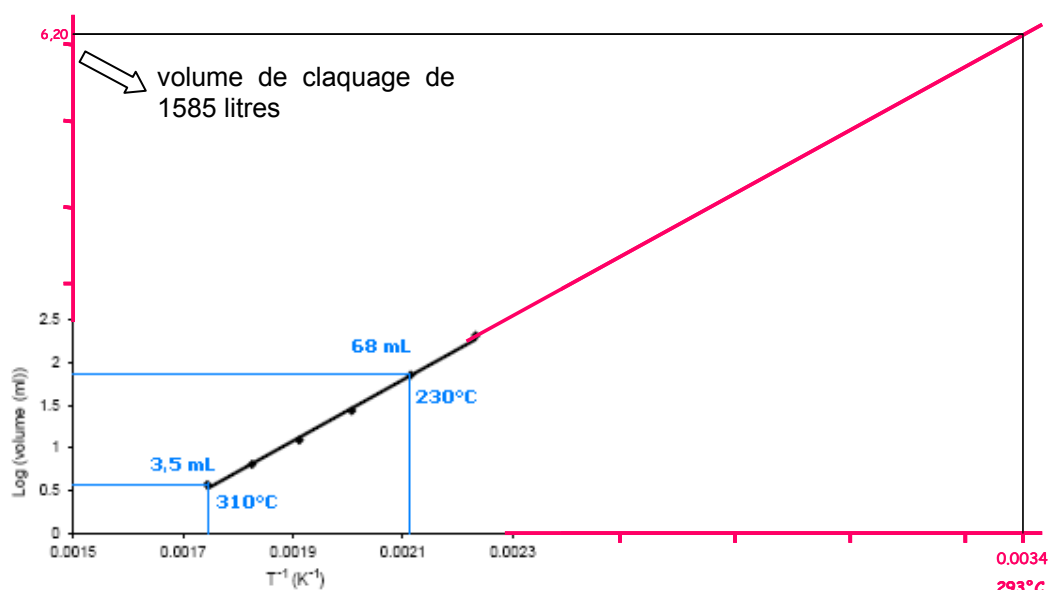


Figure 1 : Résultats de détermination de volume de claquage par la méthode indirecte (Martin, 2003)

3.2.1.2.2 - LA MÉTHODE DIRECTE

Elle est basée sur la génération d'une atmosphère étalon dont on fixe la température, l'humidité relative et la concentration en benzène.

Le schéma de principe de cette méthode de détermination du volume de claquage est présenté sur la figure 2 :

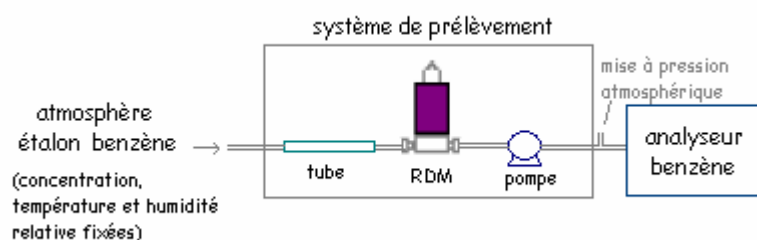


Figure 2 : Schéma de principe de la détermination du volume de claquage

Un tube est placé sur le système de prélèvement (nature et quantité de l'adsorbant à définir), le pompage est activé (débit à définir). En entrée de tube nous avons une atmosphère étalon de benzène (concentration fixée). En sortie de tube on place un analyseur de benzène qui permet de surveiller l'apparition du benzène et de déterminer le volume de claquage. Celui-ci est atteint lorsque l'analyseur de benzène en sortie de tube mesure une concentration supérieure ou égale à 5 % de la concentration en benzène en entrée de tube.

Les conditions de détermination du volume de claquage sont, dans ce cas, très proches de conditions d'échantillonnage sur le terrain.

Cette méthode, décrite dans l'annexe E de la norme 14 662-1, est celle que nous avons donc privilégié pour effectuer les essais sur les volumes de claquage et la vérification des exigences minimales et des incertitudes de notre système de prélèvement.

Nous allons donc poursuivre en décrivant en détail notre dispositif expérimental, le système de prélèvement, et les outils analytiques utilisés dans le cadre de cette étude.

3.2.2 LE DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

3.2.2.1 - LE SYSTÈME DE PRÉLÈVEMENT

Il s'agit d'un système commercialisé par la société Tera Environnement. Ce système comporte deux régulateurs de débit massique (RDM) et une pompe placés à l'intérieur du préleveur. Les deux RDM permettent d'avoir deux rampes d'échantillonnage distinctes, comportant chacune 12 emplacements de tubes et une purge. Les rampes d'échantillonnage sont protégées par un couvercle en plexiglas, un système de diodes permet de visualiser le tube en cours de prélèvement. Les 2 rampes permettent le prélèvement de deux tubes en parallèle. Cet outil dispose d'une interface informatique qui permet une programmation simple et pratique des prélèvements : début, durée, débits. Ce préleveur peut travailler à 10 ou 20 mL/min.

Ce préleveur, développé initialement pour des prélèvements courts (moins d'une heure à quelques heures) a été adapté aux prélèvements de longues durées (plusieurs jours), en modifiant notamment les débits de prélèvements.

3.2.2.2 L'OUTIL ANALYTIQUE DE DÉTECTION DU BENZÈNE

Afin de détecter la présence de benzène en sortie de tube, un thermodésorbeur Turbo Matrix de Perkin Elmer et un chromatographe en phase gazeuse de Perkin Elmer ont été placés à la sortie du système de prélèvement.

3.2.2.3 L'ATMOSPHÈRE ÉTALON

L'atmosphère étalon est créée dans une chambre de dilution. Grâce à 3 RDM, un générateur d'air zéro et une bouteille étalon, nous disposons de trois entrées dans

cette chambre de dilution : un gaz étalon sec, de l'air zéro sec et de l'air zéro humide. Ceci permet de contrôler l'humidité relative de la chambre de dilution ainsi que la concentration en gaz étalon. Cette chambre de dilution est placée dans une enceinte thermostatée, afin de réguler sa température.

Dans le cadre de la détermination du volume de claquage, il convient que la composition de l'atmosphère étalon soit représentative des conditions les plus défavorables observées dans la pratique (annexe E de la norme 14 662-1). La composition de notre atmosphère étalon sera donc :

- concentration en benzène : 100 µg/m³,
- humidité relative de l'air : 80 %,
- température de l'air : 30°C,
- présence de l'étalon de toluène, éthylbenzène et des xylènes.

3.2.2.4 - SCHÉMA DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL

Le préleveur est placé en sortie de chambre de dilution dans la même configuration qu'un prélèvement réel, avec un tube contenant une quantité connue d'adsorbant. Le système analytique thermodésorbeur/GC/FID est placé en sortie du préleveur afin de repérer le volume de claquage.

La Figure 3 présente un schéma du dispositif expérimental décrit dans les paragraphes précédents.

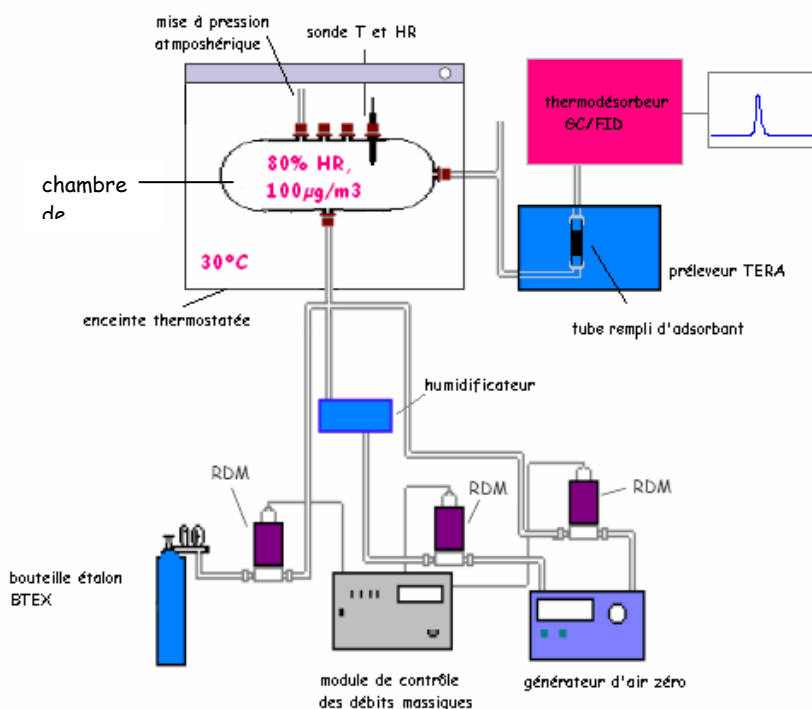


Figure 3 : Dispositif expérimental pour la détermination du volume de claquage

3.2.3 RÉSULTATS DES ESSAIS

3.2.3.1 CHOIX DE L'ADSORBANT

Compte tenu de la bibliographie (Martin, 2003), nous nous sommes orientés vers l'utilisation du Carbopack X comme adsorbant, puisqu'il semble adapté aux prélèvements de longue durée. Une masse de 400 mg de Carbopack X a été introduite dans les tubes. Ensuite, l'expérience du laboratoire en termes de volume de claquage nous a orienté vers un débit initial de prélèvement de 20 mL/min.

3.2.3.2 CONDITIONNEMENT DES TUBES

Le conditionnement des tubes est nécessaire pour deux raisons. D'abord, pour nettoyer l'adsorbant contenu dans les tubes, qui se contamine facilement au contact de l'air par échantillonnage passif. Ensuite, lorsque l'adsorbant est utilisé pour la première fois, le conditionnement sert à activer l'adsorption.

Le conditionnement consiste en un balayage d'air zéro sec à un débit de 10 à 30 mL/min et à une température de 290°C. Les tubes doivent être conditionnés au moins 24 heures. Des analyses de tubes ainsi conditionnés ont montré des quantités résiduelles de benzène inférieures à 2 ng, ce qui répond aux exigences de la norme.

3.2.3.3 DÉTERMINATION DU VOLUME DE CLAQUAGE

Essai 1 : avec 400 mg de Carbopack X à 20 mL/min.

L'essai a conduit à un volume de claquage de 105,6 L soit 88 heures.

Ce volume est plus faible que ceux escomptés d'après la littérature (Martin, 2003), aucune explication n'a pu être avancée. Cependant, rappelons que nous n'utilisons pas la même méthode de détermination du volume de claquage que le NPL.

Le volume atteint est plutôt faible et va donc très fortement limiter la durée d'échantillonnage. En effet, pour une durée d'échantillonnage de 7 jours, il faut un volume de claquage correspondant à 10 jours afin de tenir compte des 70 % pour le volume de prélèvement sécurisé imposé par la norme. Des essais avec un débit de prélèvement de 10 mL/min ont donc été conduits afin d'augmenter cette durée.

Essai 2 : avec 400 mg de Carbopack X à 10 mL/min

Le même dispositif expérimental que précédemment a été utilisé, seul le débit de prélèvement sur le préleveur TERA a été modifié. La durée de claquage obtenue a été de 220 heures, soit 9 jours et 4 heures. Un prélèvement à 10 mL/min avec 400 mg de Carbopack X ne permet donc pas d'atteindre une durée 10 jours avant le claquage et donc une durée d'échantillonnage de 7 jours, telle que définie dans la norme 14 662-1, n'est pas envisageable.

Essais 3, 4 et 5 : avec 500 mg de Carbopack X à 10 mL/min

Comme dans les cas précédents le dispositif expérimental décrit en 3.2.2.4 a été mis en œuvre. Un tube rempli de 500 mg de Carbopack X a été placée dans le préleveur et un débit de consigne de 10 mL/min a été fixé. Dans ces conditions, trois essais ont été conduits, donnant respectivement 12 jours et 7 heures, 12 jours et 1h45, 11 jours et 23h45 ; soit une moyenne de 12 jours et 3 heures. Les résultats sont présentés sur la Figure 4.

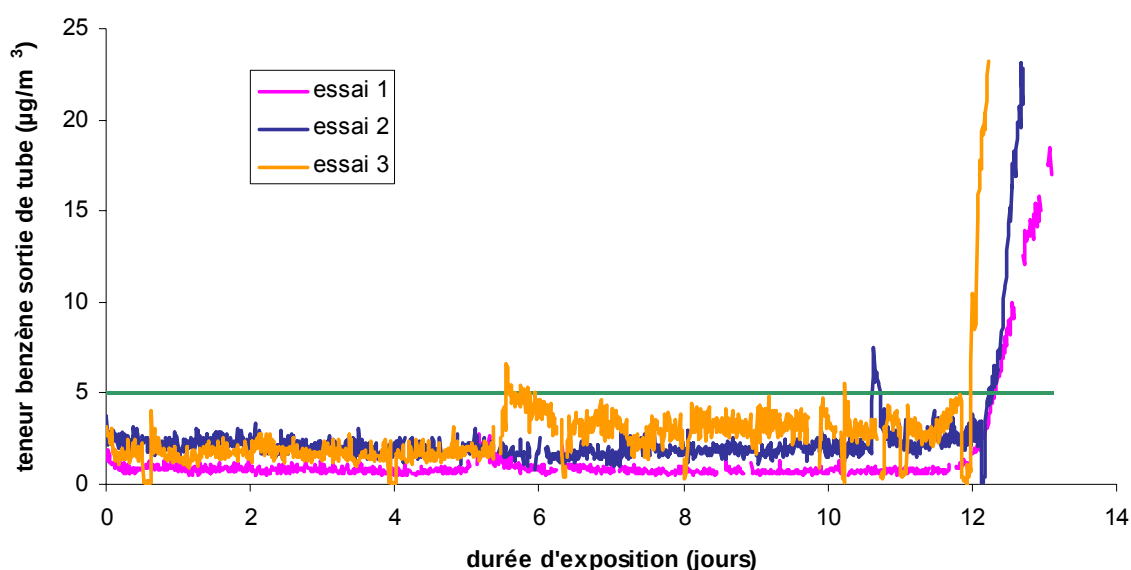


Figure 4 : Essais de claquage à 10 mL/min avec un tube de 500 mg de Carbopack X

Tout d'abord, on peut observer une très bonne cohérence entre les divers essais. Ensuite un volume de claquage correspondant à 12 jours et 3 heures (174,6 L), permet, d'après la norme d'obtenir une période d'échantillonnage de 8 jours et 11 heures (70 % du volume de claquage). Par conséquent, les conditions de prélèvement de ces 3 essais permettent d'envisager des prélèvements de 7 jours.

Une première partie des objectifs est remplie, puisque nous avons déterminé des conditions de prélèvement, à 10 mL/min avec 500 mg de Carbopack X, qui permettent d'atteindre une durée d'échantillonnage de 7 jours.

Cependant, le Carbopack X est un adsorbant relativement nouveau, et n'a jamais été utilisé au laboratoire. Un important travail de développement analytique est donc à entreprendre. Le Carbograph 4, quant à lui, est largement utilisé au laboratoire. En effet, les éléments comme l'efficacité de désorption, le stockage des échantillons, la répétabilité de l'analyse, le niveau des blancs, et les incertitudes sont déjà connus pour cet adsorbant. Nous avons donc mené une étude avec du Carbograph 4 afin de s'assurer de la « valeur ajoutée » du Carbopack X et de justifier ainsi le développement analytique associé au choix du Carbopack X.

Notons également que la teneur de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ générée dans la chambre de dilution pour évaluer le volume de claquage et indiquée dans l'annexe E de la norme 14 662-1 peut être considérée comme informative et donc non obligatoire. Un autre essai complémentaire sera donc conduit, avec $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, afin de vérifier si un volume de claquage de 20 jours peut être atteint dans le but de permettre des prélèvements de 14 jours.

3.2.3.4 ESSAIS COMPLÉMENTAIRES

Essai 6 : avec le Carbograph 4

Un essai de volume de claquage dans les mêmes conditions que celles décrites au § 3.2.2 a été réalisé, en ne changeant que la nature de l'adsorbant.

Ce prélèvement à 10 mL/min avec 500 mg de Carbograph 4 a permis d'atteindre un volume de claquage correspondant à 113 heures de prélèvement (soit 4 jours et 17h).

Ceci est largement au-dessous de qui a été obtenu avec le Carbopack X et également au-dessous de la durée de prélèvement de 7 jours souhaitée. L'emploi du Carbopack X s'en trouve justifié, ainsi que le travail de développement analytique (l'efficacité de désorption, le stockage des échantillons, la répétabilité de l'analyse, le niveau des blancs), et de détermination des incertitudes avec celui-ci.

Essai 7 : avec le Carbopack X et une concentration en benzène de $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites dans le § 3.2.2, la teneur en benzène dans la chambre de dilution a été modifiée et fixée à $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$. En effet, la valeur de $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à laquelle ont été déterminés les volumes de claquage est préconisé par l'annexe E de la norme. Or, cette norme est « informative ». Si l'abaissement de cette concentration permettait d'atteindre une durée d'échantillonnage de 14 jours cela pourrait être intéressant pour la gestion des

prélèvements par les AASQA. L'essai a permis d'obtenir une durée de claquage de 15 jours et 12 heures. Ce n'est pas suffisant pour permettre un prélèvement de 14 jours.

3.2.3.5 CONCLUSION

	essai 1	essai 2	essai 3	essai 4	essai 5	essai 6	essai 7
Nature de l'adsorbant	Carbopack X	Carbopack X	Carbopack X	Carbopack X	Carbopack X	Carbograph 4	Carbopack X
Masse d'adsorbant (mg)	400	400	500	500	500	500	500
Concentration benzène ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	100	100	100	100	100	100	20
Humidité relative (%)	80	80	80	80	80	80	80
Température (°C)	30	30	30	30	30	30	30
Débit de prélèvement (mL/min)	20	10	10	10	10	10	10
Durée correspondant au volume de claquage	88 h	9j 4h	12j 7h	12j 1h45	11j 23h45	4j 17h	15j 12h
Durée d'échantillonnage de 7 jours autorisée	non	non	oui	oui	oui	non	oui

Tableau 3 : Récapitulatif des essais conduits pour déterminer l'étape de prélèvement

Les paramètres de prélèvement qui permettent d'atteindre une durée d'échantillonnage de 7 jours, sont : un tube rempli de 500 mg de Carbopack X à un débit de 10 mL/min.

La nature de l'adsorbant, la quantité d'adsorbant, le débit de prélèvement, ont été déterminés pour atteindre une durée de prélèvement de 7 jours sur un tube (ou 14 jours pour deux tubes). Nous allons maintenant confronter les performances de l'ensemble préleveur/tube aux exigences de la norme 14 662-1 pour l'étape « prélèvement de l'échantillon ».

3.2.4 DÉFINITION DE L'ÉTAPE DE PRÉLÈVEMENT

Les étapes précédentes, de détermination du volume de claquage notamment, ont permis de garantir un échantillonnage quantitatif. Il s'agit donc maintenant de définir le déroulement d'un prélèvement, plus précisément de déterminer l'ensemble des paramètres (débits de prélèvements en début et fin d'échantillonnage et température et pression au moment de la mesure) qui devront être connus au cours de ce

prélèvement pour permettre au final le calcul du volume prélevé. Ce dernier intervenant directement dans le calcul de la concentration en benzène (eq. 3.1).

$$C_m = \frac{m_{sam}}{V_{sam}} \quad (\text{eq. 3.1})$$

3.2.4.1 CALCUL DU VOLUME PRÉLEVÉ

$$V_{sam} = \frac{(\Phi_{start} + \Phi_{end})}{2} t \quad (\text{eq. 3.2})$$

où :

Φ_{start} = le débit de prélèvement au début de la période de prélèvement (en mL/min), fondée sur au moins 3 mesurages consécutifs ;

Φ_{end} = le débit de prélèvement à la fin de la période de prélèvement, fondée sur au moins 3 mesurages consécutifs ;

t = le temps de prélèvement en minutes.

Ensuite il faut tenir compte de la conversion de ce volume aux conditions normales de température et de pression (STP). Pour les dispositifs de prélèvement à régulation de débit massique, une conversion du volume de l'échantillon aux conditions normales de température et de pression peut être réalisée par conversion directe des débits mesurés en valeurs STP. Le préleveur TERA est bien équipé d'un dispositif de prélèvement à régulation de débit massique.

La conversion est réalisée à l'aide des équations suivantes :

$$\Phi_{STP} = \Phi_{meas} \frac{P}{101,3} \frac{293}{(T + 273)} \quad (\text{eq. 3.3})$$

où :

Φ_{STP} = le débit de prélèvement converti au STP ;

Φ_{meas} = le débit de prélèvement réel, issu de la mesure ;

P = la pression durant le mesurage du débit (en kPa) ;

T = la température pendant le mesurage du débit (en °C).

Donc, le volume d'échantillon converti en valeurs STP s'exprime de la manière suivante :

$$V_{sam,STP} = \frac{(\Phi_{start,STP} + \Phi_{end,STP})}{2} t \quad (\text{eq. 3.4})$$

Contrairement à un dispositif de prélèvement à régulation de débit volumique, la pression et la température moyennes sur l'ensemble du prélèvement n'interviennent pas, ce qui permet de s'affranchir d'une mesure en continu de ces deux paramètres au cours de l'échantillonnage.

3.2.4.2 DÉROULEMENT DE L'ÉTAPE DE PRÉLÈVEMENT

- ❶ Disposer d'un tube (compatible avec un désorbeur thermique) rempli de 500 mg de Carbopack X et conditionné (ayant été chauffé) ;
- ❷ Placer ce tube dans un préleveur ;
- ❸ Fixer 10 mL/min en débit de consigne, et mettre en route le prélèvement ;
- ❹ Faire au moins 3 mesurages du débit en début de prélèvement, avec en parallèle une mesure de la température et de la pression ;
- ❺ Faire au moins 3 mesurages du débit en fin de prélèvement, avec en parallèle une mesure de la température et de la pression ;
- ❻ Stocker l'échantillon après avoir fermé le tube de manière hermétique (les modalités de stockage seront à définir ultérieurement).

Pour les points ❹ et ❺, le débitmètre utilisé doit être étalonné de manière à assurer la traçabilité à l'étalon de débit primaire sur la gamme des débits désirée (§ 4.3.6. de la norme 14 662-1). En effet, l'utilisation d'un débitmètre intégré non étalonné pour l'étalonnage des débits de la pompe peut entraîner d'importantes erreurs systématiques. Le thermomètre et le baromètre doivent également être étalonnés de manière traçable. De plus, la connaissance des incertitudes de ces trois outils s'avèrera indispensable dans l'étape de calcul de l'incertitude du volume prélevé.

3.2.5 SATISFACTION DES EXIGENCES DE LA NORME

3.2.5.1 L'ADSORBANT

L'adsorbant choisi est le Carbopack X. Aucune exigence dans la norme concernant la nature de l'adsorbant, pourvu qu'il permette une bonne efficacité de prélèvement. Pour la quantité d'adsorbant dans le tube, la norme exige entre 200 et 1000 mg, donc les tubes de 500 mg conviennent parfaitement. Le dernier point porte sur la distance entre l'extrémité du tube et la grille retenant l'adsorbant. D'après la norme

elle doit être d'au moins 14 mm, et nos mesures évaluent cette distance à environ 20 mm.

Toutes les exigences de la norme, relatives à l'adsorbant, sont satisfaites.

3.2.5.2 DURÉE ET VOLUME DE PRÉLÈVEMENT

La norme 14 662-1 indique que le volume de prélèvement sécurisé doit être inférieur à 70 % du volume de claquage. Par extension, et pour un débit donné (dans notre cas 10 mL/min), si on raisonne avec des durées, la durée d'échantillonnage doit être inférieure à 70 % de la durée nécessaire pour atteindre le claquage. Or, dans le cadre de nos essais (tubes remplis de 500 mg de Carbopack X et à 10 mL/min), les durées nécessaires pour atteindre le claquage sont de plus de 10 jours. Par conséquent, ces essais nous autorisent à travailler avec une durée d'échantillonnage de 7 jours, en respectant la définition du volume de prélèvement sécurisé donnée dans la norme.

3.2.5.3 DÉBIT DE PRÉLÈVEMENT

D'après la norme, le débit de prélèvement doit être compris entre 5 mL et 200 mL/min à 5 % près. La dérive du débit durant le prélèvement doit être inférieure ou égale à $\pm 5\%$. L'incertitude d'étalonnage du débitmètre utilisé pour la mesure du débit doit être inférieure à 2 %.

L'ensemble de ces recommandations montre l'importance du débit de prélèvement. La connaissance précise de ce dernier est indispensable au calcul du volume de prélèvement qui intervient directement dans le calcul de la concentration en benzène (eq. 3.1).

Débit de prélèvement

Dans le § 3.2.3, il a été montré qu'un débit de 10 mL/min permettait d'atteindre les objectifs sur la durée d'échantillonnage, cette valeur est bien comprise entre 5 et 200 mL/min, l'exigence de la norme est donc bien satisfaite.

La mesure du débit de prélèvement

Pour le mesurage des débits, nous disposons d'un débitmètre à piston de graphite de type DRYCAL DC-Lite de la société BIOS. Le certificat d'étalonnage (N°F110879/1) établi par le LNE affiche une incertitude élargie de 0,065 mL/min pour un débit volumétrique de référence de 10,484 mL/min, soit une incertitude de 0,6 %. L'incertitude d'étalonnage du débitmètre utilisé est donc au-dessous de ce qui est préconisé dans la norme (2 %).

L'incertitude sur le débit

D'après le § G.2.2. de l'annexe G de la norme 14 662-1, l'incertitude sur le débit de prélèvement (étalonnage et mesurage) est défini de la manière suivante : « Lors du mesurage des débits, avant et après le prélèvement, l'incertitude est calculée sur la base de l'incertitude des lectures des valeurs affichées par le débitmètre (qui peuvent présenter une dérive par rapport au certificat d'étalonnage, en supposant que l'étalonnage soit entièrement traçable à l'étalon primaire) et de l'incertitude réelle de mesurage des débits (eq. 3.5) ».

$$\frac{u^2(\Phi)}{\Phi^2} = \frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n}}{\Phi^2} \quad (\text{eq. 3.5})$$

où :

$u(\Phi)$ est l'incertitude type de mesurage du débit ;

u_{cal} est l'incertitude due à l'étalonnage du débitmètre ;

s_{meas} est l'écart-type du mesurage du débit, déterminé à partir de 3 mesurages au moins ;

n est le nombre de mesurage du débit réalisés en conditions réelles d'utilisation.

La norme impose que l'incertitude relative sur le débit de prélèvement (étalonnage et mesurage) soit inférieure ou égale à $\pm 2,5 \%$. L'incertitude relative s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{u(\Phi)}{\Phi} = \sqrt{\frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n}}{\Phi^2}} \quad (\text{eq. 3.6}), \quad \frac{u(\Phi)}{\Phi} < \pm 2,5 \%$$

Au cours de 2 prélèvements de 7 jours à 10 mL/min, sur un tube contenant 500 mg de Carbopack X, 10 mesures de débits ont été réalisés, au début, en fin et en milieu de période d'échantillonnage.

L'incertitude relative sur le débit de prélèvement (étalonnage et mesurage) a été calculée comme le précise les équations 3.5 et 3.6.

Un premier calcul a été effectué en tenant compte des 10 mesures de débit réalisées, puis un second calcul a été mené en ne gardant que 3 des 10 mesures, celles qui maximisaient l'écart-type du mesurage du débit. Les résultats sont

résumés dans le Tableau 3.3, le détail des calculs pour le 2^{ème} essai est donné en annexe 2.

		Mesures des débits en début de prélèvement	Mesures des débits en milieu de prélèvement	Mesures des débits en fin de prélèvement
1 ^{er} essai	10 mesurages	0,34 %	0,34 %	0,35 %
	3 mesurages	0,40 %	0,41 %	0,45 %
2 ^{ème} essai	10 mesurages	0,34 %	0,36 %	0,59 %
	3 mesurages	0,38 %	0,44 %	1,28 %

Tableau 4 : Incertitude relative sur le débit de prélèvement

Deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats :

- l'incertitude sur le débit de prélèvement avec le préleveur TERA est inférieure aux exigences minimales de la norme, même dans le cas d'une série de mesures plus dispersée (fin du 2^{ème} essai).
- l'amélioration de cette incertitude par une série de 10 mesurages au lieu de 3 n'est pas suffisante pour justifier les 10 mesurages.

Dérive du débit au cours du prélèvement

La norme a comme exigence minimale : « différence de débit avant et après le prélèvement $\leq \pm 5 \%$ ». La formule mathématique est donc la suivante :

$$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_{start}} \leq 5 \%, \text{ avec } \Delta\Phi = |\Phi_{start} - \Phi_{end}| \quad (\text{eq. 3.7})$$

où : Φ_{start} et Φ_{end} sont respectivement les débits moyens (ramenés aux conditions standard) mesurés en début et en fin de prélèvement.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.4.

	essai n°5	essai n°8
$\Phi_{moy,start}$	10,256	9,83
$\Phi_{moy,end}$	10,092	9,76
$\Delta\Phi$	0,164	0,07
$\frac{\Delta\Phi}{\Phi_{moy,start}}$	0,0159	0,0071
en %	1,6 %	0,7 %

Tableau 5 : Données sur la dérive du débit au cours du prélèvement

Les exigences minimales de la norme sont donc remplies en ce qui concerne la dérive du débit au cours du prélèvement avec ce préleveur, puisque cette dérive est inférieure à 5 % d'après le Tableau 5.

Les paramètres de prélèvement ont été déterminés dans le but d'atteindre un échantillonnage de 7 jours. Un prélèvement sur un tube rempli de 500 mg de Carbopack X à un débit de 10 mL/min durant 7 jours a été retenu. Dans ces conditions, et dans le cas du préleveur TERA les exigences de la norme en termes d'incertitude sont parfaitement remplies.

Nous allons maintenant aborder l'étape d'analyse de l'échantillon.

3.3 L'ANALYSE DE L'ÉCHANTILLON

Avant de débiter le développement analytique en lui-même, trois étapes préliminaires vont intervenir : la vérification de la non-contamination sur le préleveur, la conservation de l'échantillon et la désorption du tube.

3.3.1 CONDITIONS INITIALES D'ANALYSE DES TUBES DE CARBOPACK X

L'étape d'analyse de l'échantillon débute avec les conditions habituellement utilisées au laboratoire. Elles sont détaillées dans le Tableau 6.

La température de désorption, habituellement fixée à 350°C a été augmentée à 400°C comme le préconise l'annexe D de la norme dans le cas de l'utilisation du Carbopack X. Le débit d'outlet split habituellement à 10 mL/min a été abaissé à 4,5 mL/min à cause de la faible quantité de benzène présente dans les tubes.

Au cours de l'étape d'analyse de l'échantillon, certains paramètres pourront être modifiés si des difficultés d'analyse se présentent.

Turbomatrix	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)
	Vanne A	Température : 220°C
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 30,5 psi
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 15 min Débit de désorption : 35 mL/min Température de désorption : 400°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 10 min Débit d'outlet split : 4,5 mL/min Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s
Ligne de transfert		Température : 250°C
Chromatographe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (3 min)
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min
Détecteur FID	Débit H ₂ (mL/min)	35
	Débit air (mL/min)	350
	Température (°C)	250

Tableau 6 : Paramètres d'analyse des tubes

3.3.2 VÉRIFICATION DE LA NON-CONTAMINATION SUR LE PRÉLEVEUR

Toujours dans le but de limiter les interventions des AASQA sur le terrain, il a été envisagé d'enchaîner 2 prélèvements de 7 jours. Dans ce cas, les 2 tubes seraient placés en même temps sur le préleveur. La première semaine, le prélèvement aurait lieu sur le 1^{er} tube pendant que le second serait en phase d'attente, et inversement la deuxième semaine.

Dans cette éventualité, un test de non-contamination du tube en attente a été réalisé. Pour cela, des tubes conditionnés et prêts pour le prélèvement ont été placés sur le préleveur sans mise en route de prélèvement. Le préleveur dont on dispose possède 12 positions (une version allégée est en cours d'élaboration par le

constructeur), notre expérience a donc pu se dérouler avec 7 tubes. Pour chaque tube la masse de benzène avant et après les 7 jours sur le préleveur a été déterminée (voir conditions d'analyse ci-après). La différence entre ces 2 masses a ensuite été exprimée en pourcentage de la masse correspondant à un prélèvement de 7 jours à 10 mL/min à 5 µg/m³ (soit 504 ng). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 5.

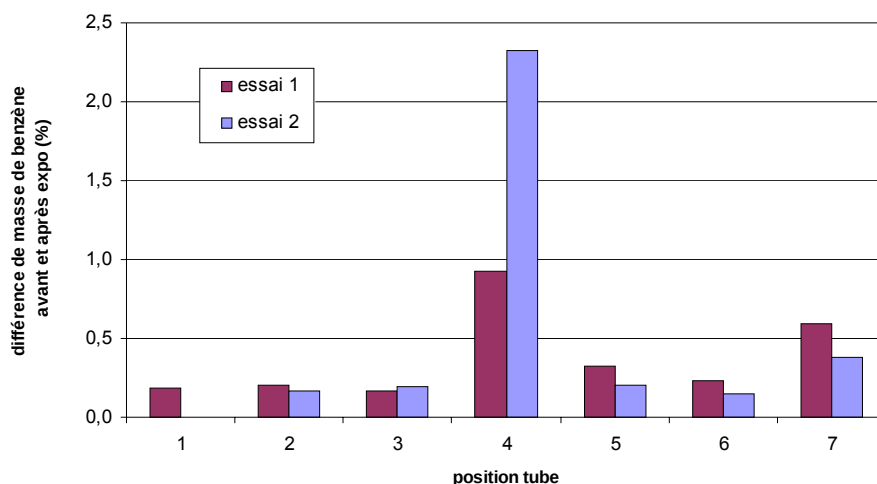


Figure 5 : Test de non-contamination de tubes placés sur le préleveur

Seule la position 4 a montré une contamination non négligeable, probablement due à un problème d'électrovanne. Si cette solution de prélèvement 7 jours/7 jours est retenue des vérifications de ce type devront être réalisées sur les préleveurs avec une fréquence qui reste à déterminer.

Un test de non contamination du tube en attente après le prélèvement devra également être conduit.

Ces tests seront éventuellement à compléter ou à remplacer par d'autres si un choix de prélèvement alterné est fait (prélèvements alternés de quelques minutes sur chacun des tubes).

3.3.3 STOCKAGE DE L'ÉCHANTILLON

Ces essais n'ont pas encore été réalisés, ils consisteront à analyser des échantillons dopés, le jour J, à J+7 ainsi qu'à J+28. Le stockage sera fait à température ambiante et au réfrigérateur.

3.3.4 DÉSORPTION

Actuellement (avec les paramètres analytiques décrits en § 4.3.1) des problèmes lors de cette étape de désorption sont rencontrés. Ils proviennent de la quantité d'eau contenue dans les échantillons prélevés à 80 % d'humidité relative et 30°C. En effet, la flamme du détecteur à ionisation de flamme (FID) s'éteint au cours de l'analyse et rend la détection du benzène impossible.

Des essais avec des échantillons en air ambiant extérieur (soit environ 70 à 90 % d'humidité relative et 10°C) n'ont eux posé aucun problème.

Il est à noter qu'étant donné l'humidité qui peut être contenue dans les échantillons, le piège du thermodésorbeur était déjà placé de manière initiale à une température supérieure à 0°C (10°C, tableau 6).

Afin de régler le problème de désorption dû à la forte présence d'eau dans nos échantillons, nous avons testé une température du piège de 50°C. Tout d'abord, nous avons vérifié que cette augmentation de la température du piège n'entraînait pas une perte de l'échantillon. Pour cela 8 tubes ont été dopés (dopage avec une solution de benzène, en absence d'eau). Quatre échantillons ont été analysés avec le piège à 10°C et quatre autres avec le piège à 50°C.

Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.6. L'aire de pic ne subit pas de diminution lors du passage du piège de 10 à 50°C, par conséquent ce changement de température n'induit de perte de l'échantillon. Nos investigations pour aboutir à une désorption optimale avec des échantillons chargés d'humidité pourra donc se faire avec une température du piège à 50°C.

Température du piège	Aire de pic (unité d'aire)	CV (%)
10°C	236 331 346	1,2
50°C	236 982 163	0,8
écart	0,3%	

Tableau 7 : Effet de la température du piège lors de la désorption

En ce qui concerne l'efficacité de désorption citée dans les exigences de la norme, elle sera définie à partir de tubes dopés par un organisme externe (par exemple, le NMI), elle devra être d'au moins 98 %. Cet essai ne pourra être conduit qu'après avoir définies les conditions de thermodésorption optimales, permettant de gérer la quantité d'eau dans nos échantillons.

Les conditions de thermodésorption n'étant pas fixées, des étapes du développement analytique n'ont pu être conduites : étalonnages, dérives entre 2 étalonnages, répétabilité de l'analyse, teneurs dans les blancs.

Enfin, un autre champ, exclusivement rattaché à l'analyseur a pu être renseigné, il s'agit de la sélectivité.

3.3.5 SÉLECTIVITÉ

D'après la norme, le système utilisé doit être optimisé de façon à réduire le plus possible l'incertitude due à la coélution d'éventuels interférents. La norme présente une liste de 10 interférents typiques au benzène et précise que les essais doivent être réalisés au moyen d'interférents types à des niveaux correspondant à $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La Figure 5 permet d'apprécier la bonne séparation chromatographique du benzène et des 10 interférents donnés par la norme. L'interférant le plus proche du benzène est le tétrachlorométhane. Un calcul du facteur de résolution entre le benzène et le tétrachlorométhane sera donc conduit.

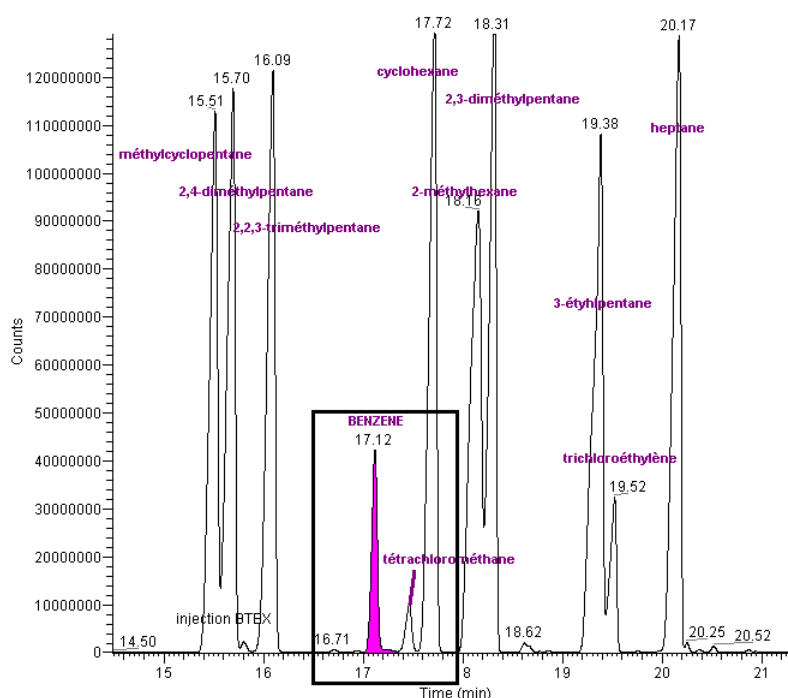


Figure 5 : Chromatogramme représentant le benzène et ses 10 interférents

Dans le cadre des incertitudes, il est précisé dans le Tableau 2 que le facteur de résolution doit être supérieur à 1. Le facteur de résolution se calcule de la manière suivante (d'après l'annexe G de la norme) :

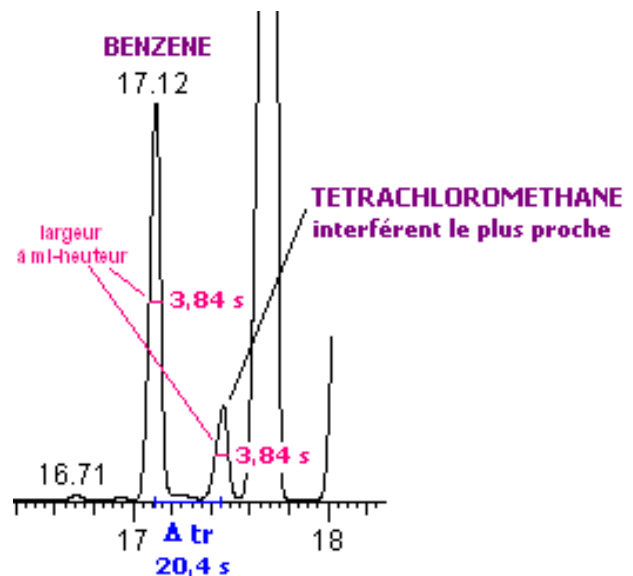
$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 (l_{\text{benzène}} + l_{\text{intérférent}})} \quad (\text{eq. 3.8}), \text{ avec } l : \text{ largeur du pic à mi-hauteur.}$$

Pour le tétrachlorométhane :

$$R = \frac{20,4}{8,85 \times (3,84 + 3,84)} = 3,13$$

$$R > 1$$

Les exigences de la norme sont remplies en ce qui concerne la sélectivité.



3.4 DÉTERMINATION DE L'INCERTITUDE

Compte tenu du fait que le développement analytique débute, de nombreux paramètres manquent encore pour conduire le calcul global de l'incertitude.

Nous avons tous les paramètres nécessaires pour le volume de l'échantillon. Il manque encore les paramètres relatifs à l'efficacité de désorption et à la conservation de l'échantillon. En ce qui concerne la masse de benzène mesurée (c'est-à-dire la partie analytique), nous n'avons vérifié que le paramètre sélectivité. Il faudra déterminer les paramètres suivants : masse de benzène dans les étalons, écart de linéarité de la fonction d'étalonnage, dérive de la réponse entre deux étalonnages, répétabilité de l'analyse.

Dès que l'ensemble de ces champs sera renseigné, le calcul de l'incertitude sera conduit.

essais d'intercomparaisons des méthodes actives et passives

3.5 METHODES DE PRELEVEMENT

Comme décrit précédemment, deux méthodes existent pour le prélèvement du benzène dans l'air ambiant : le prélèvement actif et le prélèvement passif.

3.5.2 PRÉLÈVEMENT ACTIF

Il est réalisé par pompage de l'air à échantillonner à travers des tubes remplis d'adsorbant contenant de un à trois lits d'adsorbants suivant le cas.

Pour les BTEX, il est recommandé d'utiliser des noirs de carbone graphités à surface spécifique moyenne, de l'ordre de 100 m²/g : Carbotrap, Carbopack B, Carbopack X, Carbograph 4.... Ces adsorbants présentent l'avantage d'être peu hydrophiles, ce qui permet de prélever des volumes d'air important, même en présence de fortes humidités relatives, sans piéger de quantités notables d'eau.

Le paramètre limitant pour le prélèvement actif est le volume de perçage (cf.4.2.1.1). Celui-ci limitera le volume maximum d'air à prélever et par conséquent la durée du prélèvement.

De nombreuses études, sur le volume de perçage de différents adsorbants (Carbotrap B Carbosieve SIII), ont été menées depuis de nombreuses années à l'INERIS (P. Foley *et al.*, 1998 ; P. Foley *et al.*, 1999 ; P. Foley *et al.*, 2001), et il a été démontré que ce volume de perçage, à des niveaux de concentration de COV de l'ordre du ppb, était indépendant de la concentration.

Une autre étude sur le volume de perçage a été menée par le NPL (National Physical Laboratory, Teddington, UK), avec des tubes de type Perkin – Elmer remplis d'adsorbant de type Carbopack X, sous atmosphère contrôlée. Le volume de perçage du benzène sur le Carbopack X, mesuré par une méthode indirecte, a été trouvé comme étant égal à (5400 ± 740) l/g, ce qui suggère que cet adsorbant est utilisable pour des prélèvements de longue durée (Martin *et al.*, 2002).

C'est donc au vu de ces résultats qu'il a été décidé d'utiliser le carbopack X en tant qu'adsorbant pour les prélèvements actifs, comme le NPL, de façon à pouvoir mener des essais sur une et deux semaines.

Au niveau du pompage, les débits recommandés pour les tubes cités précédemment sont compris entre 10 et 200 ml/min. Pour notre part, nous travaillons à des débits de 10 ml/min de façon à être sûrs de ne pas atteindre le volume de prélèvement sécurisé (SSV : Safe Sampling Volume), qui correspond à 70% du volume de perçage, conformément aux préconisations de la norme NF EN 14662-1.

3.5.3 PRÉLÈVEMENT PASSIF

3.5.3.1 PRINCIPE

Il est réalisé à l'aide de tubes à diffusion. Le prélèvement est ainsi réalisé sur des périodes longues et intègre les variations des concentrations. La durée d'exposition, ainsi que la température ambiante sont prises en considération pour la détermination des concentrations en COV.

Les adsorbants utilisés et les précautions d'emploi sont les mêmes que pour les tubes actifs.

La caractéristique principale du tube à diffusion est sa vitesse (ou débit) de prélèvement, qui représente la quantité de matière adsorbée en fonction du temps.

Ce débit de prélèvement varie avec :

- La nature du composé et de l'adsorbant (sous forme d'affinité),
- La concentration et le temps d'échantillonnage, ces deux données étant liées sous la forme d'une dose,
- La température ambiante lors du prélèvement. Celui-ci étant réalisé par adsorption physique, une augmentation de la température rend le piégeage moins efficace. Si la température moyenne lors de l'exposition est trop différente de 25°C, une correction peut être effectuée lors du calcul de la concentration à partir de la masse de produit analysée (Del Gratta *et al.*, 2004).
- La vitesse du vent.

Il existe deux types de tubes : les tubes axiaux, qui ressemblent beaucoup aux tubes actifs à une zone d'adsorbant, et les tubes radiaux.

3.5.3.2 DÉBITS DE PRÉLÈVEMENT DES TUBES PERKIN ELMER

Pour le Carbpack X, une étude anglaise du NPL (Martin *et al.*, 2002), a permis de déterminer les débits de prélèvements des BTEX.

Pour le Carbo-pack B, une étude menée par l'INERIS, dans le cadre du LCSQA (Zdanevitch *et al.*, 2003), a permis de calculer les débits de prélèvements pour les BTEX sur une période allant de zéro à 14 jours, les débits à t_0 étant une valeur calculée et non pas mesurée.

Nous avons aussi pu comparer ces valeurs avec celles des débits de prélèvements des BTEX indiquées dans la norme NF EN ISO 16017-2 (celle de l'éthylbenzène pour 7 jours n'étant pas fournie, nous avons utilisé par défaut celle pour 14j).

Les différents débits de prélèvement pour les tubes Perkin Elmer sont récapitulés dans le tableau n°8 :

		Carbo-pack X (ng.ppm-1.min-1)	Carbo-pack B ISO (ml/min)	Carbo-pack B INERIS (ml/min)
7 jours	Benzène	1.99	0.67	0.61
	Toluène	2.23	0.57	0.52
	Xylènes	1.79	0.54	0.42
	Ethylbenzène		0.50	
14 jours	Benzène	1.99	0.63	0.55
	Toluène	2.23	0.56	0.52
	Xylènes	1.79	0.47	0.42
	Ethylbenzène		0.50	

Tableau n°8 : débits de prélèvements des tubes Perkin Elmer de chaque adsorbant pour une durée de 7 et 14 jours

3.5.3.3 DÉBITS DE PRÉLÈVEMENTS DES TUBES RADIELLO

En ce qui concerne les tubes Radiello, de nombreuses études ont été menées par le LCSQA (Leoz – Garzandia *et al.*, 2005 ; Plaisance *et al.*, 2004 ; Zdanevitch *et al.*, 2003), pour évaluer les performances de ce type de tubes passifs.

En se basant sur l'ensemble des résultats, les débits d'échantillonnage des cinq composés ont été modélisés par l'EMD à l'aide de régressions polynomiales d'ordres multiples. Seules les variables qui influencent significativement le résultat ont été intégrées au modèle.

Pour chaque débit d'échantillonnage, deux équations ont été établies, l'une adaptée aux expositions inférieures ou égales à sept jours et l'autre aux expositions supérieures à sept jours (Plaisance *et al.*, 2004). Les débits d'échantillonnage modélisés sont présentés dans le tableau n°9 :

	Débit d'échantillonnage modélisé pour des expositions de 1 à 7 jours	Débit d'échantillonnage modélisé pour des expositions de 7 à 14 jours
Benzène	$D_{\text{éch}} = 31.5 - 0.18 \cdot T - 0.01 \cdot C$	$D_{\text{éch}} = 29.9 - 0.052 \cdot t^2 + 0.21 \cdot C + 0.71 \cdot t - 0.06 \cdot (C \cdot t) - 0.18 \cdot T$
Toluène	$D_{\text{éch}} = 28.6 - 0.075 \cdot C + 0.03 \cdot T$	$D_{\text{éch}} = 29.05 - 0.085 \cdot C - 0.105 \cdot t + 0.05 \cdot T$
Ethylbenzène	$D_{\text{éch}} = 23.5 - 0.48 \cdot C + 0.11 \cdot T$	$D_{\text{éch}} = 23.15 - 0.36 \cdot C + 0.075 \cdot t - 0.029 \cdot (C \cdot t) + 0.115 \cdot T$
m+p – Xylène	$D_{\text{éch}} = 20.8 - 0.18 \cdot C + 0.1 \cdot T$	$D_{\text{éch}} = 20.7 - 0.19 \cdot C + 0.06 \cdot t + 0.11 \cdot T$
o - Xylène	$D_{\text{éch}} = 21.4 - 0.4 \cdot C + 0.11 \cdot T$	$D_{\text{éch}} = 21.3 - 0.4 \cdot C + 0.11 \cdot T + 0.008 \cdot C \cdot t$

Tableau n°9 : débits des BTEX pour les tubes Radiello modélisés par l'EMD.

$D_{\text{éch}}$: Débit d'échantillonnage en cm^3/min ; T : température en $^{\circ}\text{C}$; t : durée d'exposition en jour

C : concentration mesurée du composé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

D'autres valeurs de débits d'échantillonnage du tube Radiello, sont utilisées par la Fondation Salvatore Maugeri (FSM), qui est le fabricant de ce type de tubes, sont indiquées dans le tableau n°10 :

	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m+p– xylène	o–xylène
Exposition de 7 jours	27.8	30.0	25.7	26.6	24.6
Exposition de 14 jours	26.8	30.0	25.7	26.6	24.6

Tableau n°10 : débits des BTEX pour les tubes Radiello préconisés par la FSM.

Ces valeurs sont déduites d'essais en chambre d'exposition réalisés à 25°C par la FSM et sont donnés en cm^3/min .

Comme le préconise la FSM, une correction de température doit être appliquée à l'ensemble des débits d'échantillonnage, en utilisant la relation suivante :

$$D_{\text{éch } T} = D_{\text{éch } 25} * \left(\frac{273 + T}{298} \right)^{1,5}$$

$D_{\text{éch } T}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le composé visé (en cm³/min) à une température T

$D_{\text{éch } 25}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le composé visé (en cm³/min) à une température de 25°C (valeurs normalisées données dans le tableau n°3)

T : la température en °C.

3.6 PRÉSENTATION DES APPAREILS

Pour la réalisation de notre étude, les différents appareils de prélèvements actifs actuellement commercialisés ont été installés et reliés en parallèle, à la chambre d'exposition. De plus, un système mis en œuvre par Airparif, basé sur le principe de l'appareil du NPL, a aussi été testé.

3.6.1 LE CONTROLLED FLOW AIR SAMPLER (CFAS) DU NPL

3.6.1.1 CARACTÉRISTIQUES

Ce préleveur se présente sous la forme d'une boîte de dimensions 40*40*20 cm, muni d'une pompe connectée par un tuyau flexible en PFA (cf. annexe 3). Le prélèvement s'effectue sur deux tubes, de type Perkin Elmer, en alternance par cycle de huit minutes à un débit de 10 ml / min. Si la concentration obtenue sur chaque cartouche n'est pas du même ordre de grandeur, alors le prélèvement n'est pas considéré comme valide. De plus le fait de prélever en alternance sur deux tubes permet d'éviter d'atteindre le volume de prélèvement sécurisé (cf. 3.1).

Cet appareil est constitué :

- d'un régulateur de débit massique (RDM),
- d'une électrovanne qui permet de basculer d'un tube à l'autre,
- d'un compteur de temps, situé sur le dessus de l'appareil, qui mesure le temps de prélèvement, effectué sur chaque tube, en heures décimales et non pas en heures et minutes. Le compteur défile lorsque le prélèvement

s'effectue sur le premier tube, et reste bloqué lors du prélèvement sur le deuxième,

- d'une unité de contrôle qui gère les différents cycles et qui signale, à l'aide d'une LED verte clignotante à intervalle régulier (huit secondes), le bon fonctionnement du prélèvement. En cas de problème quelconque (coupure de courant, diminution du débit...) celle-ci s'arrête de clignoter. Chaque cycle de prélèvement commence toujours sur le tube B pour une durée de huit minutes,
- de filtres qui ont été disposés de façon à éviter de boucher les parties sensibles du préleveur,
- d'une pompe volumétrique située à côté de l'appareil, et dont le bouton marche arrêt a été court-circuité de façon à éviter tout arrêt intempestif (elle s'allume et s'éteint en même temps que le préleveur), qui aspire à un débit de trois litres par minute. Un by-pass permet que seul un débit de 10 ml/min passe sur les tubes.

Ce préleveur est utilisé par les réseaux anglais, de surveillance de la qualité de l'air, pour la mesure du benzène.

Le préleveur étant un appareil anglais, il fonctionne donc sur du 240V. Un adaptateur est donc à prévoir de façon à pouvoir le connecter sur du 220V.

Un panneau sur le côté, pouvant être fermé à clef, permet d'avoir accès à l'intérieur du préleveur,.

Les deux tubes sont situés sur le dessus de l'appareil de façon à faciliter leur installation, et sont facilement mis en place en les enfichant dans les embouts Swagelock.

Le coût de cet appareil est de 10600 euro environ (7000 livres sterling).

3.6.1.2 AVANTAGES

Le CFAS est un appareil très simple d'utilisation du fait que le prélèvement démarre dès la mise sous tension et s'arrête lorsqu'on le débranche. Cette caractéristique permet aussi le redémarrage automatique suite à une coupure de courant.

De plus, le compteur de temps permet, si on arrête l'appareil à la fin du cycle sur le tube A, de connaître avec précision la durée effective du prélèvement. Connaissant le débit, le volume prélevé est facilement calculable.

3.6.1.3 INCONVÉNIENTS

Aucune programmation de l'appareil n'est possible du fait de l'absence d'interface informatique. Il faut donc être présent pour lancer puis arrêter le prélèvement.

Il n'y a pas non plus de possibilité de savoir si tout s'est déroulé correctement lors du fonctionnement de l'appareil. Seul le compteur de temps permet de savoir si l'appareil a été arrêté durant un certain laps de temps. Mais cela ne permettra en aucun cas de savoir quand cet arrêt a eu lieu, ni quelles en auront été les causes (diminution du débit, coupure de courant...).

Vu le circuit qui effectue l'air à l'intérieur du préleveur, du fait de la présence du by-pass, il est peu aisé de mesurer et de régler le débit.

Du fait que le compteur de temps indique le temps de prélèvement effectué sur chaque tube, et non pas le temps global, il faut être sûr d'avoir arrêté l'appareil à la fin du cycle sur le tube A ou à défaut connaître avec précision l'heure de début et de fin de prélèvement.

3.6.2 L'UMEG DU LUBW

3.6.2.1 CARACTÉRISTIQUES

Ce préleveur (cf. annexe 3), plus sophistiqué que les deux précédents du fait de la présence d'une interface informatique, est constitué :

- d'une pompe, située à l'intérieur du préleveur,
- d'un écran de contrôle et d'un clavier de commande permettant de lancer une programmation,
- d'un chargeur de tubes amovibles, contenant jusqu'à quatorze tubes plus un pour la purge,
- d'un RDM,
- d'électrovanne permettant le passage d'un tube à l'autre,
- de filtre,
- et d'un lecteur de disquette et d'un transpondeur pour le transfert des données.

Les dimensions de ce modèle sont de : 44*44*18 cm.

Contrairement au modèle du NPL, ici le prélèvement s'effectue en continu sur un seul tube. Il n'est pas aisé, sur ce modèle, de travailler en alternance sur deux tubes à moins de réaliser une programmation longue et fastidieuse. Il est par contre

possible de travailler successivement sur deux tubes, ou plus (jusqu'à quatorze), si nous voulons éviter d'avoir un volume de prélèvement trop important en travaillant sur un seul tube.

Un programme informatique, simple d'utilisation est fourni avec l'appareil de façon à déterminer les paramètres de prélèvement. Peuvent être choisis : le nombre de tubes sur lesquels s'effectuent la mesure, le débit auquel nous souhaitons travailler, la date et heure de début de prélèvement ainsi que le volume à prélever.

Le programme peut être élaboré sur un ordinateur, puis transféré au préleveur par le biais d'une disquette ou par le transpondeur. Une alternative consiste à connecter à l'appareil, un écran et un clavier pour préparer directement la programmation désirée sans avoir besoin de la transférer par la suite.

Le coût de ce préleveur, via son distributeur qui est le MLU, est de : 13000 euro auxquels il convient d'ajouter 1854 euro pour le chargeur amovible.

3.6.2.2 AVANTAGES

L'UMEG est un appareil simple d'utilisation, dont l'interface informatique, très sobre, est facile d'utilisation.

La présence d'un lecteur de disquette et d'un transpondeur, ainsi que la possibilité de brancher en direct un écran et un clavier, permettent de réaliser et de transmettre aisément le programme de prélèvement voulu.

L'écran de contrôle permet de visualiser en temps réel l'état d'évolution du prélèvement en cours.

Enfin la prise d'échantillon rapide de type Swagelock permet l'installation instantanée d'un tuyau flexible pour réaliser le prélèvement à l'endroit voulu.

3.6.2.2 INCONVÉNIENTS

En cas de coupure de courant, le prélèvement s'arrête, mais il est normalement possible de récupérer le volume échantillonné.

Du fait de la présence d'un chargeur de tube amovible, la durée de la mise en place des tubes se retrouve rallongée par rapport à celle du modèle du NPL.

Une mise à jour, du programme informatique, serait souhaitable de façon à l'optimiser et éliminer les diverses pannes qui peuvent avoir lieu (difficulté de démarrage, blocage de l'écran de contrôle).

3.6.3 LE S.A.S.S. DE TERA ENVIRONNEMENT

3.6.3.1 CARACTÉRISTIQUES

Le S.A.S.S. (cf. annexe 4), est le modèle le plus sophistiqué, surtout au niveau de son interface informatique qui est la plus évoluée et qui présente le plus de possibilité. Il est constitué :

- de deux rampes d'échantillonnage, contenant chacune douze tubes plus un de purge, dont une est munie d'une cellule à effet Peltier, permettant de travailler à température constante et contrôlée,
- d'un capot de protection en plexiglas,
- d'une pompe, située là aussi à l'intérieur,
- d'un RDM,
- d'électrovannes,
- d'une liaison RS232 permettant la communication avec un ordinateur,
- d'un afficheur servant à visualiser le débit de prélèvement,
- de diodes grâce auxquelles il est possible de connaître l'état du prélèvement (en cours, arrêté, fini...)
- et de deux entrées d'air (à pas de vis) pour la prise d'échantillons, au format 1/8.

Le S.A.S.S. se présente sous la forme d'un coffret de dimensions : 50*30*41cm.

La programmation du prélèvement se fait par l'utilisation d'une interface pratique et simple d'utilisation. Il faut tout d'abord rentrer le nombre de prélèvements à réaliser. Puis après avoir validé et saisi, ou non, les commentaires sur le prélèvement à effectuer (conditions, lieu...), nous arrivons sur un deuxième écran sur lequel sont programmés les heures et dates de début et fin de prélèvement, le débit d'échantillonnage, le numéro du tube sur lequel s'effectuera le prélèvement, ainsi que le temps entre deux mesures (vérification du débit et mesure de la température à intervalle donné par l'intermédiaire de capteurs). Si plusieurs prélèvements sont prévus, il convient de rentrer les données pour chaque tube.

Une fois validée la programmation, un tableau récapitule les données rentrées, qui restent modifiables tant qu'elles n'ont pas été transférées au S.A.S.S. Ensuite trois modes différents de démarrage sont possibles :

- Le démarrage normal, qui s'effectuera aux heures et dates prévues.
- Le démarrage immédiat dès la remise sous tension. Si la programmation est effectuée à l'avance, puis l'appareil emmené sur le terrain, par exemple, la séquence commencera dès que le S.A.S.S. sera mis sous tension. La durée du prélèvement sera conservée, mais l'origine des temps sera modifiée et sera celle de l'allumage de l'appareil.
- Le démarrage immédiat dès le transfert des données. Là aussi la durée est conservée et l'origine des temps modifiée et sera cette fois-ci l'heure de transfert des données.

Lorsque le prélèvement est en cours, et si le S.A.S.S. est toujours connecté à un ordinateur via la liaison RS232, il est possible de visualiser son état d'avancement, à savoir l'heure et la date du démarrage et le temps restant. Si le fonctionnement de l'appareil est correct depuis le début, et si aucune coupure de courant n'a eu lieu, il s'affiche un message indiquant : « Aucun défaut constaté, fonctionnement normal ». Enfin les valeurs données par les capteurs sont aussi visualisables sur cet écran, mais sont données en volts.

Une fois le prélèvement effectué, il est possible de récupérer un rapport contenant diverses informations sur celui-ci, à savoir : les heures et dates exactes de début et fin de prélèvement, le volume total passé sur les tubes, avec la possibilité d'avoir le volume corrigé à 20°C si ce n'était pas la température d'échantillonnage, les mesures effectuées par les capteurs ainsi qu'une indication sur les défauts électriques survenus ou non.

En cas de coupure de courant, le prélèvement s'arrête et l'appareil ne redémarrera que dans le cas où un autre a été prévu. Sur le rapport final seront indiquées la date et l'heure exacte à laquelle l'arrêt a eu lieu, ce qui permet de recalculer le volume réellement prélevé.

Le coût du S.A.S.S., du fait de ses différentes options (deux rampes d'échantillonnage, cellule à effet Peltier...) est, comparé aux autres modèles, forcément plus important et s'élève à 20000 €.

Au vu des résultats qui seront obtenus par les études menées par le LCSQA (INERIS et EMD), un nouveau modèle devrait être disponible d'ici fin 2006. Seront conservés : la partie électronique, le logiciel de pilotage, le système de pompage et le RDM.

Par contre les deux rampes d'échantillonnages seront supprimées, ainsi que la cellule à effet Peltier, pour être remplacés par un prélèvement effectué seulement sur un ou deux tubes, à priori mis en double. Les dimensions du S.A.S.S. seront du en conséquence revues à la baisse et devraient être de 40*30*25 cm.

Le coût devrait lui aussi être fortement diminué et devrait normalement ne pas excéder les 8000 €.

3.6.3.2 AVANTAGES

Le principal avantage du S.A.S.S. est son logiciel informatique simple, convivial et pratique d'utilisation.

La présence de deux de rampes d'échantillonnages permet de mettre deux tubes en parallèle et donc d'avoir une marge de sécurité en cas de problème sur un des tubes.

Le suivi en temps réel est vraiment pratique et permet de vérifier le bon déroulement du prélèvement en cours.

L'enregistrement de tout événement survenu au cours de la prise d'échantillon est vraiment pratique, en cas de coupure de courant notamment, car il est possible de récupérer le volume réellement passé sur les tubes.

Les différents modes de démarrages possibles peuvent se révéler intéressants en cas de déplacement.

3.6.3.3 INCONVÉNIENTS

L'inconvénient majeur du S.A.S.S. est l'arrêt complet du prélèvement en cas de coupure de courant. Si celle-ci a lieu rapidement après le lancement, alors que le prélèvement est prévu pour une durée assez longue, seul un faible volume aura été prélevé.

Du fait de la présence de rampes d'échantillonnages, la mise en place des tubes se retrouve rallongée par rapport aux modèles du NPL et d'AirParif.

3.6.4 RÉCAPITULATIF

	Avantages	Inconvénients	Coût
NPL	➤ Simple d'utilisation ➤ Redémarrage automatique ➤ Présence d'un compteur	➤ Pas de programmation ➤ Mesure du débit délicate	➤ 10600 euro
LUBW	➤ Simple d'utilisation ➤ Interface informatique simple ➤ Disquette et transpondeur ➤ Ecran de contrôle ➤ Prise rapide Swagelock	➤ Arrêt en cas de coupure de courant ➤ Mise en place des tubes plus longue ➤ Pannes informatiques fréquentes	➤ 13000 euro (préleveur) ➤ 1854 (chargeur)
TERA Environnement	➤ Interface informatique simple et pratique ➤ Deux tubes en parallèle ➤ Suivi temps réel ➤ Enregistrement de tous événements avec récupération volume prélevé ➤ Différents modes de démarrage	➤ Arrêt en cas de coupure de courant ➤ Mise en place des tubes plus longue	➤ 20000 euro ➤ 8000 euro (version modifiée pour le prélèvement BTEX, 2006)
Système d'AirParif	➤ Simple d'utilisation ➤ Tubes faciles à installer ➤ Arrêt automatique	➤ Absence de compteur ➤ Pas d'interface informatique ➤ Arrêt en cas de coupure de courant	

Tableau n°11 : Récapitulatif des avantages, inconvénients et coûts des différents préleveurs

3.7 ESSAIS REALISES

3.7.1 RAPPEL DES OBJECTIFS

Le principal objectif de ce projet est de comparer les performances de différents systèmes de prélèvements actifs existants sur le marché, pour le mesurage du benzène dans l'air. Quatre appareils ont donc été testés : le CFAS du NPL (R.U.), l'UMEG du LUBW (Al.), le SASS de chez TERA Environnement (Fr.) ainsi qu'un modèle monté par AirParif .

Les AASQA, ayant largement utilisés les systèmes de prélèvements passifs, les tubes passifs Radiello et PE (Carbopack B et Carbopack X) ont aussi été étudiés simultanément de façon à pouvoir connaître la justesse des résultats obtenus par comparaison avec ceux obtenus avec des prélèvements actifs.

Les durées des prélèvements ont été choisies par rapport aux habitudes de travail des AASQA, à savoir 7 et 14 jours.

Un analyseur en continu, de type VOC 71M est aussi mis en parallèle des autres systèmes de prélèvement.

3.7.2 PRÉPARATION DES TUBES

3.7.2.1 TUBES ACTIFS

En accord avec les premiers essais, réalisés par l'EMD, sur le volume de perçage (ou claquage) du Carbopack X, et suite à la réunion du GT (Groupe de Travail) benzène du 23 juin 2006, il a été décidé de réaliser d'augmenter la masse d'adsorbant dans les tubes. Nos essais ont donc été conduits avec des tubes contenant 450 mg d'adsorbant de type Carbopack X de mesh (taille de grain) 40/60.

Les tubes utilisés sont des tubes de type Perkin Elmer (cf. fig.1) et sont préparés de la manière suivante :

- introduction d'une faible quantité de fibres de verre, pour éviter la perte d'adsorbant.
- mise en place de la quantité voulue et connue de Carbopack X.
- introduction d'une deuxième zone tampon de fibre de verre.
- mise en place d'un ressort de maintien, permettant de retenir le tout à l'intérieur du tube.

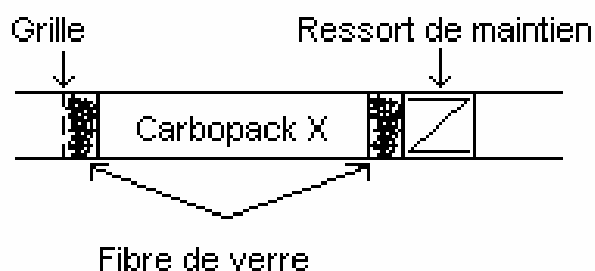


Figure n°6 : Tube actif Perkin Elmer

Chaque tube est ensuite saturé par injection d'1 μ l de solution concentrée en BTEX (100 g/l en benzène) vaporisé. La solution est injectée, à l'aide d'une micro-seringue dans la chambre de vaporisation, du désorbeur thermique de tube Dynatherm, chauffée à 300°C pendant 7 min (puis refroidie en 7 min jusqu'à 60°C). Un flux d'hélium balaye en permanence la chambre de vaporisation, puis passe dans le tube contenant l'adsorbant, placé en sortie, à un débit d'environ 15 ml/min.

Les tubes ainsi préparés sont ensuite introduits dans le conditionneur Markes, où ils sont chauffés à 350°C pendant 24 h sous un flux constant d'hélium, à 70 ml/min, de façon à désorber les BTEX fixés précédemment.

Chaque tube est ensuite vérifié au GC – FID, de façon à s'assurer que la désorption a été effectuée correctement.

3.7.2.2 TUBES PASSIFS

Les tubes de type Radiello commandés, sont préparés à la Fondation Salvatore Maugeri (FSM) en Italie. Ils sont constitués d'une membrane poreuse en polyéthylène de forme cylindrique (code 120-2), dans laquelle une cartouche (code 145) contenant du Carbograph 4 (adsorbant) est insérée. Les principales caractéristiques de ce matériau adsorbant sont décrites dans un rapport LCSQA – EMD (Plaisance et al., 2002).

Les tubes Radiello sont vissés sur une plaque d'appui pour la phase d'exposition dans l'air ambiant (cf. fig. 7).

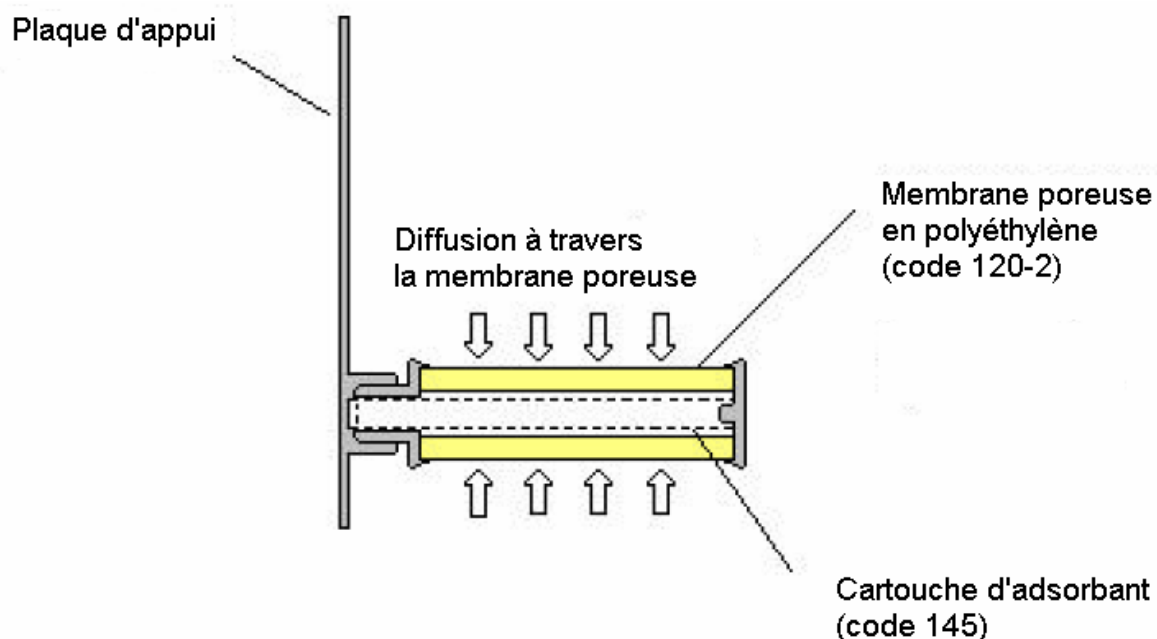


Figure n°7 : Caractéristiques du tube Radiello

Les tubes passifs PE, à diffusion axiale, contenant du Carbopack B ou du Carbopack X sont préparés de façon similaire à celle utilisée pour les tubes PE actifs. La principale différence est la quantité d'adsorbant introduite dans ces tubes qui est d'environ 200 mg pour le Carbopack X et qui correspond à une longueur de diffusion dans le tube de 15 mm pour le Carbopack B.

La quantité d'adsorbant utilisée, est plus faible que celle des tubes actifs, car la diffusion des composés visés, se fait uniquement sur une faible partie du tube.

Une tête de diffusion est placée à l'extrémité marquée de rainures (où est située la grille) de façon à optimiser la diffusion des composés. L'autre extrémité des tubes est obstruée par un bouchon à vis de type Swagelock.

Pour chaque type de tubes passifs, six tubes plus un servant de blanc (dans son tube en verre), sont introduits dans la chambre d'exposition, à l'aide d'un portoir (cf. Annexes 5 et 6). La quantité de benzène présente sur les blancs ne doit pas excéder :

- 2 ng pour les tubes contenant du Carbopack X ou du Carbopack B (NF EN 14662-4),
- 10 ng pour les tubes radiello (GT benzène du 23/06/06).

Dans le cas contraire, la quantité de benzène présente sur les blancs, devra être déduite de la masse de benzène adsorbée sur chaque échantillon.

Chaque type de tube est conditionné durant 24h à 350°C avant prélèvement sur le conditionneur Markes. Les blancs ainsi obtenus sont systématiquement inférieurs aux limites de quantification, ce qui permet de s'affranchir de la correction à effectuer en cas de présence de benzène.

3.7.3 DÉROULEMENT DES ESSAIS

Deux séries d'essais, sur sept et quatorze jours à chaque fois, sont menées dans les conditions dites normales puis extrêmes hautes.

Les conditions normales sont :

- Une concentration en benzène égale à la valeur limite (LV) soit 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.
- Une température de 20°C.
- Une humidité relative de 50%.

Les conditions extrêmes hautes sont :

- Une concentration égale à 5 LV soit 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- Une température de 30°C
- Une humidité relative de 80%.

Tous ces essais sont réalisés avec une vitesse de vent de 1 m/s de façon à s'affranchir de l'influence du vent sur les débits de prélèvements des tubes passifs.

D'autres composés, toluène, éthylbenzène et xylènes (ortho et méta), ont également été introduits dans la chambre avec des rapports de concentrations proches de ceux rencontrés dans les analyses d'air ambiant effectuées par les AASQA (Airmaraix ; ASPA). Seul le m – xylène est présent mais avec un rapport de concentration identique à celui des m et p – xylènes dans l'air, qui de toutes façons sont indissociables lors de l'analyse. Ces composés sont introduits simultanément au benzène par le biais d'un mélange gazeux contenu dans une bouteille de type B50 réalisée par Air Products. Ce mélange a une composition de : 5 ppm en benzène, 2 ppm en éthylbenzène, 7 ppm en m-xylène, 2 ppm en o-xylène et 16.8 ppm en toluène.

Les prélèvements actifs sont réalisés, en alternance sur deux tubes, pour l'appareil du NPL ainsi que pour le système mis en œuvre par AirParif, sur un seul tube pour l'UMEG, et sur deux tubes en parallèle pour le SASS. Chaque appareil est relié à

une ligne de prélèvement commune (cf. Annexe 7) via un tuyau en téflon (1/4) d'une longueur de 1,50 m chacun.

Des problèmes de fuites au niveau du chargeur de tubes, non résolus au cours de cette étude, n'ont pas permis d'utiliser l'appareil de l'UMEG.

Initialement, un analyseur en continu de type VOC 71M mis à disposition par Environnement SA, avait également été prévu, d'une part, afin de faire le suivi en continu de la concentration en BTEX dans la chambre d'exposition et d'autre part, pour faire partie intégrante de l'inter-comparaison des méthodes. Malheureusement l'appareil mis à disposition n'a jamais fonctionné correctement et les résultats n'ont pas pu être utilisés pour cette étude.

La concentration dans la chambre est donc établie par calcul. Le calcul fait intervenir les concentrations des bouteilles étalon (certifiées) et les débits des étalons et des gaz de dilution lus sur l'unité de contrôle des RDM, l'étalonnage des RDM étant préalablement fait.

Pour les tubes passifs, aussi bien les Radiello que les Perkin Elmer, les prélèvements s'effectuent, à chaque fois, en parallèle sur six tubes plus un non exposé servant de blanc.

Deux campagnes de mesures sur Paris, d'une durée de 7 et 14 jours, sur la station de mesure de Châtelet – les Halles, mise à disposition par AirParif, seront aussi effectuées. Ce site a été choisi du fait de la présence d'un Turbomatrix On-line. Au vu, de l'état d'avancement des essais, et des données fournies par AirParif, sur les mesures de benzène effectuées en 2005 (cf. tableau n°12), nous avons décidé d'effectuer les campagnes de prélèvement à partir de novembre, période à partir de laquelle les concentrations en benzène apparaissent comme étant les plus élevées.

Concentration moyenne journalière en benzène	Septembre 2005	Octobre 2005	Novembre 2005	Décembre 2005
$C < 1 \mu\text{g} / \text{m}^3$	41%	19%	7%	13%
$1 < C < 1,5 \mu\text{g} / \text{m}^3$	41%	29%	41%	29%
$1,5 < C < 2 \mu\text{g} / \text{m}^3$	11%	39%	28%	45%
$C > 2 \mu\text{g} / \text{m}^3$	7%	13%	24%	13%

Tableau n°12 : Répartition des concentrations moyenne journalière en benzène à l'automne 2005.

3.7.4 MÉTHODE ANALYTIQUE

Une fois exposés, les tubes ont été analysés dans le laboratoire de l'INERIS, selon le protocole suivant :

Matériel utilisé

- Thermodésorbeur ATD 400 Perkin Elmer.
- Chromatographe Chrompack Cp-9002.
- Colonne CPSIL 5-CB (50m ; 0.32mm ID ; 1.2µm)

Programmations en température

Transfert de l'échantillon vers la chaîne analytique (ATD 400) :

- Température de désorption primaire de 395°C.
- Température de cryofocalisation à -30°C.
- Température de désorption secondaire à 325°C.

Analyse chromatographique (Chrompack CP-9002) :

- Programme de température du four : de 40°C à 105°C (2,5°C/min) puis 10°C/min jusqu'à 235°C, puis isotherme pendant 10 minutes.

Etalonnage

Etalonnage externe par vaporisation de solutions étalons liquides préparées dans du méthanol. Les solutions sont préparées par dilution d'une solution à 100 mg/ml en benzène (et avec des rapports en autres composés identiques à ceux du mélange gazeux).

3.7.5 RÉSULTATS DES ESSAIS À 5 µG/M³ EN BENZÈNE

3.7.5.1 FIDÉLITÉ DES MÉTHODES

Dans le tableau suivant (n°13), sont présentés les résultats pour chaque type de préleveur (actif et passif) pour des durées d'exposition de 1 et 2 semaines aux conditions dites « normales » (cf. 5.3.3).

Les couleurs et les nuances des différentes colonnes du tableau, qui représentent chaque type de prélèvement, seront reprises dans les graphiques avec les histogrammes pour une meilleure compréhension.

		Concentrations en µg/m3																								
		Méthodes actives									Méthodes passives												C attendue			
		Air Parif			NPL			TERA			Radiello (débits EMD modélisés)			Radiello (débits FSM)			Carbopack B (débits INERIS)			Carbopack B (débits ISO 16017- 2)					Carbopack X	
Durée	Composés	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	Moy	±	2σ	
7 jours	benzène	4.4	±	0.2	5.3	±	0.1	4.6	±	0.3	4.6	±	0.5	4.8	±	0.5	3.9	±	1.8	3.5	±	1.6	5.9	±	0.9	5.00
	toluène	13.0	±	1.2	14.9	±	0.7	17.9	±	0.2	19.9	±	1.9	18.8	±	1.8	15.3	±	4.5	13.9	±	4.1	20.1	±	2.5	19.82
	m-xylène	7.7	±	0.4	8.3	±	0.4	4.9	±	1.4	9.3	±	1.3	7.6	±	1.1	9.9	±	2.7	7.7	±	2.1	14.2	±	1.5	9.51
	o-xylène	2.0	±	0.1	2.2	±	0.1	1.3	±	0.7	2.2	±	1.9	2.0	±	1.8	2.7	±	0.6	2.1	±	0.5	4.0	±	0.4	2.72
	éthylbenzène	1.9	±	0.1	2.1	±	0.1	1.3	±	0.6	2.3	±	0.3	2.2	±	0.3		±		2.1	±	0.6		±		2.72
14 jours	benzène	5.0	±	0.0	5.0	±	0.0	5.0	±	0.1	4.9	±	0.3	4.3	±	0.3	4.8	±	0.2	4.2	±	0.2	4.9	±	0.4	5.00
	toluène	16.7	±	0.1	16.3	±	0.0	17.3	±	0.2	19.8	±	2.3	18.2	±	2.1	15.3	±	0.5	14.2	±	0.5	14.1	±	0.5	19.82
	m-xylène	7.0	±	0.1	7.6	±	0.0	7.1	±	0.1	7.3	±	0.8	6.7	±	0.7	7.3	±	0.9	6.5	±	0.8	7.6	±	0.4	9.51
	o-xylène	2.1	±	0.0	2.1	±	0.0	2.1	±	0.1	2.6	±	0.3	2.5	±	0.3	1.3	±	0.2	1.1	±	0.1	1.4	±	0.1	2.72
	éthylbenzène	1.5	±	0.0	1.5	±	0.0	1.7	±	0.0	2.0	±	0.2	1.9	±	0.2		±		1.2	±	0.1		±		2.72

Tableau n°13 : résultats des essais de 7 et 14 jours aux conditions dites « normales »

Nous observons des intervalles de confiance à 95 % (2σ) très petits pour les méthodes actives, et des valeurs légèrement plus élevées pour les méthodes passives. Ceci révèle une dispersion des résultats plus grande pour les méthodes passives, cependant il ne faut pas oublier que le nombre d'échantillon des méthodes actives est trois fois moins élevé que celui des méthodes passives. Globalement, les intervalles de confiance obtenus pour les essais à deux semaines, sont moins grand que ceux pour les essais de 7 jours, ce qui aurait tendance à montrer une augmentation d'homogénéité des résultats en fonction de l'augmentation du temps d'exposition.

En général, les intervalles de confiance du toluène sont aussi plus grands, comparés aux autres composés, ce qui avait déjà été constaté lors de l'étude « mesure des BTX par prélèvements sur tube » (Leoz – Garziandia ; 2005).

Les mêmes observations sont faites, sur les essais à 7 jours, que celles constatées dans l'étude citée précédemment, à savoir :

- Une variabilité des concentrations mesurées plus importante pour le toluène.
- Des résultats pour les autres composés du même ordre de grandeur, compte tenu des intervalles de confiance observés.
- Pour le m – xylène des résultats plus élevés que les autres méthodes avec les débits de prélèvements de l'INERIS et de l'EMD, mais cependant cette fois ci, plus proche des valeurs attendues.

Pour le Carbopack X, qui ne faisait pas parti de l'étude précédente, les résultats obtenus pour les xylènes sont supérieurs aux autres méthodes, ce qui est certainement du au fait que les débits utilisés (les seuls disponibles dans la littérature), sont ceux qui ont été déterminés pour l'o – xylène pour une exposition de deux semaines.

Pour les essais sur deux semaines, là aussi, les mêmes phénomènes sont observés pour le toluène ainsi que pour les autres composés.

En ce qui concerne les xylènes piégés sur le Carbopack X, les débits utilisés semblent cette fois ci mieux adaptés que pour l'exposition de 7 jours.

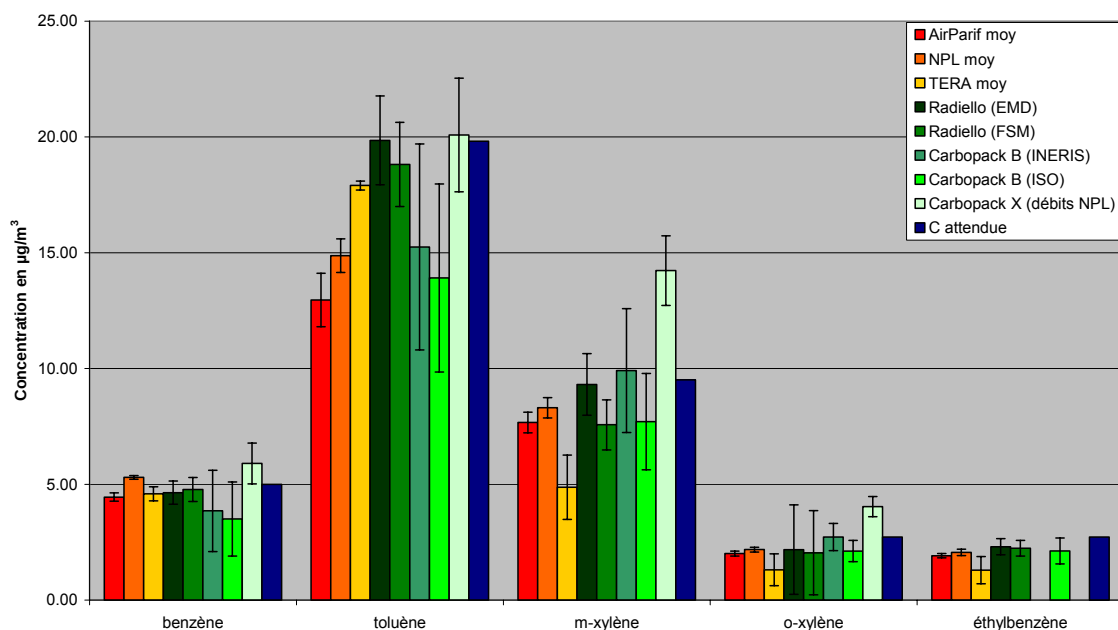


Figure n°8 : Résultats obtenus pour les essais à 7 jours (conditions normales)

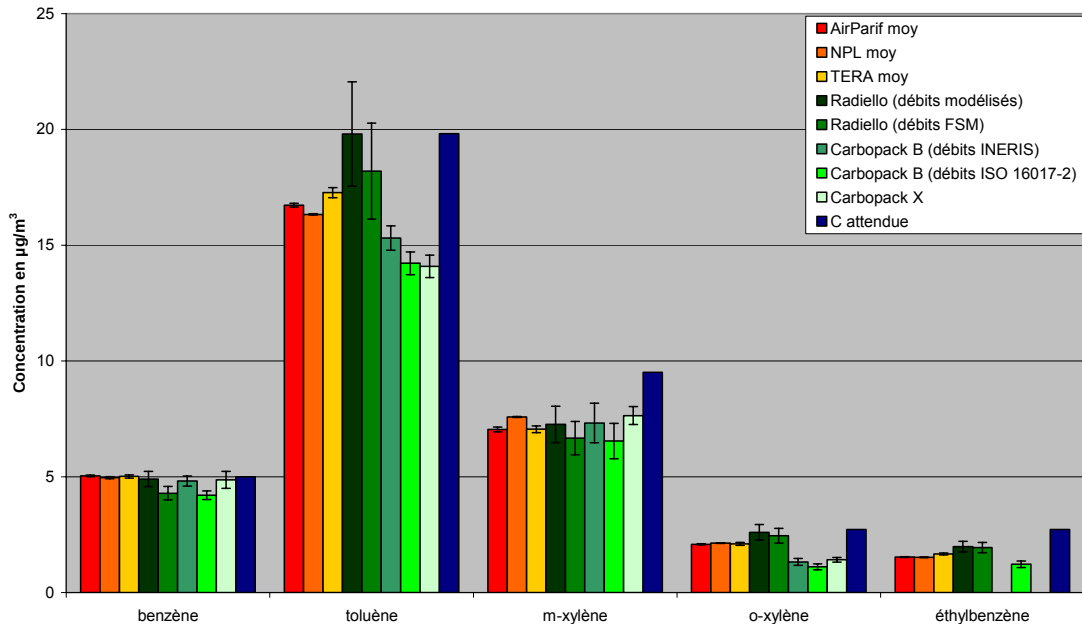


Figure n°9 : Résultats obtenus pour les essais à 14 jours (conditions normales)

3.7.5.2 JUSTESSE DES MÉTHODES

		Ecart relatif par rapport à la concentration attendue (%)							
Durée	Composés	AirParif moy	NPL moy	TERA moy	Radiello (débits EMD modélisés)	Radiello (débits FSM)	Carbopack B (Débits INERIS)	Carbopack B (débits ISO 16017-2)	Carbopack X
7 jours	benzène	-11.1	5.9	-8.3	-7.2	-4.6	-23.0	-30.0	17.9
	toluène	-34.6	-25.0	-9.7	0.2	-5.1	-23.1	-29.8	1.3
	m - xylène	-19.4	-12.7	-48.8	-2.1	-20.4	4.2	-19.0	49.6
	o - xylène	-26.3	-19.9	-52.0	-20.0	-24.9	0.1	-22.2	48.3
	éthylbenzène	-29.6	-24.4	-52.6	-15.5	-17.7		-22.1	
14 jours	benzène	0.8	-0.8	0.2	-2.0	-14.2	-3.8	-16.0	-2.8
	toluène	-15.6	-17.6	-12.9	-0.1	-8.2	-22.8	-28.3	-28.9
	m - xylène	-26.0	-20.3	-25.9	-23.7	-29.9	-23.0	-31.2	-19.7
	O - xylène	-23.5	-21.7	-22.8	-4.4	-9.9	-51.5	-59.2	-48.2
	éthylbenzène	-43.8	-44.1	-38.9	-27.2	-28.7		-55.1	

Tableau n°13 : Ecart de mesure entre les différents types de prélèvements par rapport aux concentrations générées.

Pour les prélèvements actifs, nous pouvons observer que l'adsorbant choisi (Carbopack X) semble bien adapté pour le mesurage du benzène. En effet nous obtenons des écarts très faibles ($<1\%$), par rapport à la concentration générée, sur le prélèvement de deux semaines ainsi que des écarts légèrement plus élevés, mais encore assez faibles (entre 6 et 11%) pour une semaine (cf. tableau n°13).

Pour tous les autres composés, et quelle que soit la durée d'exposition, nous pouvons observer qu'il y a une sous-estimation de toutes les concentrations.

Pour les prélèvements passifs effectués sur les tubes Radiello et sur les PE Carbopack B, il est possible de constater, mis à part pour les xylènes sur l'essai à 7 jours avec les PE, qu'il y a une tendance générale à sous-estimer les concentrations de tous les composés analysés, et avec des écarts globalement plus élevés que ceux obtenus par les méthodes actives. Néanmoins il faut tout de même noter que ces écarts, sont plus ou moins importants, suivant les débits de prélèvements utilisés.

En effet, pour les tubes Radiello, les écarts sont systématiquement moins importants lorsque sont utilisés les débits modélisés par l'EMD, à une exception près, la mesure sur 7 jours pour le benzène où les valeurs sont presque identiques. Le même constat peut être effectué en ce qui concerne les tubes PE Carbopack B, où là ce sont les débits déterminés à l'INERIS qui permettent d'obtenir à chaque fois de meilleurs résultats que lorsque sont utilisés les débits fournis par la norme ISO 16017-2. Ces résultats confirment les études précédentes (E. Leoz - Garziandia *et al.*, 2005 ; Plaisance *et al.*, 2004), et mettent une fois de plus en évidence l'importance et la difficulté de choisir les débits de prélèvements les plus appropriés.

Pour les prélèvements passifs sur tubes PE Carbopack X, nous pouvons observer une sous-estimation des composés sur 7 jours d'exposition, et par contre une surestimation lors de l'exposition durant 14 jours. Néanmoins les écarts, pour le benzène et le toluène sont équivalents à ceux obtenus par les autres méthodes passives. Il faut toutefois noter que ces résultats ne sont guère étonnants du fait que les débits de prélèvements utilisés ont été déterminés pour des durées d'exposition de deux semaines, et que mis à part pour le benzène pour lequel le débit utilisé semble correct, les autres débits ont été calculés à partir des résultats d'un seul essai (N. Martin *et al.*, 2003)

3.7.6 INCERTITUDE ET DÉRIVE DES DÉBITS DES PRÉLEVEURS

Les calculs sur les incertitudes et les dérives des débits de chaque préleveur ont été effectués par l'EMD suite aux mesurages de débits effectués avant et après l'essai sur une semaine aux conditions dites « normales » et sont présentés dans les tableaux n° 14 et 15. Des séries de 10 mesurages ont été effectuées avant et après

chaque prélèvement. Pour l'instant seuls les calculs sur l'essai à sept jours ont été effectués, mais les mesurages ont systématiquement été faits.

Préleveur	Incertitude avant le prélèvement	Incertitude après le prélèvement
NPL voie 1	0.94 %	0.96 %
NPL voie2	0.94 %	0.96 %
AirParif voie1	1.02 %	0.96 %
AirParif voie 2	1.00 %	0.93 %
SASS ligne 1	0.97 %	0.96 %
SASS ligne 2	0.95 %	0.96 %

Tableau n°14 : Incertitudes de mesurages des différents préleveurs

Les incertitudes d'étalonnage et de mesurage des débits obtenues, sont inférieures à ce qui est fixé par la norme 14662-1 : $< \pm 2.5 \%$.

3.7.7 RÉSULTATS DES ESSAIS À $25 \mu\text{g} / \text{m}^3$ EN BENZÈNE

Du fait de la forte humidité relative (80%) prévue pour cet essai, de l'eau s'est condensée et s'est retrouvée adsorbée sur le charbon actif contenu dans les tubes, ce qui a eu pour conséquence de poser différents problèmes à la désorption et à l'analyse, aussi bien à l'INERIS qu'à l'EMD.

Tout d'abord, au niveau de la désorption, la température de cryofocalisation initialement choisie (-30°C) a entraîné la formation de cristaux de glace qui ont détériorés le trap. Et au niveau du GC-FID, le passage de l'eau éteint la flamme du FID ce qui rend donc impossible la détection des composés.

Suite au GT benzène du 17 octobre, au cours duquel nous avons soumis des propositions pour palier à ces différents problèmes, certaines d'entre elles ont été retenues comme solutions possibles, à savoir :

- Augmenter la température du trap à 10°C ou à 4°C .
- Augmenter le split à un rapport de 1/20, au lieu de 1/10.
- Changer la nature du trap, qui était constitué de deux zones (Carbotrap, Carbopack B).
- Utiliser une membrane Nafion.

C'est tout d'abord l'augmentation de la température de cryofocalisation du trap qui a été testée, en commençant par 10°C. Or à cette température il est apparu que les résultats obtenus, lors du passage de trois étalons identiques, à différentes concentrations, n'étaient pas répétables (sur l'ATD 400).

Nous sommes donc passés à 4°C, ce qui a permis de solutionner le problème au niveau de la désorption et d'avoir des résultats répétables lors du passage des étalons, mais la quantité d'eau piégée restant trop importante la flamme du FID continuait de s'éteindre avec des échantillons humides.

Nous avons ensuite essayé d'augmenter le split, mais cela n'a pas non plus résolu le problème et de plus le signal devenait trop faible pour le benzène, donc cette solution n'a pas été retenue.

Nous avons ensuite, en fonction du matériel disponible au laboratoire essayé avec un trap une zone (Carbopack B), mais la flamme continuait de s'éteindre.

Les mêmes tests ont été effectués avec un trap en Tenax, mais cela n'a pas non plus solutionné le problème au niveau du FID.

De plus, lorsque la désorption des tubes sur lesquels sont passés 200 l d'air humide commence, le four de l'ATD se bloque systématiquement (ce qui n'est pas le cas avec les tubes sur lesquels ne sont passés que 100 l). Il semblerait que la forte quantité d'eau présente sur ces tubes entraîne une trop forte diminution de la température du four par rapport à la consigne appliquée et apparaît alors le message d'erreur : « Oven not Heating » (le four ne chauffe pas), ce qui provoque l'arrêt de la désorption.

Il faut donc trouver un moyen d'éliminer l'humidité avant même la désorption du tube, en le purgeant un peu plus longtemps par exemple.

Cependant, après avoir regardé en détail le fonctionnement de l'ATD 400, il apparaît que lors de la purge, le gaz qui balaye le tube est envoyé sur le trap, ce qui ne nous permettra pas de résoudre le problème au niveau de la flamme du FID.

L'utilisation du Turbomatrix, à la place de l'ATD, pourrait peut-être aider à résoudre le problème. En effet il est possible de purger le tube en sens inverse (Reverse Dry Purge), ce qui évite d'envoyer l'air, et donc l'humidité sur le trap. De plus il y a aussi en complément, la possibilité de chauffer (Heated Purge) un peu le tube (50°C par exemple) de façon à augmenter la désorption de l'humidité.

Des tests supplémentaires doivent donc être réalisés pour tester cette possibilité.

Au cas où cette solution serait insuffisante, il faudrait alors envisager une solution pour éliminer l'humidité au moment du prélèvement, en utilisant, par exemple, une membrane Nafion qui ne peut en aucun cas être montée sur l'ATD400 (ou même sur le Turbomatrix).

Compte tenu de tous ces problèmes, les analyses des échantillons, de l'essai à $25\mu\text{g} / \text{m}^3$ déjà réalisé, sont pour l'instant en attente, le temps de trouver une solution acceptable.

3.7.8 ESSAIS À PARIS

Les essais se sont déroulés dans la station de mesurage, située à Châtelet – les Halles, qu'AirParif a mis à notre disposition.

En plus des appareils de prélèvement actifs et des différents tubes passifs, est aussi inclus dans ces mesures un GC-FID Perkin Elmer « On-line ».

Les essais se sont déroulés du 21 novembre 2006 au 12 décembre 2006.

Les échantillons des essais terrain sont également en attente, le temps de trouver une solution aux problèmes analytiques décrits précédemment. La forte pluviométrie qu'il y a eu lors de la période de prélèvement choisie laisse penser que, les échantillons sont très certainement aussi humides que ceux issus des essais en chambre.

4. ECHANTILLONNAGE PASSIF DU BENZENE

4.1 OBJECTIF

Ces travaux avaient pour objectif de tester les potentialités du tube Radiello pour la mesure du benzène dans des conditions environnementales « limites » (conditions défavorables de température et du niveau de concentration). Trois configurations d'utilisation de ce tube ont été testées: le tube Radiello muni d'une cartouche de Carbograph 4 (code 145) exposé sur 7 et 14 jours et le tube Radiello muni d'une cartouche de Carbopack X (nouvel adsorbant) exposé sur 7 jours. Les résultats de ces essais d'évaluation préconisés dans la norme CEN 14662-4 (2005) vont permettre d'apporter les données nécessaires pour le calcul de l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage du benzène.

4.2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

4.2.1 MÉTHODES DE MESURE DU BENZÈNE À L'AIDE DU TUBE RADIELLO

L'adsorbant contenu initialement dans le tube Radiello est du Carbograph 4 (code 145). Pour les besoins de ces travaux, nous avons choisi de tester deux types d'adsorbant le Carbograph 4 et le Carbopack X. Ce sont tous les deux des noirs de carbone graphitisés, adsorbants adaptés à la thermodésorption. Le noir de carbone graphitisé est un adsorbant hydrophobe caractérisé par une structure macroporeuse et possédant une surface spécifique élevée supérieure à 100 m²/g (Ottaviani et al., 2002 ; Crescenzi et al., 1996 ; Brancaloni et al., 1999). Sa structure macroporeuse va favoriser le taux de récupération des composés échantillonnés par thermodésorption. Sur ce matériau hydrophobe, l'adsorption des COV devrait être peu affectée par l'humidité de l'air.

La surface spécifique est une des caractéristiques les plus importantes pour le choix d'un adsorbant en échantillonnage passif. En effet, une surface spécifique importante témoigne d'une forte capacité d'adsorption du matériau (nombre élevé de sites d'adsorption). Plus la capacité d'adsorption est élevée, moins la réversibilité du processus de piégeage aura d'impact sur l'échantillonnage (défaut bien connu en échantillonnage passif des COV lié à la désorption d'une partie de la quantité de composés échantillonnés durant le prélèvement).

Néanmoins, dans le cas d'adsorbants possédant une surface spécifique très importante et un volume microporeux élevée (comme le charbon actif dont la surface

spécifique dépasse 1000 m²/g avec un volume microporeux de 341 mL/g), la thermodésorption devient inadaptée au traitement de l'échantillon avec des taux de récupération insuffisants des composés (<80%). Il y a donc un compromis à trouver, à savoir un adsorbant suffisamment capacitif (surface spécifique élevée) et qui reste compatible avec la thermodésorption. Le Carbograph 4 et le Carbopack X semblent réunir ces caractéristiques. Ils ont une granulométrie similaire de 40/60 mesh. Nous avons estimé les surfaces spécifiques de ces deux adsorbants à l'aide d'un analyseur ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) Micrometrics 2010, ainsi que le volume total des micropores. Le tableau 4.1 présente ces résultats avec ceux trouvés pour d'autres adsorbants (Prado et al., 1996; Ottaviani et al., 2002).

Le Carbopack X présente de meilleures capacités d'adsorption que le Carbograph 4 puisqu'il possède une surface spécifique deux fois plus importante. Une autre différence est que le Carbograph 4 est donné moins polaire, et donc plus hydrophobe que le Carbopack X.

Adsorbant	S_{BET} (m²/g)	V _{micro} (mL/g)	Tmax (°C)
Tenax TA^a	26	6,7	375
Charbon actif ^a	1250	341	400
Carbograph 1^b	76	0,7	> 400
Carbograph 4^c	129	0,4	
Carbograph 5^c	222	0,6	
Carbopack X^c	219	0,5	

Tableau n°16 : Surface spécifique S_{BET}, volume total des micropores V_{micro} et température maximale d'utilisation Tmax de quelques adsorbants (Prado^a, 1996; Ottaviani^b, 2002 ; nos essais^c).

Au cours de l'échantillonnage (cf.fig n°7), un gradient de concentration s'établit entre l'air à l'extérieur du tube (où C=C_{air}) et l'air en contact avec la surface de l'adsorbant (où C tend vers 0 sous l'effet de l'adsorption des composés sur le matériau adsorbant). Ce différentiel de concentration va entraîner une diffusion des composés à travers la membrane poreuse, de la zone la plus concentrée en composés (air ambiant) vers la surface de l'adsorbant où ils sont captés et accumulés. Après l'exposition, la cartouche est retirée du tube Radiello et conservée dans un tube à essai en verre hermétiquement fermé en attente d'être analysée.

Les COV piégés sur la cartouche sont thermodésorbés à l'aide d'une unité Turbomatrix Perkin Elmer, puis séparés en chromatographie en phase gazeuse et quantifiés par un détecteur à ionisation de flamme. Les conditions opératoires utilisées pour le dosage du benzène sont regroupées dans le tableau 16. Pour thermodésorber quantitativement le benzène sur la cartouche de Carbopack X, il a été nécessaire d'augmenter la température à 400°C et de rallonger la durée de la désorption primaire (15 minutes).

		Carbograph 4	Carbopack X
Turbomatrix	Type de cartouche	Cartouche de Carbograph 4 dans un tube à désorption Perkin Elmer	Cartouche de Carbopack X dans un tube à désorption Perkin Elmer
	Piège de préconcentration	80 mg de Carbopack B (60/80 mesh)	
	Vanne A	Température : 220°C	
	Etape 1 : test de fuite	Pression en tête de colonne : 30,5 psi	
	Etape 2 : purge	Durée : 1 min	
	Etape 3 : désorption primaire	Durée : 10 min Débit de désorption : 35 mL/min Température de désorption : 350°C Température du piège : 10°C	Durée : 15 min Débit de désorption : 35 mL/min Température de désorption : 400°C Température du piège : 10°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 10 min Débit d'outlet split : 10 mL/min Température du piège : 350°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s	
Ligne de transfert		Température : 250°C	
Chromatographe en phase gazeuse	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm	
	Programmation en température de la colonne	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (3 min)	
	Gaz vecteur : He	Débit colonne : 1,7 mL/min	
Détecteur FID	Débit H ₂ (mL/min)	35	
	Débit air (mL/min)	350	
	Température (°C)	250	

Tableau n° 16 : Conditions pour l'analyse du benzène à l'aide des cartouches d'adsorbant Carbograph 4 et Carbopack X.

L'analyse de la cartouche permet de déterminer les masses en benzène échantillonnées ($m_{\text{éch}}$) au cours d'une durée d'exposition du tube.

L'étalonnage est réalisé en analysant des masses connues de benzène chargées sur des cartouches préalablement conditionnées. Pour cela, plusieurs solutions standard diluées en benzène sont préparées par gravimétrie dans du méthanol. Puis, 1 µL de chaque solution standard est vaporisé dans un injecteur chauffé à

250°C. Un flux d'hélium entraîne les composés vaporisés jusqu'à une cartouche d'adsorbant sur laquelle ils sont retenus. Cette procédure d'étalonnage par vaporisation a été validée pour le benzène avec la cartouche d'adsorbant Carbograph 4 (Code 145) en comparant la droite d'étalonnage obtenue à celle produite en injectant les solutions standard directement dans le chromatogramme à partir d'un injecteur liquide (configuration analytique simplifiée dont l'étalonnage est choisi comme référence). Des détails sur cette validation sont donnés dans deux rapports précédents (Plaisance et al., 2002 ; 2003).

La figure 10 présente la comparaison des droites d'étalonnage pour le benzène obtenues par vaporisation sur des cartouches de Carbograph 4 et de Carbopack X (étalonnages de travail) dans la gamme de masses échantillonnées par le tube Radiello. Les deux droites d'étalonnage sont confondues. Aucune différence significative n'est observée entre ces deux droites d'étalonnage. Les deux modes de dopage et d'analyse des cartouches sont donc en adéquation l'un par rapport à l'autre, ce qui valide la procédure d'étalonnage la plus récente qui a été développée pour l'analyse des cartouches de Carbopack X.

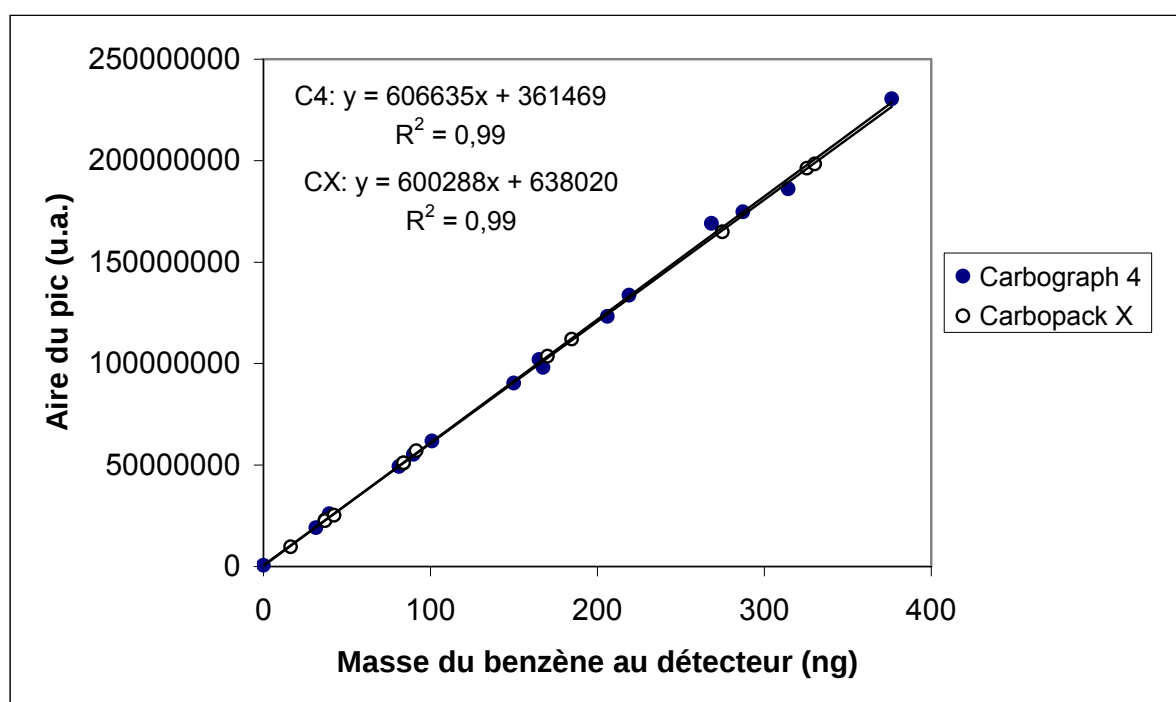


Figure n°10 : Comparaison des droites d'étalonnage obtenues par la méthode de dopage par vaporisation pour les cartouches Carbograph 4 et Carbopack X (rapport de split de 7)

La concentration en benzène est ensuite déterminée en appliquant l'équation générale présentée ci-dessous, dérivée de la 1^{ère} loi de Fick :

$$C = \frac{(m_{\text{éch}} - m_{\text{blanc}}) \times 10^3}{D_{\text{éch}} \times t} \quad (\text{eq. 4.1})$$

$m_{\text{éch}}$: masse de composé échantillonnée sur la cartouche exposée (ng),

C : concentration du composé i dans l'air pendant l'exposition ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le composé visé ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),

m_{blanc} : masse de composé présente sur une cartouche non exposée (ng),

t : durée du prélèvement (min).

Le débit d'échantillonnage $D_{\text{éch}}$ est dépendant du coefficient de diffusion du composé dans l'air (grandeur traduisant la capacité du composé à diffuser dans l'air) et de la géométrie du capteur passif utilisé (longueur du parcours de diffusion effectif et surface d'échantillonnage).

4.2.2 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL POUR LES ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION

Pour estimer les variations du débit d'échantillonnage du benzène liées aux facteurs environnementaux, des séries de 7 tubes Radiello +1 blanc sont placées dans une chambre d'exposition où la composition du mélange gazeux, la température, l'humidité relative et la vitesse du vent sont des paramètres contrôlés. L'ensemble du dispositif expérimental est présenté en figure 4.3. Il est composé d'une chambre d'exposition qui est un anneau en verre (taille : 74×88 cm et diamètre intérieur: 15 cm) d'une capacité de 51 litres. L'air entrant dans la chambre d'exposition est produit par un compresseur et est séché et purifié dans un générateur d'air zéro (AZ 2020 de la société Claind).

Un premier flux d'air est produit par dilution d'un mélange gazeux comprimé en bouteille contenant des BTEX à haute concentration ($C_{\text{benzène}} = 10$ ppm – $C_{\text{toluène}} = 30$ ppm – $C_{\text{éthylbenzène}} = 5$ ppm – $C_{\text{m+p-xylène}} = 10$ ppm – $C_{\text{o-xylène}} = 5$ ppm) avec de l'air purifié. Un second flux d'air purifié est humidifié par le passage à travers deux barboteurs placés en série remplis d'eau déminéralisée. Les débits des différentes voies sont contrôlés à l'aide de régulateurs de débits massiques (RDM). Le mélange des deux flux d'air se fait juste avant l'entrée dans la chambre d'exposition, générant différentes atmosphères contrôlées en concentrations et en humidité. Le flux entrant a un débit compris entre 15 et 20 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$. La vitesse du vent est réglée à l'aide d'un ventilateur (Papst P/N 5112 N) placé dans la chambre d'exposition.

La forme en anneau de cette chambre d'exposition facilite la recirculation de l'air permettant d'atteindre une large gamme de vitesses de vent allant de 0.3 à 10 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. La chambre d'exposition est placée dans une enceinte thermostatée de 990 L (M 54054 de la société Vötsch), permettant de maintenir le dispositif à température

constante. Les conditions ambiantes (température, humidité relative, vitesse du vent et pression atmosphérique) dans la chambre d'exposition sont mesurées en continu au moyen de deux sondes (sensors 0635.1540 et 0638.1847 de la société Testo).

Ces deux sondes et les tubes à diffusion sont introduits dans la chambre d'exposition par des ouvertures Schott 32 GL (12 positions). Les concentrations en BTEX dans la chambre d'exposition sont continuellement mesurées par des prélèvements actifs successifs de 24 et 48 heures sur cartouches d'adsorbant (Carbograph 4) conformément à la norme CEN 16662-1 (2005) et couvrant l'ensemble de la période d'exposition. Deux prélèvements sont effectués en parallèle. Le débit est fixé à $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et régulé à l'aide de RDM. Ce débit est mesuré précisément avant et après chaque prélèvement à l'aide d'un débitmètre (DryCal DC-Lite) raccordé à la référence nationale détenue par le LNE.

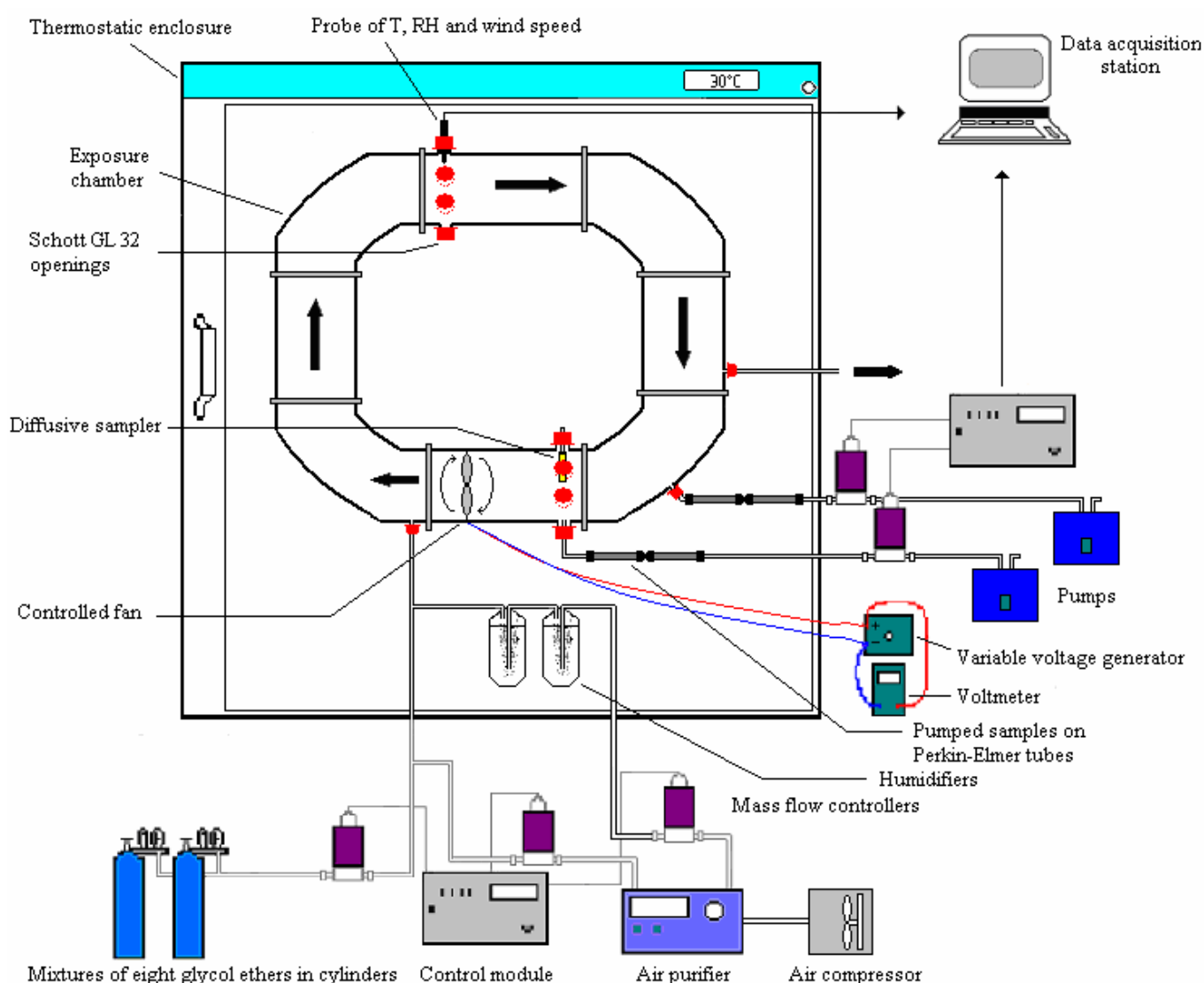


Figure n°11 : Schéma du dispositif expérimental

4.2.3 CHOIX DES CONDITIONS EXTRÊMES D'EXPOSITION POUR LES ESSAIS

Ces essais en chambre d'exposition sont sensés couvrir le domaine de variation du débit d'échantillonnage associé à une large gamme de situations allant de 10 à 30 °C en température, 20 à 80 % en humidité relative et une étendue de concentrations en BTEX (benzène: de 1 à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$; toluène: de 3 à 33 $\mu\text{g.m}^{-3}$; éthylbenzène: de 0.6 à 5.4 $\mu\text{g.m}^{-3}$; m+p xylène: de 1.2 à 12 $\mu\text{g.m}^{-3}$; o-xylène: de 0.7 à 6.5 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Le choix des deux conditions retenues dites "extrêmes" se base sur les effets individuels de l'humidité, de la température et du niveau de concentration trouvés lors de précédents essais en chambre d'exposition sur le tube Radiello (Plaisance et al., 2002 ; Pennequin-Cardinal et al., 2005). La faible valeur du débit d'échantillonnage est recherchée sous des conditions combinées de forte température (30°C), d'humidité relative élevée (80%) et de niveau de concentration élevé d'environ 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en benzène (condition A). A l'inverse, la seconde condition de faible température (10°C), de bas niveau de concentration (de 1 à 3 $\mu\text{g.m}^{-3}$) et de faible humidité relative (condition B) est choisi pour estimer la valeur la plus élevée du débit d'échantillonnage.

Pour le tube Radiello traditionnel muni de la cartouche code 145 rempli de carbograph 4, le débit d'échantillonnage du benzène sera donc estimé dans ces deux conditions « extrêmes » pour des expositions de 7 et 14 jours.

Pour le tube Radiello muni de la cartouche de Carbopack X, le débit d'échantillonnage du benzène sera examiné dans les deux conditions « extrêmes » seulement pour une durée d'exposition de 7 jours.

4.3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Des séries de 7 échantillonneurs Radiello ont été exposées aux deux conditions "extrêmes" choisies. Les résultats de ces essais en chambre d'exposition sont rassemblés dans le tableau 17 pour le tube Radiello-Carbograph 4 et dans le tableau 18 pour le tube Radiello-Carbopack X.

Condition et dates de l'essai	Durée d'exposition (jour)	Nombre de tubes	Vitesse d'air (m.s ⁻¹)	Température (°C)	Humidité relative (%)	Concentrations en BTEX (µg.m ⁻³)	Débit d'échantillonnage du benzène (cm ³ .min ⁻¹) moyenne ± écart-type [min-max]
A 16/01/2006 au 23/01/2006	6,81	7	0,5	29,9	81,9	Benzene : 9,9 Toluene : 32,9 Ethylbenzene : 5,4 m+p-Xylene : 12,7 o-Xylene : 6,5	25,6 ± 1,8 [23,3 – 28,3]
A 31/01/2006 au 07/02/2006	7,18	7	0,5	29,9	82,4	Benzène : 9,7 Toluène : 32,0 Ethylbenzène : 5,2 m+p-Xylène : 12,2 o-Xylène : 6,3	24,9 ± 0,9 [23,8 – 26,1]
B 12/10/2006 au 19/11/2006	6,96	7	0,5	10,3	23,4	Benzene : 2,9 Toluene : 9,3 Ethylbenzene : 1,5 m+p-Xylene : 3,4 o-Xylene : 1,8	33,6 ± 0,7 [32,5 – 34,5]
B 27/06/2006 au 04/07/2006	6,83	7	0,5	10,2	21,6	Benzene : 2,5 Toluene : 8,0 Ethylbenzene : 1,2 m+p-Xylene : 2,9 o-Xylene : 1,6	33,8 ± 1,0 [32,0 – 34,9]
B 06/07/2006 au 13/07/2006	7,7	7	0,5	10,4	21,0	Benzene : 1,5 Toluene : 4,3 Ethylbenzene : 0,7 m+p-Xylene : 1,6 o-Xylene : 0,8	32,0 ± 1,2 [30,2 – 33,8]
B 07/02/2006 au 15/02/2006	7,04	7	0,5	10,1	20,1	Benzene : 1,1 Toluene : 3,3 Ethylbenzene : 0,6 m+p-Xylene : 1,2 o-Xylene : 0,7	34,6 ± 0,8 [33,1 – 35,3]
A 30/03/2006 au 13/04/2006	14,06	7	0,5	29,8	80,4	Benzene : 9,9 Toluene : 32,4 Ethylbenzene : 5,1 m+p-Xylene : 12,0 o-Xylene : 6,3	14,3 ± 0,9 [13,1 – 15,3]
B 14/03/2006 au 28/03/2006	13,86	7	0,5	10,3	19,6	Benzène : 1,6 Toluène : 5,2 Ethylbenzène : 0,8 m+p-Xylène : 1,8 o-Xylène : 0,9	35,5 ± 1,0 [34,1 – 36,6]

Tableau n°17 : Moyennes et écarts-types du débit d'échantillonnage pour le benzène du Radiello Carbograph 4 (code 145) exposé sur des durées de 7 et 14 jours à des conditions extrêmes d'exposition.

Condition et dates de l'essai	Durée d'exposition (jour)	Nombre de tubes	Vitesse d'air (m.s ⁻¹)	Température (°C)	Humidité relative (%)	Concentrations en BTEX (µg.m ⁻³)	Débit d'échantillonnage du benzène (cm ³ .min ⁻¹) moyenne ± écart-type [min-max]
A 30/05/2006 au 06/06/2006	6,69		0,5			Benzène : 9,6 Toluène : 31,9 Ethylbenzène : 5,1 m+p-Xylène : 12,1 o-Xylène : 6,3	26,0 ± 1,0 [25,0 – 28,0]
B 19/10/2006 à 26/10/2006	7,05		0,5			Benzène : 2,7 Toluène : 8,1 Ethylbenzène : 3 m+p-Xylène : 2,9 o-Xylène : 1,5	33,4 ± 0,6 [32,5 – 34,5]

Tableau n°18 : Moyennes et écarts-types du débit d'échantillonnage pour le benzène du Radiello Carbopack X exposé sur des durées de 7 jours à des conditions extrêmes d'exposition.

Comme attendu, une augmentation combinée de la température et du niveau de concentration a pour effet de diminuer le débit d'échantillonnage du benzène. Pour une durée d'exposition de 7 jours, cette décroissance est du même ordre de grandeur pour le tube Radiello-Carbograph 4 (-24%) et le tube Radiello-Carbopack X (-22%). Quand le tube Radiello-Carbograph 4 est exposé 14 jours, la diminution du débit est beaucoup plus marquée puisqu'elle atteint -60%.

Ces résultats permettent d'estimer l'incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux (température, humidité et niveau de concentration) et à la répétabilité de la mesure. Conformément au GUT « Incertitude » en cours de rédaction, cette grandeur peut être calculée par la formule suivante :

$$w_c = \frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \sqrt{\left[\frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12} + \sigma_{\max}^2 \right]} \times \frac{100}{D} \quad (\text{eq. 4.2})$$

Avec :

- x_{ij} : la moyenne des débits d'échantillonnage obtenus pour les essais dans les conditions A (mL.min⁻¹),
- y_{ij} : la moyenne des débits d'échantillonnage obtenus pour les essais dans les conditions B (mL.min⁻¹),
- $\sigma_{\max}$: l'écart-type maximum des valeurs de débit d'échantillonnage obtenues pour les deux conditions «extrêmes»,
- D : la valeur de référence du débit d'échantillonnage (ml/min). Pour des expositions de 7 jours (Radiello-Carbograph 4 et Radiello-Carbopack X), la valeur retenue ici comme référence est égale à 27,9 mL.min⁻¹ (choix d'un débit constant).

Elle correspond à la valeur moyenne trouvée lors des essais de 7 jours en chambre d'exposition dans des conditions standard (Plaisance et al., 2003). Une valeur plus faible de $24,9 \text{ mL.min}^{-1}$ est considérée comme référence pour les expositions de 14 jours. Elle correspond à la moyenne des débits obtenus lors d'essais de 14 j en chambre d'exposition dans les conditions suivantes : $C_{\text{benzène}}$ de $2 \mu\text{g.m}^{-3}$, $T=20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{HR}=50 \text{ \%}$ et Vitesse du vent = $0,5 \text{ m.s}^{-1}$. (cf. Thèse de Pennequin-Cardinal, 2005).

Les résultats de ces calculs d'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage sont donnés dans le tableau 19.

	Durée d'exposition (jour)	Débit d'échantillonnage moyen maximal $x_{ij} \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	Débit d'échantillonnage moyen minimal $y_{ij} \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	Ecart-type maximum des débits d'échantillonnage obtenus dans les deux conditions extrêmes $\sigma_{\text{max}} \text{ (mL.min}^{-1}\text{)}$	Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux et à la répétabilité $w_c \text{ (\%)}$
Radiello-Carbograph 4	7	33,5	25,25	1,8	10,7
Radiello-Carbograph 4	14	35,5	14,3	1,0	25,9
Radiello-Carbopack X	7	33,4	26,0	1,0	8,5

Tableau n°19 : Incertitude-types sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux et à la répétabilité de la mesure.

L'incertitude-type pour les deux tubes Radiello (Carbograph 4 et Carbopack X) exposés sur 7 jours semble satisfaisante (de l'ordre de 10 %) dans l'objectif d'atteindre une incertitude globale inférieure à 30 % (objectif de qualité pour une méthode indicative). Avec une incertitude-type sur le débit d'échantillonnage de plus de 25 % (incertitude non élargie), le tube Radiello-Carbograph 4 exposé sur 14 jours ne respectera pas cette limite de 30 %.

5. FORMATION DU PERSONNEL DES RESEAUX DE SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L'AIR A LA MESURE DES BTEX

5.1 ORGANISATION DE LA FORMATION

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

La formation d'une durée de 2 jours se déroule au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, elle s'adresse en priorité aux personnels des réseaux déjà équipés d'analyseurs BTEX. L'encadrement de ces deux journées est pris en charge par deux enseignants-chercheurs et un technicien de l'Ecole des Mines Douai.

Le nombre de stagiaires est limité, dans la mesure du possible, à six personnes, à raison d'un ou deux représentants par réseau. Une session a eu lieu les 14 et 15 novembre 2006. Les réseaux concernés par ce stage étaient équipés pour la majorité de l'analyseur AIRMO BTX Chromato-Sud, certains d'entre eux possédaient l'analyseur VOC 71M Environnement SA et un réseau utilisait l'analyseur SERES. La formation a été réalisée en se basant sur les deux analyseurs VOC 71 M Environnement SA et GC 855 (ou GC 955) Syntech.

Ces réseaux participants étaient les suivants :

- AIRFOBEP
- AIR NORMAND
- AIR PAYS DE LA LOIRE
- MADININAIR

5.1.1 PROGRAMME

Comme l'indique le programme détaillé en annexe 8, la première journée est consacrée à l'analyse chromatographique en phase gazeuse, d'un point de vue théorique et pratique. Au cours de la deuxième journée, l'analyseur BTX et son mode de fonctionnement sont présentés dans le détail (et par conséquent le stage est particulièrement axé sur un analyseur d'un constructeur en particulier équipant la majorité des réseaux participant à la session de stage concernée), l'exploitation des données chromatographiques et les performances de l'appareil sont également étudiées. Les problèmes pratiques, et en particulier l'étalonnage, sont traités.

6. CONCLUSION

Dans le cadre de cette étude, la première action a consisté à poursuivre l'animation du groupe de travail dédié à « la surveillance du benzène ». Les missions de ce GT sont multiples et l'une des plus importantes est de vérifier si les mesures réalisées en France répondent bien à la Directive Européenne 2000/69/CE et si elles respectent les prescriptions contenues dans les normes CEN 14662 (14662-1 à 14662-5).

Au cours des trois réunions qui ont eu lieu au cours de l'année 2006, les principaux points qui ont été abordés se réfèrent aux objectifs de qualité dans la directive 2000/69/CE concernant les valeurs limites pour le benzène dans l'air ambiant et les moyens d'évaluation en benzène pour les teneurs supérieures au seuil supérieur d'évaluation. Il est ainsi apparu primordial d'orienter les actions du LCSQA pour l'année 2006 vers des tests portant sur l'utilisation de préleveurs automatiques permettant de réaliser l'échantillonnage actif du benzène sur des durées relativement longues (de l'ordre de plusieurs jours). Un travail conséquent a également été consacré à la rédaction d'une première version, ENCORE PROVISOIRE, d'un guide de recommandations concernant la mesure du benzène dans l'air ambiant.

En ce qui concerne l'échantillonnage actif du benzène, l'étape de prélèvement a été définie : choix de l'adsorbant, sa masse contenue dans le tube et le débit de prélèvement. De nombreux essais ont été conduits et ont permis d'aboutir à un prélèvement à 10 mL/min sur un tube contenant 500 mg de Carbopack X. Les exigences de la norme et les incertitudes sur cette étape de prélèvement ont été vérifiées. Les incertitudes sur la mesure du débit ainsi que la dérive du débit au cours de prélèvement satisfont les exigences de la norme. Dans le but d'effectuer 2 prélèvements successifs, des tests de non-contamination des tubes sur le préleveur ont débuté.

L'étape de mise au point analytique est en cours d'élaboration avec les essais de désorption. Un problème d'extinction de la flamme du détecteur est rencontré, il est dû à la quantité d'eau contenue dans les échantillons prélevés à 30°C et à 80 % d'humidité relative. Des essais sont en cours pour tenter de régler ce problème.

Les conditions de désorption optimales n'étant pas encore définitivement fixées, les autres paramètres du développement analytique n'ont pas encore été étudiés. Les paramètres qui devront être renseignés sont les suivants : masse de benzène dans les étalons, écart de linéarité de la fonction d'étalonnage, dérive de la réponse entre deux étalonnages, répétabilité de l'analyse. L'essai concernant la sélectivité a été conduit et a prouvé que l'outil analytique offrait une bonne séparation du benzène et de ses interférents.

Pour finir le calcul de l'incertitude de mesure n'a pas encore été conduit puisque tous les champs ne sont pas renseignés. En effet, tous les champs concernant l'étape de prélèvement sont renseignés, mais les paramètres liés à la désorption, au stockage de l'échantillon et à l'étape d'analyse doivent être évalués.

Les travaux sur l'échantillonnage passif du benzène ont concerné des essais en chambre d'exposition réalisés dans des conditions environnementales « limites » (conditions défavorables de température et du niveau de concentration) pour tester les performances du tube Radiello utilisé dans trois configurations: le tube Radiello muni d'une cartouche de Carbograph 4 (code 145) exposé sur 7 et 14 jours et le tube Radiello muni d'une cartouche de Carbopack X (nouvel adsorbant) exposé sur 7 jours. Les résultats montrent une variation modérée, du même ordre de grandeur, pour les débits d'échantillonnage du tube Radiello-Carbograph 4 et du tube Radiello-Carbopack X sur 7 jours (décroissance de l'ordre de 20% entre les conditions haute et basse). Pour le tube Radiello-Carbograph 4 exposé 14 jours, la diminution du débit est beaucoup plus marquée puisqu'elle atteint -60%. Ces essais d'évaluation préconisés dans la norme CEN 14662-4 (2005) ont permis de fournir les données nécessaires pour le calcul de l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage du benzène pour le tube Radiello.

En dernier lieu, la formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à l'utilisation des analyseurs de BTEX (sous forme d'un stage d'une durée de 2 jours) a été poursuivie au cours de l'année 2006.

7. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Directive 2000/69/CE du parlement Européen et du conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant.

NF EN 13528-2 ; Mai 2003 ; Qualité de l'air ambiant ; Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des concentrations des gaz et des vapeurs – Exigences et méthodes d'essai ; Partie 2 : Exigences spécifiques et méthodes d'essai.

NF EN 14662-1 ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant ; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène ; Partie 1 : Prélèvement par pompage suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

NF EN 14662-2 ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant ; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène ; Partie 2 : prélèvement par pompage suivi d'une désorption au solvant et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

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

NF EN 14662-4 ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant ; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène ; Partie 4 : le prélèvement par diffusion suivi d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse.

NF EN 14662-5 ; Novembre 2005 ; Qualité de l'air ambiant ; Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration en benzène ; Partie 5 : prélèvement par diffusion suivi d'une désorption au solvant et d'une chromatographie gazeuse.

NF EN ISO 16017-2 ; octobre 2003 ; Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail ; Echantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption / désorption thermique / chromatographie en phase gazeuse capillaire ; Partie 2 : Echantillonnage par diffusion.

AIRMARAIX : Association chargée de la surveillance de la qualité de l'air de l'Est des Bouches-du-Rhône, du Var et du Vaucluse : www.airmaraix.com .

ASPA : Association pour la surveillance et l'étude de la pollution atmosphérique en Alsace : www.atmo-alsace.net .

Brancaleoni E., M. Scovavanti, M. Frattoni et al. Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. *Journal of Chromatography A* 845, 317-328 (1999).

Crescenzi, C., Di Corcia, A., Passariello et al. Evaluation of two new examples of graphitised carbon blacks for use in solid-phase extraction cartridges. *Journal of Chromatography A* 733, 41-55 (1996).

P. Foley ; I. Zdanevitch ; N. Gonzalez – Flesca ; J. Corish ; 1998 ; Adsorption and solid adsorbents for VOC sampling applications : a study of the adsorption of VOC, in the ppmv concentration range, on Carbotrap B.

P. Foley ; I. Zdanevitch ; N. Gonzalez – Flesca ; J. Corish ; 1999 ; Adsorption and solid adsorbents for VOC sampling applications ; Report N°2.

P. Foley ; I. Zdanevitch ; N. Gonzalez – Flesca ; J. Corish ; Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 1671-1679 ; An Investigation of the adsorption of C₅-C₁₂ Hydrocarbons in the ppmv and ppbv ranges on Carbotrap B.

F. Del Gratta ; M. Durif ; Y. Fagault ; I. Zdanévitch ; Rapport d'étude N°INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1056-IZd ; 21/12/2004 ; Exposition par inhalation au benzène, toluène, éthylbenzène et xylènes (BTEX) dans l'air ; Sources, mesures et concentrations.

H. Hellen ; H. Hakola ; T. Laurita ; V. Hiltunen ; T. Koskentalo ; Sci. Total Environ., vol. 298, pp 55-64 (2002) ; Aromatic hydrocarbon and MTBE measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers.

E. Leoz - Garziandia ; D. Guillard ; A. Legris ; B. Brouard ; Y. Fagault ; LCSQA Convention 05000051 ; Novembre 2005 ; Mesure des BTX par prélèvements sur tubes.

N. A. Martin ; D. J. Marlow ; M. H. Henderson ; B. A. Goody ; P. G. Quincey ; Atmospheric Environment 37 (2003) 871-879 ; Studies using the sorbent Carboxpack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer pumped and diffusive samplers.

Martin NA, Marlow DJ, Henderson MH, Goody BA, Quincey PG. Studies using the sorbent Carboxpack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers, 2003, *Atmospheric Environment* 37, p. 871-879.

Ottaviani, MF., G. Retini, M. Cangiotti, F. Mangani, U. Segre. Characterization of the surface interacting ability of carbon black by means of electron paramagnetic resonance analysis of adsorbed Cu^{2+} , supported by surface analysis and atomic absorption. *Spectrochimica Acta Part A* 58, 1129-1141 (2002).

Pennequin-Cardinal A., Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur. *Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille* (2005).

Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner et J.C. Galloo. Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment*, 39: 2535-2544 (2005).

H. Plaisance ; A. Pennequin ; T. Leonadis ; N. Locoge ; Décembre 2002 ; Etude n°8 : Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX.

H. Plaisance ; A. Pennequin – Cardinal ; T. Leonadis ; N. Locoge ; LCSQA Convention CV 004 000 088 ; Décembre 2004 ; Etude n°7 – 2004 : Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX.

Plaisance, H., A. Pennequin, N. Locoge et T. Léonardis, Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. *Rapport d'activités LCSQA n°11* (2003).

Plaisance, H., A. Pennequin, N. Locoge, avec la collaboration technique de T. Léonardis. Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. *Rapport d'activités LCSQA-EMD n°3* (2002).

Prado C., JF. Periago et A. Sepúlveda-Escribano. A Sorbent evaluation for diffusive monitoring of environmental contaminants. *Journal of Chromatography A* 719, 87-93 (1996).

I. Zdanevitch ; A. Frezier ; N. François ; LCSQA Convention 115/2003 ; Décembre 2003 ; Mesure des BTEX par tubes passifs : étude sur site et mesures en chambre d'exposition.

CEN 14662-1. Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations- Part 1: Pumped sampling followed by thermal desorption and gas chromatography. *Afnor*, Paris (2005).

CEN 14662-4. Ambient air quality - Standard method for measurement of benzene concentrations- Part 4: Diffusive sampling followed by thermal desorption and gas chromatography. *Afnor*, Paris (2005)

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Document de référence de l'étude	5
Annexe 2	Calcul de l'incertitude relative sur le débit de prélèvement	3
Annexe 3	Préleveurs du NPL, d'AirParif et du LUBW	1
Annexe 4	Préleveur de TERA Environnement et analyseur en continu d'Environnement SA	1
Annexe 5	Tubes PE avec têtes de diffusion et tubes Radiello avec membranes disposés sur un portoir	1
Annexe 6	Introduction des tubes passifs dans la chambre d'exposition	1
Annexe 7	La chambre d'exposition	1
Annexe 8	Programme du stage BTX	3

Annexe 1 : Document de référence de l'étude

MESURES :

POLLUANTS REGLEMENTES – COV

ÉTUDE N°19 : SURVEILLANCE DU BENZENE (FICHE REVUE SUITE AU GT BENZÈNE DU 17 MARS 2006)

EMD/INERIS

OBJECTIFS

Vérifier que les mesures réalisées en France répondent bien à la Directive européenne (voir également avec le projet de « nouvelle » directive « air ambiant » en remplacement de la directive cadre de 1996, et des trois premières directives filles – SO₂, NO_x, PM 10 et Pb, CO et C₆H₆, O₃) et suivent les prescriptions contenues dans les normes CEN 14662

Effectuer une inter-comparaison, en laboratoire, en chambre d'expositions et sur le terrain, des différentes techniques de prélèvement actif existantes à ce jour (seules méthodes de référence pour la mesure de benzène préconisées par la nouvelle directive air ambiant en cours de préparation) et utilisées dans les différents pays de la communauté européenne.

Evaluer l'incertitude globale sur la mesure du benzène à l'aide des techniques d'échantillonnage actif et passif selon les normes CEN 14662 pour comparaison aux objectifs de qualité de la Directive (mesures indicatives).

Améliorer les performances du tube Radiello en particulier en termes d'allongement de la durée d'exposition.

Assurer une assistance et une formation aux AASQA pour l'utilisation des analyseurs de BTEX.

TRAVAUX ANTÉRIEURS ET EN COURS

Les travaux de l'Ecole de Mines de Douai sur la surveillance du benzène ont porté sur :

Tests en laboratoire et sur site urbain de plusieurs analyseurs BTEX (Chrompack, Environnement SA, Airmotec/Chromato-Sud, et Seres). Ces appareils ont été mis en parallèle avec l'analyseur de COV Perkin Elmer.

Dix stages ont été organisés de 1998 à 2005 dont un en 2005, cinquante-sept personnes des AASQA ont déjà été formées à l'utilisation des analyseurs BTX.

L'étude des différentes méthodes de l'étalonnage des analyseurs BTX a été réalisée.

Participation au premier exercice d'intercomparaison européen concernant les analyseurs automatiques de BTEX

Des travaux ont été conduits depuis plusieurs années en vue de valider l'utilisation des échantillonneurs passifs (de type « Radiello ») pour la mesure des BTEX.

Animation du GT « Surveillance du benzène » au cours de l'année 2005

Réalisation d'une enquête en vue d'établir un bilan concernant la surveillance du benzène dans les AASQA

L'INERIS a mené en 2005 une étude en chambre d'exposition qui a permis de comparer différents systèmes de prélèvement par tubes, actifs et passifs. Une concentration de 5 µg/m³ de benzène a été générée dans la chambre d'exposition et des prélèvements de 7 et 14 jours ont été effectués avec :

- Des tubes passifs Perkin Elmer avec carbopack B
- Tubes passifs Radiello avec carbograph 4
- Tubes actifs (système NPL) avec carbopack X
- Tubes actifs (système UMEG) avec carbopack X

Les résultats obtenus seront présentés dans le rapport LCSQA de 2005.

L'INERIS a également organisé une campagne d'intercomparaison pour les BTX, en collaboration avec l'ASPA et le NPL. Des tubes passifs Radiello (thermodésorption et désorption par solvants) et Perkin Elmer ont ainsi été testés.

Dix laboratoires ont participé à cette campagne : 4 AASQA, l'INERIS, le EMD, le NPL et 3 autres laboratoires étrangers.

La campagne s'est déroulée en septembre 2005 comme suit :

- L'INERIS a exposé dans sa chambre d'exposition les différents tubes à une concentration de 5 µg/m³ pendant 7 et 14 jours.
- L'ASPA a effectué des prélèvements de 14 jours sur site sur les différents tubes.
- Le NPL a dopé ces différents tubes avec une solution standard de façon à simuler une exposition de 7 jours à 5 µg/m³.

Les résultats sont à ce jour en cours de dépouillement.

TRAVAUX PROPOSÉS EN 2006

(action EMD) Une enquête relative à la surveillance du benzène en France a été réalisée en 2005, elle met en évidence la part des différentes techniques utilisées (tubes passifs de différents type, analyseurs automatiques). Il s'agira compte tenu des résultats de l'enquête de préciser dans quelles conditions ces techniques sont utilisées, quels sont les problèmes rencontrés et de rédiger la première version d'un guide de recommandations.

(action EMD) Afin de vérifier la cohérence des mesures réalisées en France avec les objectifs de la Directive européenne et les exigences des normes CEN, des essais complémentaires de 7 et 14 jours en chambre d'exposition sur le tube Radiello (Code 145 – Carbograph4) seront réalisés dans des conditions environnementales « limites » (effets combinés de la température et du niveau de concentration). Ils permettront de finaliser le calcul de l'incertitude globale de la mesure du benzène.

(action EMD) Un nouvel adsorbant pour le tube Radiello (ayant subi des tests permettant de mettre en évidence de meilleures propriétés que le Carbograph 4-Code 145 pour échantillonner le benzène) sera évalué avec comme objectif de diminuer les effets des facteurs environnementaux (Température, concentration et durée d'exposition) sur le débit d'échantillonnage du tube. Les travaux proposés comprendront une phase de mise au point et de validation de la méthode d'étalonnage et la réalisation d'essais de 14 jours en chambre d'exposition dans des conditions environnementales « limites » (évaluation des effets combinés de la température et du niveau de concentration). Les résultats seront comparés à ceux obtenus pour le tube Radiello (Code 145) pour les mêmes essais.

Compte tenu des résolutions prises lors du GT benzène du 17 mars 2006, le LCSQA propose d'une part, de réaliser des essais sur l'appareil TERA et d'autre part de réaliser des essais d'inter comparaison en chambre et sur le terrain des différents en fonctionnement dans les différents pays européens.

Essais d'évaluation du préleveur TERA (action EMD) : l'EMD réalisera les essais d'évaluation du préleveur TERA selon la norme 14 662-1. Ces essais porteront sur les différents critères de performance à renseigner qui sont précisés dans la norme. Différents paramètres de la méthode seront évalués : volume de perçage sur une cartouche remplie de Carbopack X, efficacité de désorption, stabilité de l'échantillon, masse de benzène dans le blanc, écart à la linéarité de l'étalonnage, répétabilité analytique.... A noter que l'ensemble de ces paramètres sont uniquement liés à la nature de l'adsorbant : Carbopack X et à sa masse : environ 400mg et que par conséquent ils sont valables de manière générale pour un échantillonnage actif sur un tube rempli de 400mg Carbopack X. Ainsi, l'ensemble des essais conduits permettra d'estimer les incertitudes-types associés à chacun de ces paramètres de

la méthode. D'autres paramètres plus spécifiques du préleveur seront également renseignés en particulier l'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage. A terme, l'ensemble des essais réalisés permettra de calculer l'incertitude de la mesure du benzène à l'aide de ce système de prélèvement.

Essais d'inter-comparaison (action INERIS) : Cette inter comparaison servira à compléter celle qui a été effectuée en 2005 sur les systèmes NPL et UMEG. En 2006 nous proposons d'effectuer les essais suivants :

Etude d'inter comparaison en chambre d'exposition. Quatre campagnes seront réalisées avec trois dispositifs de prélèvement actifs par tube (systèmes NPL, UMEG et TERA) et deux analyseurs en continu (SYNTHEC et ENVIRONNEMENT SA). Les tubes de prélèvement des dispositifs actifs seront remplis de Carbopack X, adsorbant généralement utilisé avec ce type de système. Les analyseurs seront étalonnés par des bouteilles de gaz faible teneur, aux alentours des concentrations générées dans la chambre.

Des tubes passifs Perkin Elmer et Radiello seront également mis dans la chambre afin de calculer l'écart des concentrations mesurées par rapports aux systèmes de référence, ce qui permettra aux AASQA ayant utilisé cette méthode jusqu'alors de caler leurs mesures.

Les conditions suivantes seront testées sur 7 et 14 jours :

- 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène (présence des BTEX dans des rapports représentatifs de l'air ambiant), 50 % HR et 20 °C. Essai réalisé autour de la valeur limite.
- 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de benzène (présence des BTEX dans des rapports représentatifs de l'air ambiant), 80 % HR et 30 °C. Essai réalisé aux conditions extrêmes, les plus défavorables, et tenant compte des concentrations possiblement mesurées autour des sites de proximité et/ou industriel.

Il ne nous paraît pas nécessaire de réaliser des essais à plus faibles concentrations dans la mesure où les méthodes de référence doivent être obligatoirement utilisées lorsque la valeur moyenne annuelle du benzène dépasse les 5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Etude d'inter comparaison sur site (à réaliser entre 2006 et 2007). En collaboration avec AIRPARIF, les mêmes appareils testés en chambre d'exposition seront également mis en place sur la station de proximité automobile d'Auteuil avec si possible un analyseur en continu étalonné avec les bouteilles LNE utilisées actuellement par les AASQA. De cette façon on profitera de cet essai pour étudier l'influence des concentrations des bouteilles étalon sur les analyseurs en continu. Des tubes passifs Perkin Elmer et Radiello seront également mis sur le site.

Cette opération est prévue en deux phases : étude sur le terrain (fin 2006) analyse et exploitation des résultats (début 2007).

(action EMD/INERIS) Selon les demandes des AASQA, la formation du personnel des réseaux à l'utilisation des analyseurs BTX sera poursuivie. De même une assistance aux réseaux sera assurée pour la mise en place et le fonctionnement des analyseurs BTX. Des tubes dopés seront également fournis.

L'ensemble des travaux sera exposé et discuté au sein du groupe de travail benzène dont l'animation est assurée par l'EMD.

COLLABORATIONS

- Réseaux de surveillance de la qualité de l'air
- MEDD, ADEME

DURÉE DES TRAVAUX

Un an.

MATÉRIEL INERIS :

Renouvellement du système des gaz du laboratoire
Systèmes de prélèvement actifs

PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

EMD : 1100 h ingénieur équivalent temps plein : N.LOCOGE, H.PLAISANCE, J.C.GALLOO,

EMD : 800 h technicien équivalent temps plein : T.LEONARDIS, I.FRONVAL, L. DEPELCHIN

INERIS : 500 h ingénieur équivalent temps plein : E. LEOZ-GARZIANDIA, Y. FAGAULT

INERIS : 650 h technicien équivalent temps plein : B. BROUARD

Annexe 2 : Calcul d'incertitude sur le débit de prélèvement

D'après le § G.2.2. de l'annexe G de la norme 14 662-1, l'incertitude sur le débit de prélèvement (étalonnage et mesurage) est défini de la manière suivante :

$$\frac{u^2(\Phi)}{\Phi^2} = \frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n}}{\Phi^2} \quad (\text{eq. 3.5})$$

$$\text{et} \quad \frac{u(\Phi)}{\Phi} = \sqrt{\frac{u_{cal}^2 + \frac{s_{meas}^2}{n}}{\Phi^2}} \quad (\text{eq. 3.6})$$

où : $u(\Phi)$ est l'incertitude type de mesurage du débit ;

u_{cal} est l'incertitude due à l'étalonnage du débitmètre ;

s_{meas} est l'écart-type du mesurage du débit, déterminé à partir de 3 mesurages au moins ;

n est le nombre de mesurage du débit réalisés en conditions réelles d'utilisation.

D'après le certificat d'étalonnage du débitmètre utilisé pour les mesurages :

$$u_{cal} = 0,065 / 2 = 0,0325 \text{ mL} / \text{min} .$$

En réalisant des séries de 3 mesurages :

débit conditions standard (NmL/min)	Mesure en début de prélèvement, le 30/08 vers 16h	Mesure en début de prélèvement, le 1/09 vers 15h	Mesure en début de prélèvement, le 06/09 vers 16h
1	9,876	9,885	9,702
2	9,810	9,895	9,789
3	9,812	9,961	9,792
moyenne = Φ	9,8329	9,9137	9,7611
Φ^2	96,6854	98,2810	95,2796
écart-type = s_{meas}	0,0374	0,0410	0,0513
s_{meas}^2 / n	0,0004654	0,0005596	0,0008778
u_{cal}	0,0325	0,0325	0,0325
$u_{cal}^2 + (s_{meas}^2 / n)$	0,0015	0,0016	0,0019
$\frac{u_{cal}^2 + (\frac{s_{meas}^2}{n})}{\Phi^2}$	0,00015738	0,000016441	0,000020299
$\frac{u(\Phi)}{\Phi}$	0,0040	0,0041	0,0045
Incertitude relative en %	0,40%	0,41%	0,45%

En réalisant des séries de 10 mesurages :

débit conditions standard (NmL/min)	Mesure en début de prélèvement, le 30/08 vers 16h	Mesure en début de prélèvement, le 1/09 vers 15h	Mesure en début de prélèvement, le 06/09 vers 16h
1	9,876	9,885	9,706
2	9,816	9,902	9,702
3	9,812	9,895	9,709
4	9,810	9,908	9,709
5	9,812	9,925	9,728
6	9,823	9,928	9,725
7	9,834	9,928	9,749
8	9,817	9,942	9,789
9	9,82	9,944	9,792
10	9,83	9,961	9,782
moyenne = Φ	9,8254	9,9219	9,7392
Φ^2	96,5392	98,4436	94,8517
écart-type = s_{meas}	0,0194	0,0238	0,0365
s_{meas}^2 / n	0,0000376	0,0000568	0,0001329
u_{cal}	0,0325	0,0325	0,0325
$u_{cal}^2 + (s_{meas}^2 / n)$	0,0011	0,0011	0,0012
$\frac{u_{cal}^2 + (\frac{s_{meas}^2}{n})}{\Phi^2}$	0,000011331	0,000011307	0,000012537
$\frac{u(\Phi)}{\Phi}$	0,0034	0,0034	0,0035
Incertitude relative en %	0,34%	0,34%	0,35%

Annexe 3 : Préleveurs du NPL, d'AirParif et du LUBW

Le CFAS (NPL) :



Le modèle d'Air Parif :



L'UMEG (LUBW) :

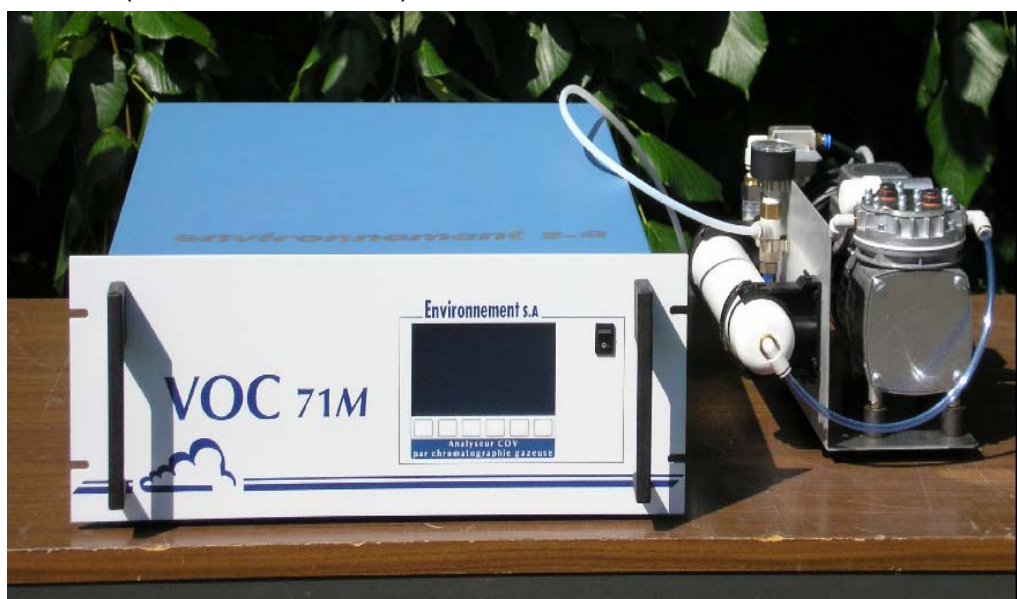


Annexe 4 : Préleveur de TERA Environnement et analyseur en continu d'Environnement SA

Le SASS (TERA Environnement) :

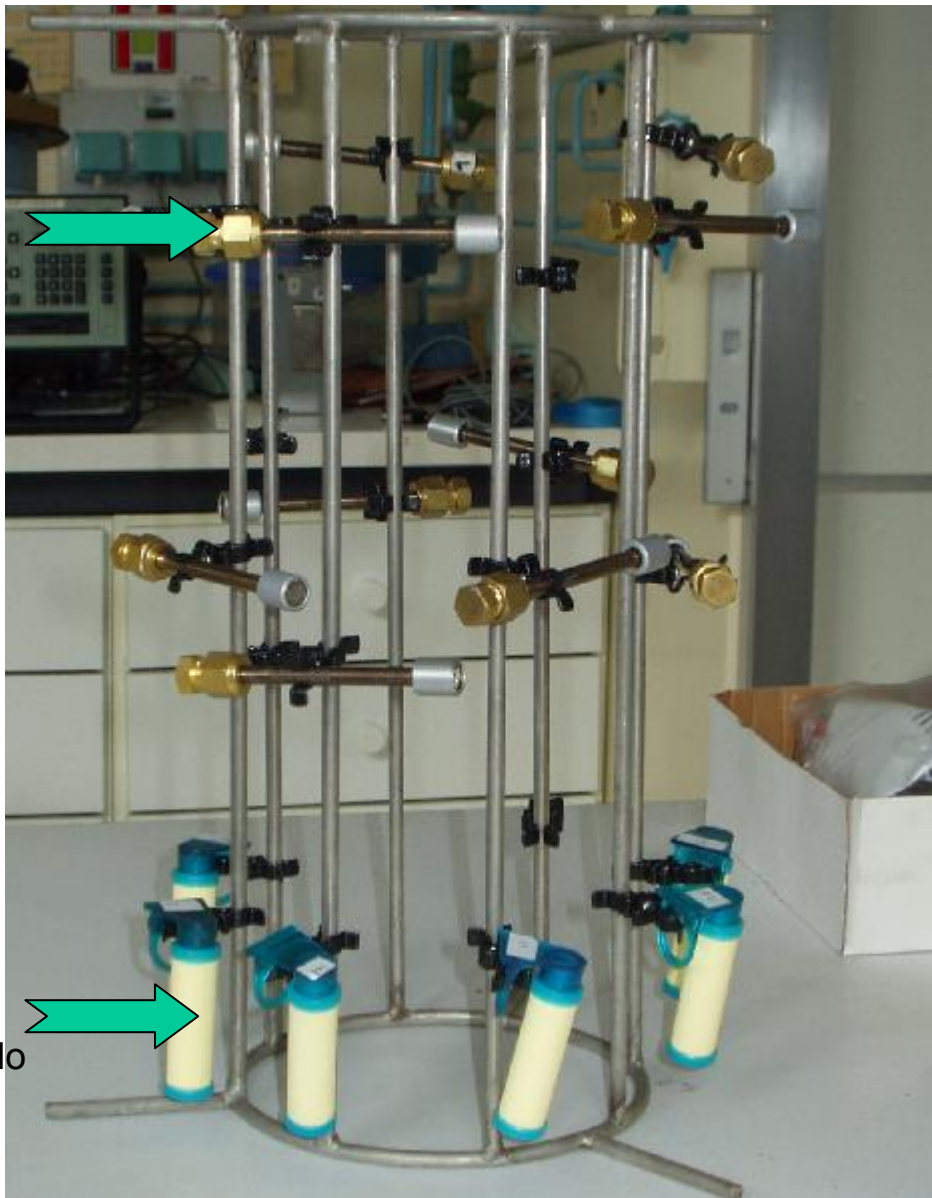


Le VOC 71M (Environnement SA):



Annexe 5 : Tubes PE avec têtes de diffusion et tubes Radiello avec membranes disposés sur un portoir

Tubes
Perkin
Elmer

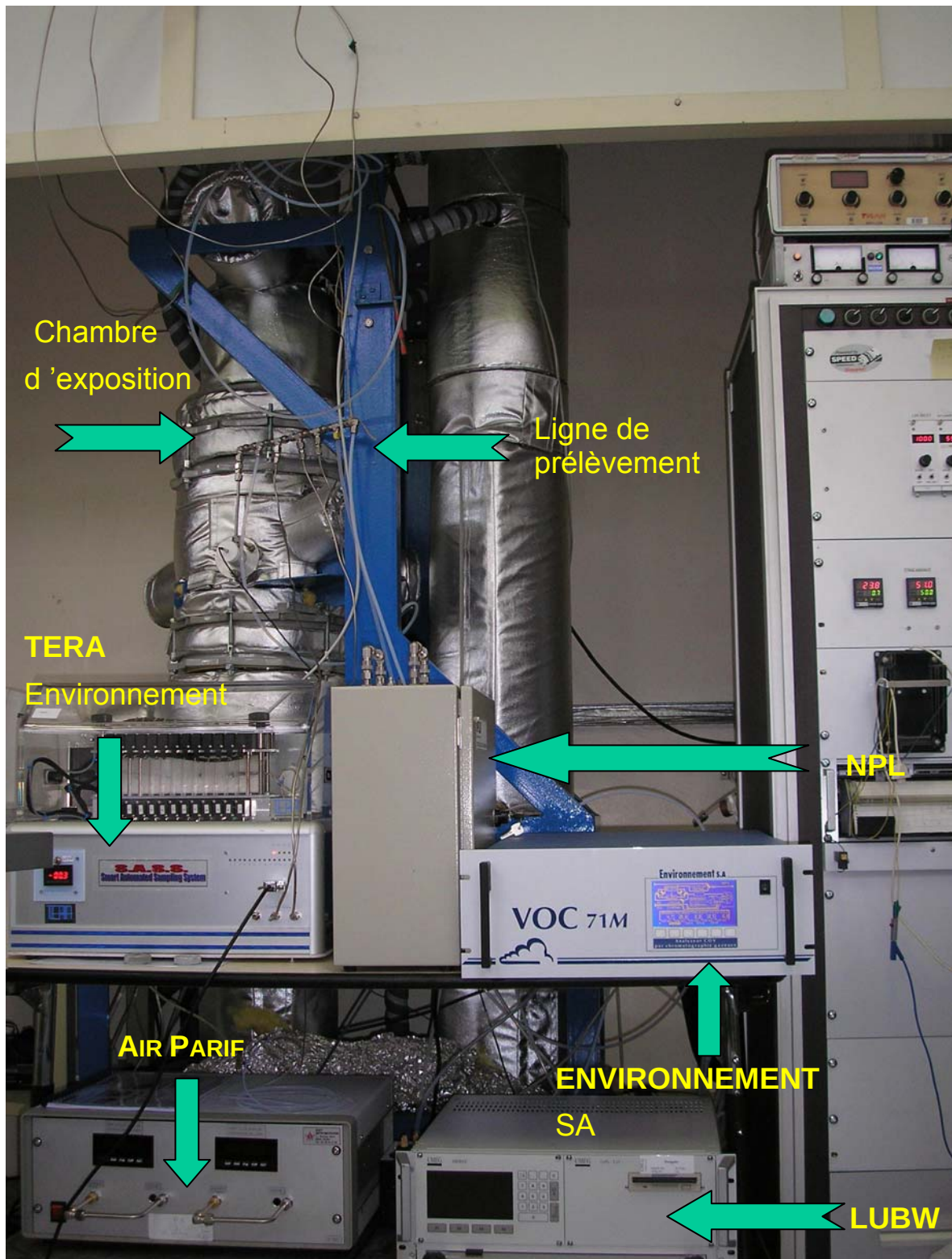


Tubes
Radiello

Annexe 6 : Introduction des tubes passifs dans la chambre d'exposition



Annexe 7 : La chambre d'exposition



Annexe 8 : Programme du stage BTX

PREMIERE JOURNEE

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

Initiation à la chromatographie gazeuse

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

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

Initiation pratique à la chromatographie gazeuse

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

DEUXIEME JOURNEE

Cours de 8h30 à 12h15 par N LOCOGE (EMD)

L'analyseur BTX

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

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

Travaux pratiques concernant l'analyseur BTX

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