



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



### **ELEMENTS COMPLEMENTAIRES AU GUT POUR L'ESTIMATION DES INCERTITUDES DE MESURE DU BENZENE A L'AIDE DU TUBE RADIELLO (Code 145)**

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**

**ELEMENTS COMPLEMENTAIRES AU  
GUT POUR L'ESTIMATION  
DES INCERTITUDES DE MESURE DU  
BENZENE A L'AIDE DU TUBE RADIELLO  
(Code 145)**

**Convention : 000070**

**Hervé PLAISANCE**

**Novembre 2006**

## SOMMAIRE

Résumé.....	3
Introduction.....	4
1. Sélectivité.....	5
2. Détermination de l'incertitude relative due au défaut de linéarité .....	8
3. Détermination de l'incertitude-type de répétabilité analytique à une masse mesurée équivalente à 5 µg/m <sup>3</sup> sur 7 jours d'exposition .....	9
4. Détermination de l'incertitude-type due à la dérive de la réponse de l'analyseur .....	11
5. Procédures pour la préparation de solutions étalons et pour le dopage des cartouches par vaporisation et estimation de l'incertitude- type relative de la masse de benzène dans un étalon .....	12
6. Stabilité des échantillons (cartouches Radiello Code 145) après l'exposition .....	18
7. Efficacité de désorption et estimation de son incertitude-type relative .....	19
8. Influences de facteurs environnementaux sur le débit d'échantillonnage (rétrodiffusion, interférents chimiques, niveau de concentration et paramètres météorologiques).....	31
Conclusion .....	36
Références bibliographiques .....	37

**RESUME de l'étude EMD 2006**

**ELEMENTS COMPLEMENTAIRES AU GUT POUR LE  
CALCUL DES INCERTITUDES DE MESURE DU BENZENE A  
L'AIDE DU TUBE RADIELLO (Code 145)**

**Etude suivie par Hervé PLAISANCE**

**Mail : [plaisance@ensm-douai.fr](mailto:plaisance@ensm-douai.fr) - Tel : 03 27 71 26 14**

Ce rapport regroupe des documents et résultats d'essais réalisés en laboratoire par l'EMD pour l'application du Guide d'Utilisation Technique (GUT) « Estimation des Incertitudes » concernant la mesure du benzène à l'aide du tube Radiello (code 145). La méthodologie du GUT pour calculer les incertitudes de mesures se base sur les normes et documents existants, et en particulier sur l'approche calculatoire proposée dans la norme CEN 14662-4 (2005) rédigée par le CEN TC 264 / WG12. L'EMD a réalisé l'ensemble des essais prévus dans la norme européenne et dans le GUT pour déterminer les différentes composantes de l'incertitude. Tous ces éléments complémentaires au GUT sont rassemblés dans ce rapport.

## Introduction

Le GT « Incertitudes » a eu pour mission de rédiger des guides pratiques d'utilisation (GUT) pour l'estimation des incertitudes sur :

- ✓ Les mesures « automatiques » de SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> et CO,
- ✓ Les mesures par échantillonnage passif des BTX et du NO<sub>2</sub>.

Dans le cadre de ce GT, L'EMD a produit des éléments (documents et résultats d'essais) qui ont servi de base à la rédaction du GUT « Incertitude de la mesure du benzène par échantillonnage passif » et aux estimations chiffrées des incertitudes qui furent réalisées en 2006.

Voici, ci-dessous, la liste de ces documents qui sont présentés dans ce rapport :

- Sélectivité de la méthode d'analyse
- Détermination de l'incertitude relative due au défaut de linéarité
- Détermination de l'incertitude-type de répétabilité analytique à une masse mesurée équivalente à 5 µg/m<sup>3</sup> sur 7 jours d'exposition
- Détermination de l'incertitude-type due à la dérive de la réponse de l'analyseur
- Procédures pour la préparation de solutions étalons et pour le dopage des cartouches par vaporisation et estimation de l'incertitude-type relative de la masse de benzène dans un étalon
- Stabilité des échantillons (cartouches Radiello Code 145) après l'exposition
- Efficacité de désorption et estimation de son incertitude-type relative
- Influences de facteurs environnementaux sur le débit d'échantillonnage (rétrodiffusion, interférents chimiques, niveau de concentration et paramètres météorologiques)

Ces documents portent sur la définition et l'estimation des incertitudes-types des différentes composantes de la mesure du benzène par échantillonnage passif selon la norme CEN 14662-4 (2005) et repris dans le GUT « Estimation des Incertitudes ».

## 1. Sélectivité

Le pouvoir de séparation du système chromatographique (Sélectivité) peut être évalué par l'analyse d'une cartouche Radiello préalablement conditionnée et dopée par vaporisation avec un volume de solution liquide contenant 1400 ng de benzène (masse échantillonnée par un tube Radiello pour une exposition de 7 jours à 5 µg/m<sup>3</sup> en benzène) et des interférents en quantités cinq fois plus élevées que celle du benzène (proche de 6500 ng). Les interférents potentiels du benzène qui ont été pris en considération sont les suivants :

- méthylcyclopentane,
- 2,2,3-triméthylbutane,
- 2,4-diméthylpentane,
- tétrachlorométhane,
- cyclohexane,
- 2,3-diméthylpentane,
- 2-méthylhexane,
- 3-éthylpentane,
- trichloroéthène,
- n-heptane.

Les détails des conditions utilisées pour la chaîne analytique (TD-CG-FID) sont rappelés dans le tableau 1. La figure 1 présente le chromatogramme de l'essai de sélectivité correspondant à l'analyse de la cartouche Radiello contenant du benzène et ses interférents potentiels. Les facteurs de résolution ( $R_i$ ) entre le pic du benzène et ceux des interférents ont été calculés en appliquant la formule suivante :

$$R_i = \frac{\Delta t_r}{0,85 (h_b + h_i)}$$

$h_b$ : benzène : la largeur à mi-hauteur du pic du benzène (en s),

$h_i$ : la largeur à mi-hauteur du pic de l'interférent (en s),

$\Delta t_r$  : la différence entre le temps de rétention du benzène et celui de l'interférent (en s).

Dans le cas présenté en figure 1, tous les facteurs de résolution entre le pic du benzène et ceux des interférents ont des valeurs nettement supérieures à 1, ce qui témoigne d'une absence de coélution. L'interférent potentiel le plus proche du benzène, le tétrachlorométhane, a un facteur de résolution estimé à  $R_{\text{Tétrachlorométhane}} = 3,13$ .

**Tableau 1. Conditions analytiques choisies pour l'analyse du benzène à l'aide du tube Radiello (code 145)**

Thermo-désorbeur	Piège de préconcentration	Carbopack B + Carbosieve SIII Température du piège : 10°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 de la vanne : 200°C
	Etape 4 : désorption/injection	Durée : 10 min Débit d'outlet split : 10.2 mL/min Température du piège : 290°C Vitesse de chauffage du piège : 40°C/s
	Ligne de transfert	Température : 200°C
CG	Colonne capillaire silice fondue	Type : CP-Sil 5 CB Dimensions : 60 m x 0,25 mm x 1 µm Gaz vecteur : He Débit colonne : 1,25 mL/min
	Programmation en température du four	35 °C (10 min) 5 °C/min jusqu'à 140 °C 15 °C/min jusqu'à 250 °C 250 °C (3 min)
Détecteur FID	Débit H <sub>2</sub> (mL/min) Débit air (mL /min) Température (°C)	35 350 250



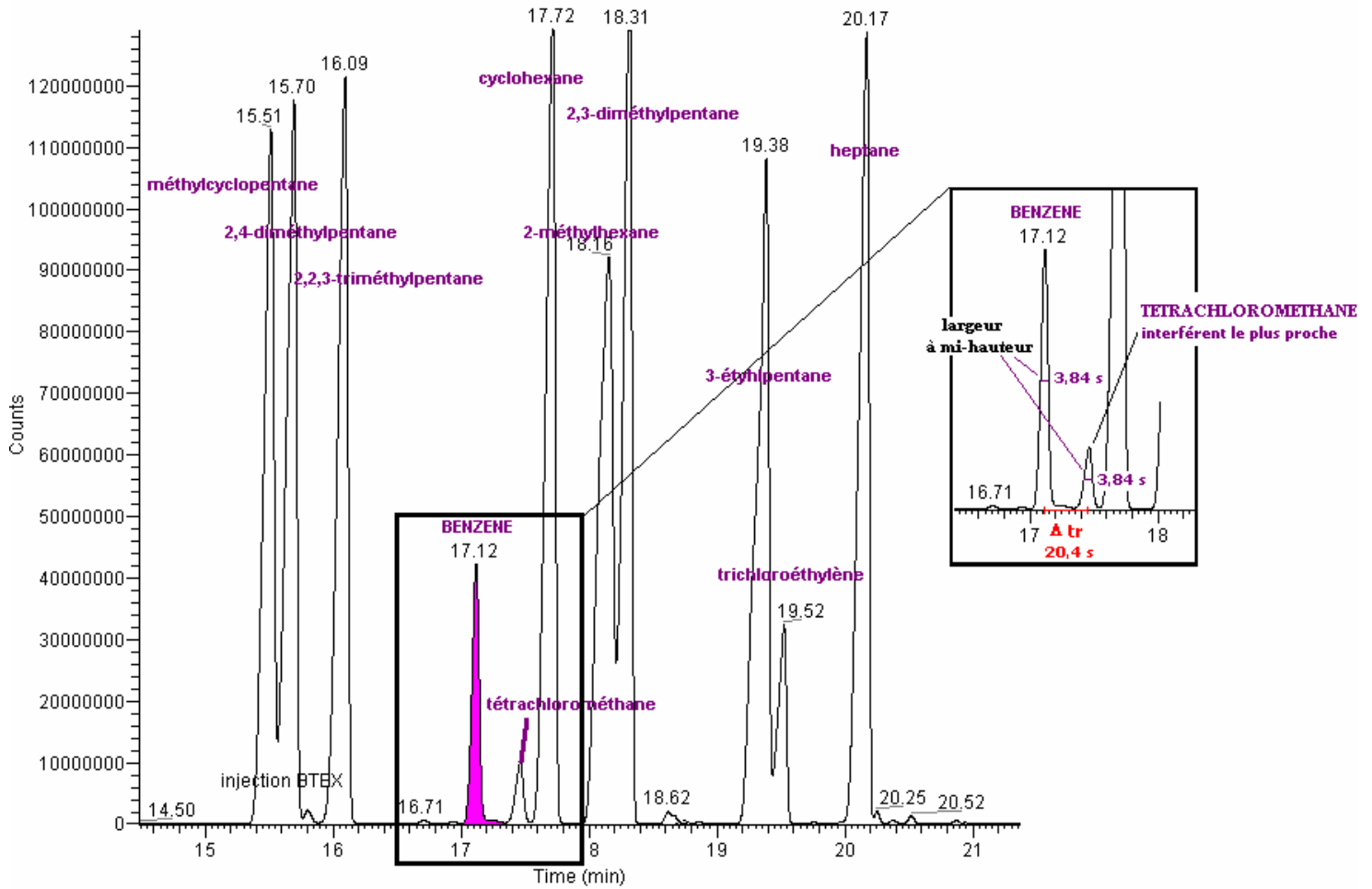


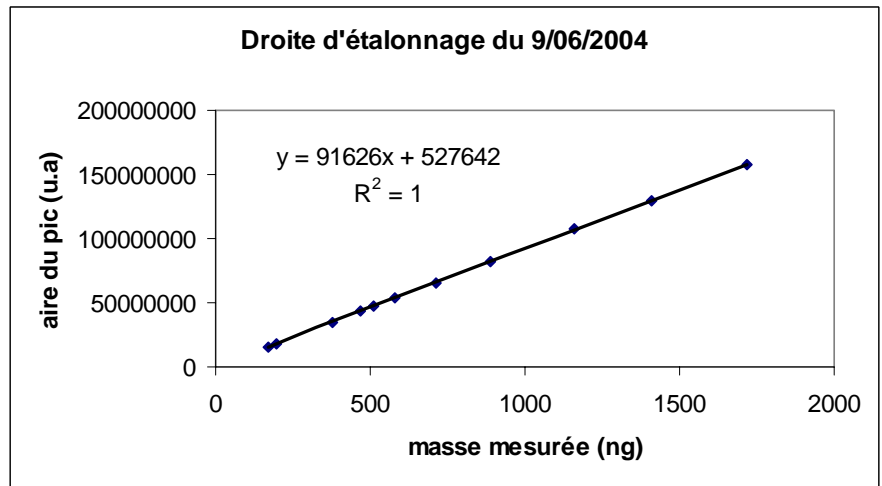
Figure 1. Chromatogramme de l'analyse d'une cartouche Radiello contenant du benzène à 1400 ng et des interférents potentiels en quantités cinq fois plus élevées (proche de 6500 ng).

## 2. Détermination de l'incertitude relative due au défaut de linéarité

Étalonnage du  
09/06/2004

Rapport de split=6,18

M de benzène (ng)	aire de pic
169	15601346
509	47427024
578	53697660
1161	107964872
194	17897399
377	34814591
468	43458238
712	65868407
888	82305723
1410	129560126
1718	157121690



**Figure 2. Résultats pour le benzène de l'étalonnage par vaporisation**

Le défaut de linéarité est défini comme l'écart maximum entre le point d'étalonnage (masse de l'étalon) et sa valeur correspondante modélisée par la droite d'étalonnage. Dans l'hypothèse d'une distribution rectangulaire, l'écart maximum est alors divisé par  $\sqrt{3}$  pour calculer l'incertitude-type relative due au défaut de linéarité, ce qui conduit à :

$$\frac{u(m_{\text{modélisée}})}{m_{\text{modélisée}}} = \left( \frac{|m_{\text{modélisée}} - m_{\text{étalon}}|_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \right) \times \frac{1}{m_{\text{modélisée}}}$$

$m_{\text{étalon}}$  : la masse du composé présente dans un étalon,

$m_{\text{modélisée}}$  : la valeur de masse du composé modélisée à partir de la droite d'étalonnage. Dans notre cas, l'incertitude-type due au défaut de linéarité est égal à :

$$\frac{u(m_{\text{modélisée}})}{m_{\text{modélisée}}} \times 100 = 1,45 \% (\leq 2\%)$$

### 3. Détermination de l'incertitude-type de répétabilité analytique à une masse mesurée équivalente à 5 µg/m<sup>3</sup> sur 7 jours d'exposition

Date :	23/05/2005
Rapport de split = 7,09	
	Masse de benzène mesurée (ng)
cartouche 1	1469
cartouche 2	1512
cartouche 3	1505
cartouche 4	1470
cartouche 5	1482
cartouche 6	1496
cartouche 7	1487
<b>Moyenne (m<sub>D</sub>)</b>	<b>1489</b>
<b>Ecart-type (s(m<sub>D</sub>))</b>	<b>15,1</b>
<b>CV%</b>	<b>1,01</b>

**Figure 3. Résultats d'un essai de répétabilité pour l'analyse du benzène**

La contribution de la répétabilité de la réponse analytique à l'incertitude sur la masse mesurée est estimée à partir d'un essai de répétabilité effectué par l'analyse d'une série de tubes Radiello dopés par vaporisation avec la même solution liquide étalon. Cette composante englobe la répétabilité du dopage, de la désorption thermique et de l'analyse chromatographique. L'incertitude-type relative de répétabilité est définie de la façon suivante :

$$\left( \frac{u(m_{\text{répétabilité}})}{m_{\text{répétabilité}}} \right) = \frac{s(m_a)}{m_{a \text{ moy}}}$$

s (m<sub>a</sub>) : écart-type des mesures répliquées,

m<sub>a moy</sub>: moyenne des mesures répliquées.

Dans notre cas, l'incertitude-type relative de répétabilité estimée avec les données ci-dessus est égale à :

$$\left( \frac{u(m_{\text{répétabilité}})}{m_{\text{répétabilité}}} \right) \times 100 = 1,02 \% (\leq 3 \%)$$

#### 4. Détermination de l'incertitude-type due à la dérive de la réponse de l'analyseur

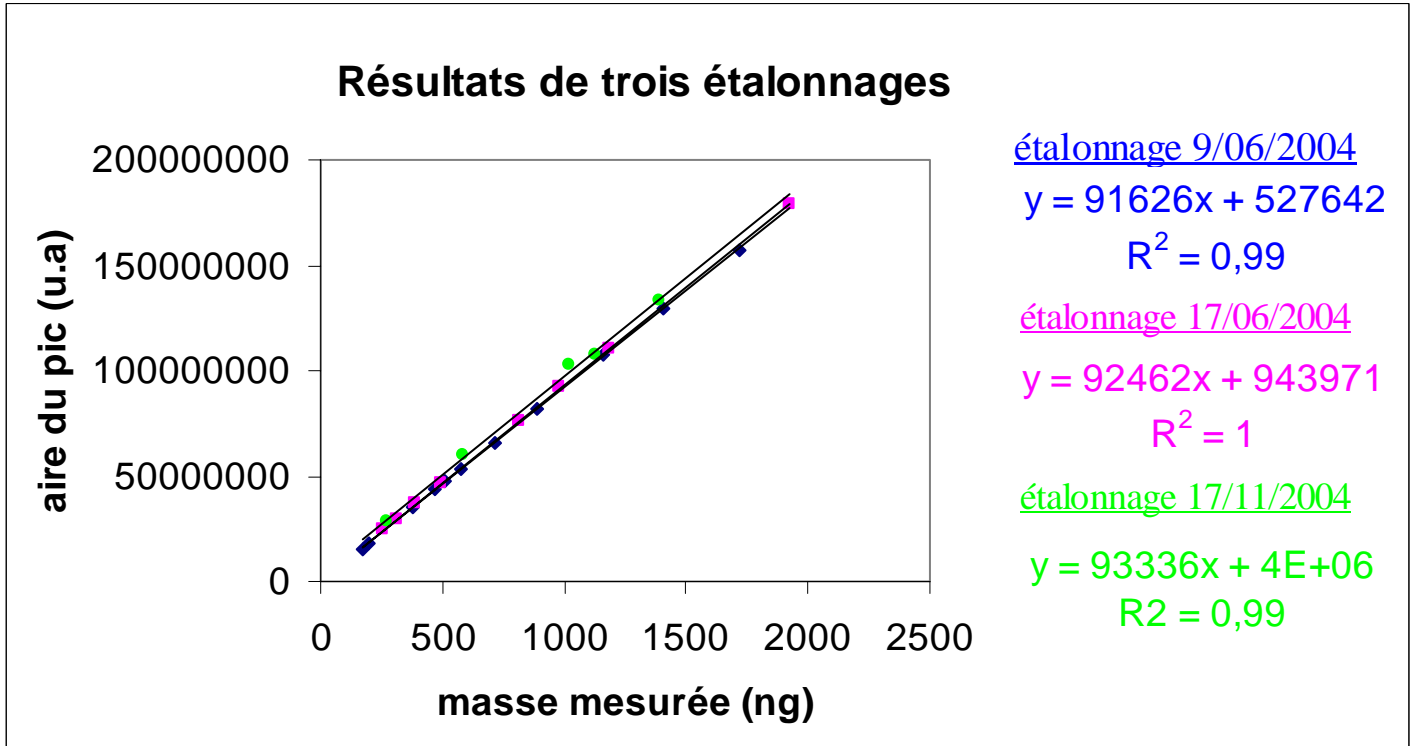


Figure 4 : Trois droites d'étalonnage pour l'analyse du benzène

L'incertitude-type relative due à la dérive entre deux étalonnages peut être évaluée en appliquant la relation suivante :

$$\frac{u(X_{dérive})}{X_{dérive}} = \frac{|r_n - r_{n-1}|}{\sqrt{3} \times \left(\frac{r_n - r_{n-1}}{2}\right)}$$

avec :

$r_n$  : la réponse de l'analyseur (en unité d'aire/ng) pour l'étalonnage n,

$r_{n-1}$  : la réponse de l'analyseur (en unité d'aire/ng) pour l'étalonnage n-1.

Dans notre cas, cette incertitude-type estimée avec les données ci-dessus est égale à :

$$\left(\frac{u(X_{dérive})}{X_{dérive}}\right) \times 100 = 1,07 \% (\leq 5 \%)$$

## 5. Procédures pour la préparation de solutions étalons et pour le dopage des cartouches par vaporisation et estimation de l'incertitude-type relative de la masse de benzène dans un étalon

L'analyse quantitative des composés échantillonnés sur une cartouche Radiello (code 145) nécessite au préalable un étalonnage spécifique du dispositif d'analyse. Pour que les étalons et les échantillons soient analysés dans les mêmes conditions, il est nécessaire de procéder à un dopage de cartouches avec des masses connues en benzène. Nous avons opté pour le dopage par vaporisation, méthode également utilisée par la Fondation Salvatore Maugeri (Cocheo, 1999).

La procédure comprend donc deux étapes :

- la préparation des solutions liquides étalons par gravimétrie,
- le dopage des cartouches étalons par vaporisation.

### 5.1. Préparation des solutions étalons par gravimétrie

#### 5.1.1. Préparation de la solution mère

Dans un premier temps, une solution mère composée d'une masse de benzène diluée dans du méthanol est préparée. Cette solution mère de masse  $m_M$  de volume  $V_M$  et de masse volumique  $\rho_M$  est obtenue en ajoutant successivement dans un flacon en verre de 15 mL une masse de benzène ( $m_{B \text{ pesée}}$ ) et une masse de solvant ( $m_{CH_3OH \text{ pesée}}$ ). Les deux solutions sont prélevées à l'aide de pipettes automatiques. Chaque masse est pesée à l'aide d'une balance de précision (avec une résolution d'au moins 0,0001 g).

La masse de cette solution mère sera donc égale à :

$$m_M = m_{B \text{ pesée}} + m_{CH_3OH \text{ pesée}} \quad [1]$$

La concentration de benzène dans la solution mère, notée  $[B]_M$ , est obtenue en utilisant l'équation suivante :

$$[B]_M = \frac{m_{B \text{ pesée}}}{V_M} = \frac{m_{B \text{ pesée}}}{m_M} \times \rho_M \quad [2]$$

### 5.1.2. Préparation des solutions étalons filles

Dans un second temps, différents volumes  $V_A$  de solution mère (de masse  $m_A$ ) sont prélevés à l'aide d'une pipette automatique et transférés dans des flacons de 15 mL. Chaque prélèvement  $V_A$  est diluée par l'ajout d'un volume de méthanol ( $V_{CH_3OH}$  (F)) de masse  $m_{CH_3OH(F)}$ . Les masses  $m_A$  et  $m_{CH_3OH(F)}$  sont pesées à l'aide d'une balance de précision (avec une résolution d'au moins 0,0001 g).

Une solution fille (de masse volumique  $\rho_F$  et de volume  $V_F$ ) aura donc une masse  $m_F$  égale à:

$$m_F = m_A + m_{CH_3OH(F)} = V_F \times \rho_F = V_F \times \rho_{CH_3OH} \quad [3]$$

La masse volumique de la solution fille  $\rho_F$  est considérée égale à celle du solvant  $\rho_{CH_3OH}$ , car la dilution sera choisie de manière à avoir une masse de solvant au moins 50 fois supérieure à celle du benzène dans la solution fille.

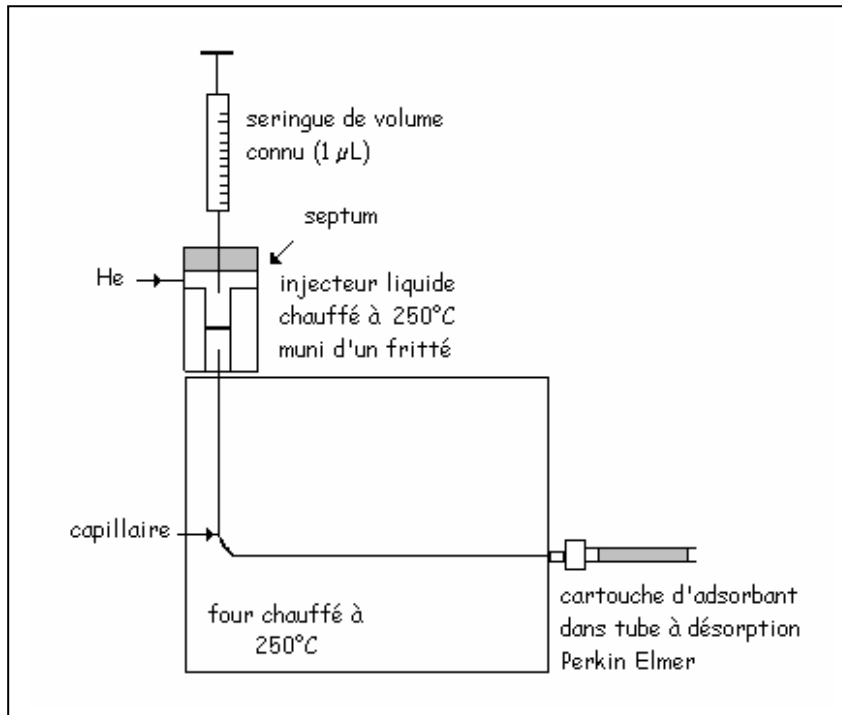
La concentration  $[B]_F$  en Benzène dans une solution fille est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$[B]_F = \frac{[B]_M \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_F \times \rho_M} \quad [4]$$

### 5.2. Dopage des cartouches étalons par vaporisation

Une série de cartouches Radiello conditionnées sont dopées avec les solutions filles préparées précédemment. Pour réaliser ce dopage, la solution fille est vaporisée dans l'injecteur d'un chromatographe, les composés sont ensuite entraînés par un gaz vecteur (Hélium) jusqu'à la cartouche d'adsorbant. Cette dernière est placée dans un tube à désorption Perkin Elmer, lui-même relié à l'injecteur à l'aide d'un capillaire d'un diamètre intérieur 0,32 mm. Un volume de solution fille de 1  $\mu$ L est injecté à l'aide d'une micro seringue. La température de consigne de l'injecteur est de 250 °C pour vaporiser complètement le mélange. L'injecteur est balayé par un flux d'hélium à un débit de 35 mL/min, ce qui entraîne les composés du mélange vaporisé jusqu'à la cartouche où ils sont retenus. Afin

d'éviter les points de condensation entre l'injecteur et la cartouche d'adsorbant, le capillaire est placé dans le four du chromatographe, maintenu à une température de 250 °C. La cartouche est positionnée en sortie immédiate du four, comme indiqué sur la figure 5. La durée du dopage est fixée à 10 min.



**Figure 5. Dispositif de dopage par vaporisation d'une solution étalon de benzène sur une cartouche Radiello**

### 5.3. Expression la masse de benzène dans un étalon (cartouche dopée par une solution étalon)

Le volume  $V_{inj}$  de solution fille (de l'ordre 1 µL) est injecté pour le dopage par vaporisation d'une cartouche. La masse  $m_{B \text{ étalon}}$  du Benzène correspondant à un étalon est alors donnée par la relation :

$$m_{B \text{ étalon}} = [B]_F \times V_{inj} \quad [5]$$

En combinant les équations [2], [4] et [5], on aboutit à :

$$m_{B \text{ étalon}} = V_{inj} \times \frac{m_{B \text{ pesée}} \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_M \times m_F} \quad [6]$$



#### 5.4. Expression de l'incertitude sur la masse de benzène dans un étalon

L'incertitude sur la masse de benzène dans un étalon (noté  $u_{B\acute{e}talon}$ ) est d\u00e9duite de la loi de propagation des variances appliqu\u00e9e \u00e0 l'expression de  $m_{B\acute{e}talon}$  donn\u00e9e dans l'\u00e9quation [6] :

$$u^2(m_{B\acute{e}talon}) = \left(\frac{\partial m_{B\acute{e}talon}}{\partial V_{inj}}\right)^2 \times u^2_{(V_{inj})} + \left(\frac{\partial m_{B\acute{e}talon}}{\partial m_{Bpes\acute{e}e}}\right)^2 \times u^2_{(m_{Bpes\acute{e}e})} + \left(\frac{\partial m_{B\acute{e}talon}}{\partial m_A}\right)^2 \times u^2_{(m_A)} \\ + \left(\frac{\partial m_{B\acute{e}talon}}{\partial \rho_{CH_3OH}}\right)^2 \times u^2_{(\rho_{CH_3OH})} + \left(\frac{\partial m_{B\acute{e}talon}}{\partial m_M}\right)^2 \times u^2_{(m_M)} + \left(\frac{\partial m_{B\acute{e}talon}}{\partial m_F}\right)^2 \times u^2_{(m_F)} \quad [7]$$

On d\u00e9signe par  $u$  les incertitudes des diff\u00e9rentes grandeurs qui apparaissent dans la relation [7].

Le d\u00e9veloppement de cette \u00e9quation [7] donne :

$$u^2(m_{B\acute{e}talon}) = \left(\frac{m_{Bpes\acute{e}e} \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_M \times m_F}\right)^2 \times u^2_{(V_{inj})} + \left(\frac{V_{inj} \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_M \times m_F}\right)^2 \times u^2_{(m_{Bpes\acute{e}e})} \\ + \left(\frac{V_{inj} \times m_{Bpes\acute{e}e} \times \rho_{CH_3OH}}{m_M \times m_F}\right)^2 \times u^2_{(m_A)} + \left(\frac{V_{inj} \times m_{Bpes\acute{e}e} \times m_A}{m_M \times m_F}\right)^2 \times u^2_{(\rho_{CH_3OH})} \\ + \left(\frac{-V_{inj} \times m_{Bpes\acute{e}e} \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_M^2 \times m_F}\right)^2 \times u^2_{(m_M)} + \left(\frac{-V_{inj} \times m_{Bpes\acute{e}e} \times m_A \times \rho_{CH_3OH}}{m_F^2 \times m_M}\right)^2 \times u^2_{(m_F)} \quad [8]$$

D\u00e9finissons maintenant les incertitudes des cinq grandeurs  $V_{inj}$ ,  $\rho_{CH_3OH}$ ,  $m_{Bpes\acute{e}e}$ ,  $m_A$ ,  $m_M$  et  $m_F$ .

- L'incertitude sur le volume inject\u00e9  $u(V_{inj})$  est consid\u00e9r\u00e9e comme \u00e9tant la somme des contributions li\u00e9es \u00e0 la r\u00e9solution de la seringue  $u(V_{inj}, r\u00e9sol\ ser)$  et \u00e0 l'erreur de manipulation  $u(V_{inj}, erreur\ manip)$  sur le volume inject\u00e9.  $u(V_{inj}, r\u00e9sol\ ser)$  est donn\u00e9e par le constructeur, elle vaut 0,01  $\mu$ L (une graduation).

L'incertitude li\u00e9e \u00e0 l'erreur de manipulation  $u(V_{inj}, erreur\ manip)$  sur le volume inject\u00e9 est consid\u00e9r\u00e9e \u00e9gale \u00e0 plus ou moins une graduation, soit 0,01  $\mu$ L.

$$u(V_{inj}) = \sqrt{u^2(V_{inj}, r\u00e9sol\ ser) + u^2(V_{inj}, erreur\ manip)} \quad [9]$$

Pour un volume inject\u00e9 ( $V_{inj}$ ) de 1  $\mu$ L,  $u(V_{inj}) = 0,014 \mu$ L.

- L'incertitude sur la masse volumique du méthanol  $u(\rho_{CH_3OH})$  est déduite directement de la pureté de la solution. Dans le cas des solutions de méthanol, le produit utilisé a une pureté de 99,99 %. L'incertitude relative sur la masse volumique du méthanol est considérée comme égale à 0,01 %.
- Les incertitudes sur les masses :  $u(m_{Bpesée})$ ,  $u(m_A)$ ,  $u(m_M)$  et  $u(m_F)$  sont déterminées de la même façon, en tenant compte des contributions de la justesse de la balance, de la répétabilité des pesées et de l'erreur sur les pesées. L'incertitude relative à la justesse de la balance  $u(m_{pesées,justesse})$  est donnée par les résultats d'un étalonnage réalisé une fois par an (estimée à 0,0001 g). L'incertitude relative à la répétabilité  $u(m_{pesée,rétabilité})$  est obtenue à partir de l'écart-type obtenu de 10 mesures successives d'une même masse (estimée à  $1,6 \cdot 10^{-4}$  g). L'incertitude relative à l'erreur de pesée des masses  $u(m_{pesée,erreur pesée})$  est donnée par le constructeur (égale à 0,0001 g).

$$u_{(m_{pesée})} = \sqrt{u^2(m_{pesée,justesse}) + u^2(m_{pesée,rétabilité}) + u^2(m_{pesée,erreurpesée})} \quad [10]$$

Pour les masses  $m_{Bpesée}$  et  $m_A$ , l'incertitude sera égale à  $2,1 \cdot 10^{-4}$  g.

Pour les masses  $m_M$  et  $m_F$  qui correspondent à l'addition de deux masses pesées (notée ici  $m_{1pesée}$  et  $m_{2pesée}$ ), l'incertitude est calculé avec la relation suivante :

$$u_{(m_{pesée})} = \sqrt{u^2(m_{1pesée}) + u^2(m_{2pesée})}.$$

L'incertitude sur  $m_M$  et sur  $m_F$  est égale à  $3,0 \cdot 10^{-4}$  g.

### 5.5. Calcul de l'incertitude sur la masse de benzène dans un étalon proche de la valeur limite

Le calcul de l'incertitude sur la masse de benzène dans un étalon a été mené pour un point de la droite d'étalonnage proche de la valeur limite, à savoir  $m_{Bétalon} = 1410$  ng. La masse du benzène échantillonnée par le Radiello pendant 7 jours d'exposition pour une concentration de  $5 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$  est de 1360 ng.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

**Tableau 2. Valeurs et Incertitudes relatives des différents facteurs d'influence contribuant au calcul de l'incertitude sur une masse étalon de benzène de 1410 ng.**

		Benzène
V <sub>inj</sub> (mL)	Valeur	10 <sup>-3</sup>
	Incertitude	1,4.10 <sup>-5</sup>
m <sub>Bpesée</sub> (g)	Valeur	0,3288
	incertitude	2,1.10 <sup>-4</sup>
m <sub>A</sub> (g)	Valeur	0.2019
	incertitude	2,1.10 <sup>-4</sup>
ρ <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> (g/mL)	Valeur	0,791
	incertitude	7,9.10 <sup>-5</sup>
m <sub>M</sub> (g)	Valeur	9,0189
	incertitude	2,1.10 <sup>-4</sup>
m <sub>F</sub> (g)	Valeur	4.1286
	incertitude	2,1.10 <sup>-4</sup>
masse étalon	Valeur	1410.10 <sup>-9</sup>
m <sub>Bétalon</sub> (g)	incertitude	<b>20,1.10<sup>-9</sup></b>

L'incertitude sur une masse étalon de benzène de 1410 ng est égale à

$$\frac{u(m_{Bétalon})}{m_{Bétalon}} \times 100 = 1,43 \%$$

## 6. Stabilité des échantillons (cartouches Radiello Code 145) après l'exposition

Des séries de 7 cartouches Radiello (code 145), préalablement conditionnées, ont été dopées par voie gazeuse à l'aide d'un mélange issu de la dilution d'une bouteille étalon au ppm en benzène. Dans le cas de ce dopage par voie gazeuse, un volume d'air de ce mélange contenant du benzène à une teneur connue est aspiré à travers la cartouche Radiello, placée dans un tube à désorption Perkin Elmer. La masse de benzène échantillonnée sur les cartouches correspond à une concentration de  $3 \mu\text{g.m}^{-3}$  en benzène pour une durée d'exposition de 1 jour. Ces cartouches ont ensuite été conservées, par série de 7 (+ un blanc de contrôle) à 4°C et à température ambiante et analysées au bout de différents temps de stockage, de 1, 14 et 28 jours. 7 cartouches Radiello, servant de série de référence dans le test de conservation après exposition, sont dopées, puis analysées le jour même. Le tableau 3 regroupe les résultats des essais de conservation pour deux températures de stockage (à 4°C et à température ambiante).

**Tableau 3. Résultats de la conservation à température ambiante et à 4°C des cartouches Radiello (code 145) après exposition**

Composé	masse moyenne sur la cartouche Radiello $\pm$ écart-type ( en ng)			
	J	J + 1	J + 14	J + 28
<b>Benzène Conservation à température ambiante</b>	124 $\pm$ 7	123 $\pm$ 7 (-0,5%)	123 $\pm$ 6 (-1,1%)	119 $\pm$ 4 (-4,1%)
<b>Benzène Conservation à 4°C</b>	124 $\pm$ 7	117 $\pm$ 5 (-6%)	119 $\pm$ 6 (-4%)	123 $\pm$ 3 (-0,7%)

Le chiffre entre parenthèses correspond à écart relatif de la valeur par rapport à celle trouvée au jour J.

Le test ANOVA effectué sur ces 2 séries de valeurs montre qu'il n'y a pas de différence significative entre les masses mesurées à J, à J+1, à J+14 et à J+28, et ceci pour les deux modes de conservation (à 4°C et à température ambiante). Les cartouches Radiello (code 145) peuvent donc être conservées jusqu'à 28 jours après l'exposition, indifféremment à température ambiante ou à 4°C, sans qu'il y ait de modification notable de la masse de Benzène échantillonnée.

## **7. Efficacité de désorption et estimation de son incertitude-type relative**

L'approche la plus adaptée pour estimer l'efficacité de désorption est d'effectuer, dans les conditions opératoires retenues pour l'analyse des tubes passifs, des mesurages répétés sur un matériau de référence (cartouche de carbograph 4 contenant une masse en benzène certifiée).

Cependant, à l'heure actuelle, il n'existe pas de matériau de référence certifié disponible.

A défaut, il est proposé ici deux méthodes alternatives qui ont été mises en œuvre pour l'évaluation de ce paramètre et de son incertitude-type :

Méthode 1 : Estimation à partir de l'analyse d'une série de tubes passifs dopés par voie gazeuse à l'aide d'un mélange gazeux certifié en bouteille, par le NMI (Laboratoire de référence néerlandais).

Méthode 2 : Estimation déduite de la comparaison de l'étalonnage obtenue à l'aide de tubes passifs dopés par vaporisation (étalonnage de travail) avec celui obtenu en injectant les solutions liquides directement dans le chromatographe à partir d'un injecteur liquide (configuration analytique simplifiée dont l'étalonnage est choisi comme référence). Cette méthode plus traditionnelle est mentionnée dans la norme européenne NF EN 14662-4 (2005).

### **7.1. Estimation de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type par la méthode 1**

L'efficacité de désorption et son incertitude ont été également estimées à partir de l'analyse d'une série de 7 tubes d'adsorbant préparés par le NMI.

Ces tubes contiennent une masse de référence en benzène de 1300 ng avec une incertitude estimée par le NMI de 30 ng. Cette quantité est proche de celle échantillonnée par un tube Radiello exposé pendant 7 jours à  $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en benzène. L'efficacité de désorption est calculée comme le rapport entre la moyenne des masses de benzène mesurées dans les tubes dopés et la masse de référence.

Le tableau 4 présente les résultats obtenus avec cette méthode.

**Tableau 4 : Calcul de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type selon la méthode 1.**

Masse de référence en benzène fournie par le NMI : $1300 \pm 30$ ng	Masse mesurée (ng)
Cartouche 1 (A82831)	1289
Cartouche 2 (A82859)	1281
Cartouche 3 (A83107)	1289
Cartouche 4 (C09380)	1292
Cartouche 5 (C010283)	1292
Cartouche 6 (C011952)	1289
Cartouche 7 (C012031)	1281
<b>Moyenne (<math>m_D</math>)</b>	<b>1288 ng</b>
<b>Ecart-type (<math>s(m_D)</math>)</b>	<b>4,3 ng</b>
<b>Incertitude-type (<math>u(d)/d</math>)</b>	<b>2,33 %</b>

L'incertitude-type est estimée par l'application de la relation [11] donnée ci-dessous

$$w_d = \frac{u(d) \times 100}{d} = \sqrt{\frac{u^2(m_{\text{crm}}) + s^2(m_d)}{m_{\text{crm}}^2}} \times 100 \quad [11]$$

Avec :

- $w_d$  : l'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption (%),
- $u(d)$  : l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption ( $\mu\text{g}$ ),
- $d$  : l'efficacité de désorption ( $\mu\text{g}$ ),
- $u(m_{\text{crm}})$  : l'incertitude-type sur la masse de référence donnée par le NMI ( $\mu\text{g}$ ),

- $s(m_d)$  : l'écart type des masses déterminées par l'analyse des cartouches du NMI ( $\mu\text{g}$ ),
- $m_{\text{crm}}$  : la masse de référence délivrée par le NMI ( $\mu\text{g}$ ).

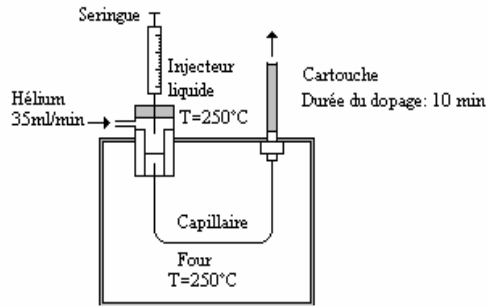
L'efficacité de désorption trouvée est estimée à 0,99 avec une incertitude de 2,33 %, ce qui respecte les valeurs minimales acceptables fixées dans la norme européenne NF EN 14662-4 : 2005 (soit une efficacité de désorption supérieure ou égale à 0,98 avec une incertitude inférieure à 3%).

## **7.2. Estimation de l'efficacité de désorption et de son incertitude-type par la méthode 2**

Une autre méthode plus traditionnelle mentionnée dans le prEN 14662-4 (2005) consiste à déduire ce paramètre de la comparaison de l'étalonnage obtenues à l'aide de cartouches dopées par vaporisation (étalonnage de travail) avec celui obtenu 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). La figure 6 présente schématiquement les étapes de ces deux méthodes d'étalonnage.

Méthode par vaporisation

**Préparation de cartouches étalons: dopage par vaporisation**

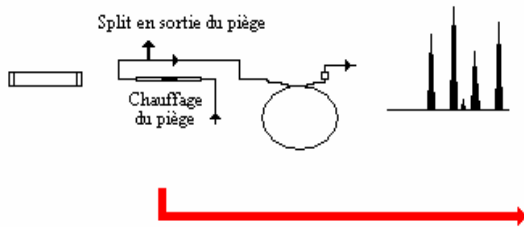


**Analyse des cartouches par ATD-GC-FID**

Etape 1: la désorption primaire

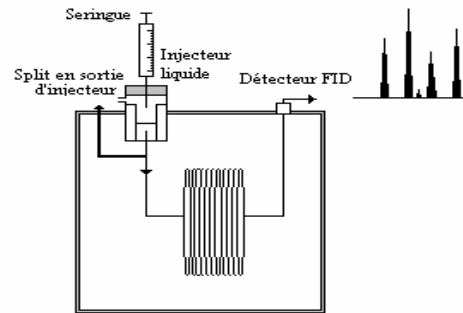


Etape 2: la désorption du piège de préconcentration et l'analyse en GC-FID

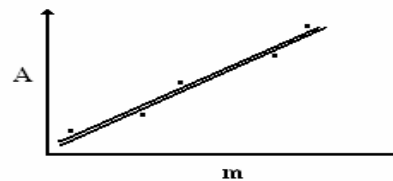


Méthode par injection liquide directe

**Analyse de solutions liquides étalons par GC-FID**



**Comparaison des étalonnages  
Aire de pic = f (masse détectée)**



**Figure 6 : Représentation schématique des deux méthodes d'étalonnage (par vaporisation et par injection liquide directe)**

Des essais ont été réalisés en mettant en œuvre les 2 méthodes.

Les résultats des essais sont résumés ci-après et seront utilisés pour estimer l'incertitude-type due à l'efficacité de désorption.

Le rapport de split imposé pour l'étalonnage par injection liquide directe ( $R_{Split} = 30,2$ ) a été choisi de manière à limiter l'interférence du pic du solvant (le méthanol). Il est plus élevé que celui utilisé pour l'analyse des tubes passifs Radiello ( $R_{Split}$  compris entre 5 et 15).



Etalonnage du 02/12/2002- Méthode par injection liquide directe	Rapport de split : 30,2
Masse de benzène détectée (ng)	Aire de pic
34,2	16090902
854	360481927
715	323791545
533	214404335
182	80101810
48,3	22697749

Etalonnages du 13/12/2002 et du 08/01/2003 Méthode par vaporisation	Rapport de split : 13,1
Masse de benzène détectée (ng)	Aire de pic
39,0	17413355
81,3	35734995
325	143028447
421	180070985
611	263852003
852	370219892
993	429324570
499	219280462
378	166753494
258	114368136
119	50894571

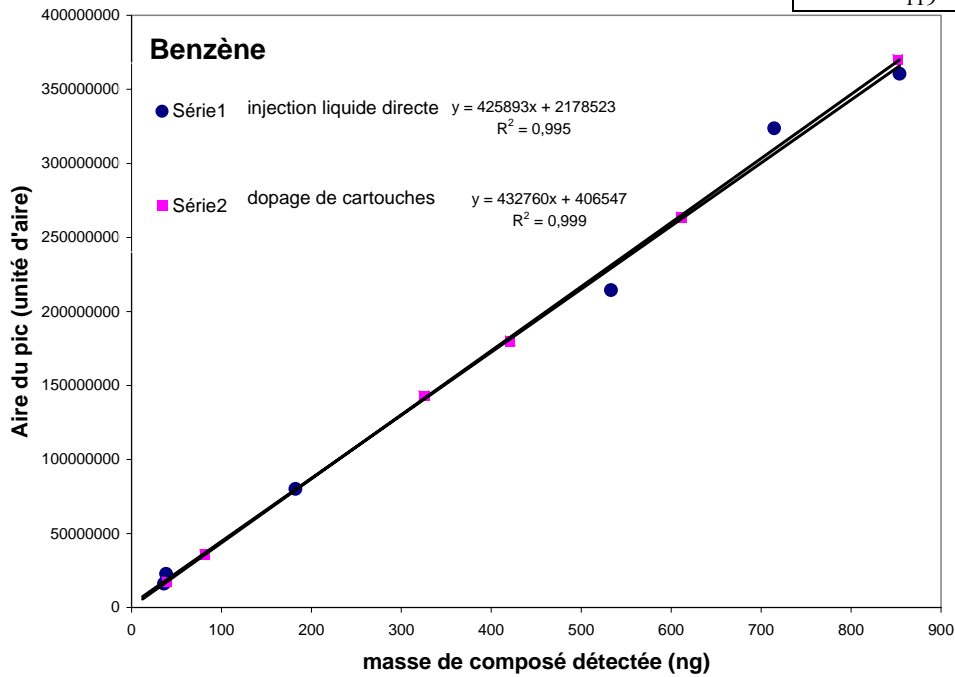


Figure 7 : Résultats obtenus avec les deux méthodes d'étalonnage

### 7.2.1. Expression de l'efficacité de désorption

A partir des résultats de ces deux méthodes d'étalonnage, l'efficacité de désorption (d) peut être calculée en appliquant la relation suivante :

$$d = \frac{m_i \text{ dét vap}}{m_i \text{ dét étal liq}} = \frac{m_i \text{ vap} \times R_{\text{liq}}}{m_i \text{ liq} \times R_{\text{vap}}} \quad [12]$$

Avec :

$m_{i \text{ dét vap}}$  : la masse de benzène détectée correspondant à la  $i^{\text{ème}}$  cartouche étalon,

$m_{i \text{ vap}}$  : la masse de benzène mesurée sur la  $i^{\text{ème}}$  cartouche étalon,

$m_{i \text{ dét étal liq}}$  : la valeur de la masse de benzène déduite de l'étalonnage établi par la méthode par injection liquide directe,

$m_{i \text{ liq}}$  : la valeur de la masse de benzène mesurée déduite de l'étalonnage établi par la méthode par injection liquide directe et de l'application du rapport de split  $R_{\text{liq}}$ ,

$R_{\text{liq}}$  : le rapport de split imposé pour l'étalonnage par injection liquide directe,

$R_{\text{vap}}$  : le rapport de split pour l'étalonnage réalisé à l'aide de tubes passifs dopés par vaporisation.

Le tableau 5 donne une estimation de l'efficacité de désorption pour le benzène obtenue à partir des données présentées sur la figure 7.

**Tableau 5 : Calcul de l'efficacité de désorption**

Cartouche dopée par vaporisation		Etalonnage par injection liquide directe	
Masse détectée (ng)	Aire de pic	Masse détectée (ng)	Efficacité de désorption
81,3	35734995	81,5	1,00
325	143028447	332,3	0,98
421	180070985	418,9	1,01
611	263852003	614,7	0,99
852	370219892	863,4	0,99
993	429324570	1001,5	0,99
499	219280462	510,6	0,98
378	166753494	387,8	0,97
258	114368136	265,3	0,97
119	50894571	117,0	1,02

Moyenne (d)	<b>0,99</b>
Ecart-type (s(d))	<b>0,015</b>

La valeur moyenne trouvée n'est pas significativement différente de 1 et est supérieure à 0,98, valeur minimale acceptable fixée dans la norme européenne CEN 14662-4 (2005).

### 7.2.2 Evaluation de l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption

L'incertitude-type relative due à l'efficacité de désorption (noté  $u_d$ ) est estimée en appliquant la loi de propagation des incertitudes à l'équation (44), soit :

$$\left(\frac{u_d}{d}\right)^2 = \left(\frac{u_{R_{liq}}}{R_{liq}}\right)^2 + \left(\frac{u_{R_{vap}}}{R_{vap}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{vap}}}{m_{i\ vap}}\right)^2 + \left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2 + \frac{s^2(d)}{d^2} \quad [13]$$

Le dernier terme de l'équation [13] représente l'incertitude relative liée à la répétabilité de  $d$ .  $s(d)$  est l'écart-type de  $d$ .

### 7.2.3 Estimation de l'incertitude-type sur les rapports de split

La formule générale pour calculer les rapports de split  $R_{Split}$  est donnée par l'équation suivante :

$$R_{Split} = \frac{D_{Colonne} + D_{Split}}{D_{Colonne}} \quad [14]$$

Avec :

$D_{Colonne}$  le débit d'hélium imposé à la colonne du chromatographe (en mL.min<sup>-1</sup>),

$D_{Split}$  le débit de fuite (ou de split) imposé (en mL.min<sup>-1</sup>).

L'application de la loi de propagation des incertitudes à l'équation [14] conduit à :

$$\left(\frac{u_R}{R}\right)^2 = \left(\frac{1}{R \times D_{Colonne}}\right)^2 \times u_{D_{Split}}^2 + \left(\frac{D_{Split}}{R \times D_{Colonne}^2}\right)^2 \times u_{D_{Colonne}}^2 \quad [15]$$

Avec :

$D_{Split}$  le débit de split,

$R$  le rapport de split,

$D_{Colonne}$  le débit de colonne,

$u_R$  l'incertitude-type sur le rapport de split,

$u_{D_{Split}}$  l'incertitude-type sur le débit de split,

$u_{D_{Colonne}}$  l'incertitude-type sur le débit de colonne.

Les incertitudes-types sur les débits dépendent à la fois de la résolution du débitmètre utilisé pour mesurer les débits ( $u_{\text{résolution}}$ ) et de la répétabilité de ces mesurages ( $u_{\text{répétabilité}}$ ).

Le constructeur affiche une résolution d'appareil de 1,5 % pour les débits, ce qui conduit à :

$$u_{\text{résolution}} = \frac{1,5}{100} \times D_{\text{Colonne}} \quad (\text{ou } D_{\text{Split}}) \quad [16]$$

L'incertitude-type de répétabilité sur les débits est déterminée à partir de 20 mesurages répétées pour chaque débit :

$$u_{\text{répétabilité}} = \frac{CV}{100} \times D_{\text{Colonne}} \quad (\text{ou } D_{\text{Split}}) \quad [17]$$

où CV est le coefficient de variation (%) des 20 mesurages de débit effectués. Un CV moyen de 0,67 % a été trouvé pour le débit de split et de 0,50 % pour le débit colonne.

L'incertitude-type sur le débit D ( $u_D$ ), valable pour le débit de colonne et pour le débit de split, sera obtenue à partir de :

$$u_D = \sqrt{u_{\text{résolution}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2} \quad [18]$$

Les termes  $\left(\frac{u_{R_{liq}}}{R_{liq}}\right)^2$  et  $\left(\frac{u_{R_{vap}}}{R_{vap}}\right)^2$  relatifs respectivement aux rapports de split  $R_{liq}$  et

$R_{vap}$  ont été calculés pour les résultats présentés en figure 7.

**Tableau 6 : Valeurs et incertitudes des différents paramètres contribuant à l'incertitude sur les rapports de split  $R_{Vap}$  et  $R_{Liq}$**

		Etalonnage par vaporisation			Etalonnage par injection liquide directe
Débit Colonne (mL/min)	$D_{Colonne}$	1,8	Débit Colonne (mL/min)	$D_{Colonne}$	1,8
	$u_{D\ Colonne}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$		$u_{D\ Colonne}$	$2,85 \cdot 10^{-2}$
Débit Split (mL/min)	$D_{Split}$	21,8	Débit Split (mL/min)	$D_{Split}$	52,6
	$u_{D\ Split}$	0,36		$u_{D\ Split}$	0,86
Rapport de Split (sans unité)	$R_{Vap}$	13,1	Rapport de Split (sans unité)	$R_{Liq}$	30,2
	$u_{R\ Vap}$	0,276		$u_{R\ Liq}$	0,67
Terme d'incertitude relatif à $R_{Vap}$	$\left(\frac{u_{R_{Vap}}}{R_{Vap}}\right)^2$	$4,44 \cdot 10^{-4}$	Terme d'incertitude relatif à $R_{Vap}$	$\left(\frac{u_{R_{Liq}}}{R_{Liq}}\right)^2$	$4,9 \cdot 10^{-4}$

#### 7.2.4. Estimation de l'incertitude-type sur la masse de benzène mesurée dans une cartouche étalon préparée par vaporisation

Le terme  $\left(\frac{u_{m_{vap}}}{m_{i\ vap}}\right)^2$  relatif à la masse de benzène mesurée dans une cartouche

étalon préparée par vaporisation n'intervient pas dans le budget global d'incertitude, puisqu'il est déjà intégré dans le terme d'incertitude correspondant à la masse

mesurée dans une cartouche exposée, noté  $\left(\frac{u_{m_{mesurée}}}{m_{mesurée}}\right)^2$ .

#### 7.2.5. Estimation de l'incertitude-type sur la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu par injection liquide directe

Le terme  $\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2$  relatif à la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu

par injection liquide directe peut se décomposer en deux parties :

$$\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\ liq}}\right)^2 = \left(\frac{u_{m_{\text{étalon}}}}{m_{\text{étalon}}}\right)^2 + w_F^2 \quad [19]$$

Le premier terme  $\left(\frac{u_{m_{\text{Bétalon}}}}{m_{\text{étalon}}}\right)^2$  correspond à l'incertitude sur la masse de benzène ( $m_{\text{Bétalon}}$ ) présente dans le volume injecté ( $V_{\text{inj}} = 1 \mu\text{L}$ ) d'une solution étalon.

Pour une masse  $m_{\text{Bétalon}}$  égale à 1410 ng, l'incertitude-type  $u_{m_{\text{Bétalon}}}$  est estimée à 20,1 ng.

L'incertitude-type relative sur la masse de benzène dans le volume injecté d'une solution étalon est donc :

$$\left(\frac{u_{m_{\text{Bétalon}}}}{m_{\text{étalon}}}\right)^2 = 2,03.10^{-4} \quad \text{pour } m_{\text{Bétalon}} = 1410 \text{ ng} \quad [20]$$

Le deuxième terme  $w_F^2$  représente l'incertitude-type due au défaut de linéarité de la droite d'étalonnage obtenue par injection liquide directe. La droite d'étalonnage est établie en appliquant la méthode des moindres carrés. L'incertitude-type  $w_F^2$  correspond à l'écart relatif maximal obtenu entre les valeurs expérimentales des étalons et celles modélisées par la droite de régression, soit :

$$w_f^2 = \frac{(u_{\text{Linéarité}})^2}{(m_i \text{ dét liq})^2} = \left( \frac{|m_i \text{ dét étal liq} - m_i \text{ dét liq}|_{\text{max}}}{\sqrt{3}} \right)^2 \times \frac{1}{(m_i \text{ dét liq})^2} \quad [21]$$

Avec :

$m_i \text{ dét étal liq}$  : la masse de benzène modélisée à partir de la droite d'étalonnage Aire de pic = f (masse de benzène détectée) obtenue par injection liquide directe pour l'étalon i (ng),

$m_i \text{ dét liq}$  : la masse de benzène détectée correspondant à l'analyse de l'étalon i par injection liquide directe (ng)

L'estimation de  $w_F^2$  est réalisée à partir des résultats d'étalonnage pour la méthode par injection liquide directe présentés sur la figure 7. Les détails du calcul sont présentés dans le tableau 7.

**Tableau 7 : Détails du calcul de l'incertitude-type due au défaut de linéarité de la droite d'étalonnage obtenue par injection liquide directe.**

Etalonnage du 02/12/2002- Méthode par injection liquide directe	Rapport de split : 30,2
	Equation de la droite d'étalonnage : $y = 427813 x + 856598$

Masse de benzène détectée $m_{i\text{détliq}}$ (ng)	Aire de pic	Masse de benzène modélisée déduite de la droite d'étalonnage $m_{i\text{dététalliq}}$	Ecart relatif $m_{i\text{détliq}} / m_{i\text{dététalliq}}$
34,2	16090902	35,6	0,041
854	360481927	841	0,016
715	323791545	755	0,056
533	214404335	499	0,063
182	80101810	185	0,015
48,3	22697749	51,1	0,057

$w_f =$	0,037
$w_f^2 =$	0,00135

Le terme  $\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\text{liq}}}\right)^2$  relatif à la masse de benzène déduite de l'étalonnage obtenu par injection liquide directe est donc égal à :

$$\left(\frac{u_{m_{liq}}}{m_{i\text{liq}}}\right)^2 = \left(\frac{u_{m_{\text{étalon}}}}{m_{\text{étalon}}}\right)^2 + w_f^2 = 1,553 \cdot 10^{-3} \quad [22]$$

### 7.2.6. Estimation de l'incertitude-type de répétabilité sur l'efficacité de désorption

Le dernier terme d'incertitude  $\left(\frac{s^2(d)}{d^2}\right)$  est lié à la répétabilité de d est donné par l'équation suivante :

$$\left(\frac{s^2(d)}{d^2}\right) = 2,2 \times 10^{-5} \quad [23]$$

### 7.2.7 Estimation de l'incertitude-type sur l'efficacité de désorption

En additionnant l'ensemble des termes d'incertitude qui composent  $\left(\frac{u_d}{d}\right)^2$ , on

obtient :  $\left(\frac{u_d}{d}\right)^2 = 2,5 \times 10^{-3}$ .

L'incertitude-type relative sur l'efficacité de désorption est alors estimée à  $\frac{u(d)}{d} \times 100 = 5\%$ .

Si l'on considère la méthode d'étalonnage par injection liquide directe comme une méthode de référence, on peut alors considérer que l'incertitude calculée intègre également la part liée à la justesse de la méthode d'estimation de la masse de benzène.

L'approche présentée ici pour estimer l'efficacité de désorption à partir de la comparaison des deux méthodes d'étalonnage (vaporisation / injection liquide directe) a tendance à majorer l'incertitude de  $d$ , car elle englobe les incertitudes des deux rapports de split. On peut penser que l'estimation de  $d$  à partir de mesurages répétés sur un matériau de référence permettra d'abaisser cette incertitude.



## **8. Influences de facteurs environnementaux sur le débit d'échantillonnage (rétrodiffusion, interférents chimiques, niveau de concentration et paramètres météorologiques)**

### **8.1. Effet de la rétrodiffusion**

La rétrodiffusion est un transfert de masse qui se produit de la surface de l'adsorbant vers l'extérieur, liée à une inversion du gradient de concentration. Ce phénomène peut apparaître lorsqu'il y a de fortes variations de concentration dans l'air ambiant.

Afin d'évaluer l'effet de rétrodiffusion sur le tube Radiello, deux séries de 6 échantillonneurs ont été exposées pendant 7 jours à des cycles successifs de 12 heures à une atmosphère contenant  $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en benzène suivi de 12 heures sous air zéro, afin de reproduire grossièrement les variations de concentrations journalières. Les résultats obtenus ont été comparés à la valeur du débit d'échantillonnage obtenue pour des essais à  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en continu sur 7 jours. Les autres conditions expérimentales restent inchangées ( $T=20 \pm 1,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{HR}= 49 \pm 3 \%$ ,  $V_{\text{vent}} = 0,5 \pm 0,1 \text{ m/s}$ ). Ces essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition cylindrique de l'Ecole des Mines de Douai (Plaisance et al., 2002). Le suivi en continu des concentrations en BTEX au cours des essais a été réalisé par un analyseur VOC 71 M de la société Environment SA. Les résultats sont présentés dans le tableau 8.

D'après les résultats du test Anova, aucune différence significative n'est observée entre les valeurs des débits obtenues dans les deux conditions d'exposition. L'effet dû à la rétrodiffusion n'influence pas significativement le débit d'échantillonnage du tube Radiello pour la mesure du benzène. En accord avec ces résultats, les variations journalières des concentrations en benzène sur site auront un effet limité sur les mesures effectuées à l'aide de l'échantillonneur Radiello.

**Tableau 8. Moyennes et écart types des débits d'échantillonnage du tube Radiello pour le benzène pour une exposition à une concentration constante et variations cycliques de concentrations. Test Anova.**

	Débit d'échantillonnage : moyenne ± écart type (cm <sup>3</sup> /min)		Test Anova
	Exposition de 7j à un mélange contenant 5µg/m <sup>3</sup> en benzène	Exposition de 7j avec variations cycliques : 2 LV – air zéro	
benzène	27,9 ± 2,4	28,6 ± 1,1	-

*Les effets significatifs à un niveau de confiance de 95% (p<0,05) sont notés par \*, au niveau de confiance de 99% par \*\* et au niveau de confiance de 99,9% par \*\*\* et ceux sans effet significatif sont notés –.*

## 8.2. Effet des interférents chimiques

Pour compléter ce programme d'évaluation du tube Radiello, l'effet de quelques interférents chimiques a été estimé. Certains composés peuvent affecter l'échantillonnage des du benzène par un phénomène d'adsorption compétitive. Les interférents peuvent occuper un nombre de sites d'adsorption en surface du matériau limitant ainsi la capacité de l'adsorbant à échantillonner le benzène. Ces essais ont été également réalisés dans la chambre d'exposition cylindrique de l'Ecole des Mines de Douai avec un suivi en continu des concentrations en BTEX à l'aide d'un analyseur VOC 71 M de la société Environment SA.

Deux séries de six échantillonneurs ont été exposés pendant 7 jours à un mélange de 37 COV (éthane, éthylène, butylène, isoprène, iso-octane, ... triméthylbenzène), correspondant à la liste des 31 précurseurs de l'ozone citée dans la directive européenne 2002-213 du 15 février 2002, incrémentée de six COV d'intérêt (2-méthylpentane, 3-méthylpentane, nonane, décane, undécane et dodécane). Cette liste regroupe des composés variés de 2 à 10 atomes de carbone. Les composés sont issus d'un mélange gazeux comprimé fourni par Air Liquide et contenant des concentrations comprises entre 1 et 5 ppm. Ce mélange est dilué afin d'obtenir dans la chambre d'exposition des concentrations en BTEX proches de celles contenues dans le mélange à 1 LV (benzène: 5µg/m<sup>3</sup>, toluène: 15 µg/m<sup>3</sup>, éthylbenzène : 3,5 µg/m<sup>3</sup>, m+p-xylène : 7 µg/m<sup>3</sup> et o-xylène: 4 µg/m<sup>3</sup>). Les débits d'échantillonnage obtenus pour le benzène sont comparés à ceux des expositions de 7 jours au

mélange à 1LV. L'effet des interférents est évalué à l'aide du test Anova. Le tableau 9 présente les résultats.

**Tableau 9. Moyennes et écart types des débits d'échantillonnage du tube Radiello pour le benzène correspondant aux expositions à un mélange contenant 5 µg/m<sup>3</sup> en benzène et à un mélange complexe contenant 37 COV. Test Anova.**

	Débit d'échantillonnage :		Test Anova
	moyenne ± écart type (cm <sup>3</sup> /min)		
	BTEX seuls	Mélange des 37 COV	
benzène	27,9 ± 2,3	26,7 ± 1,0	-

*Les effets significatifs à un niveau de confiance de 95% (p<0,05) sont notés par \*, au niveau de confiance de 99% par \*\* et au niveau de confiance de 99,9% par \*\*\* et ceux sans effet significatif sont notés -.*

Aucune différence significative n'est observée entre les valeurs des débits d'échantillonnage obtenues pour les deux types d'exposition au degré de confiance de 95 %. D'après les résultats de ces expositions, le tube Radiello peut donc être utilisé dans des atmosphères complexes en COV, sans modification notable du débit d'échantillonnage pour le benzène.

### **8.3. Effet du niveau de concentration et des paramètres météorologiques (température et humidité)**

Des séries de 7 échantillonneurs Radiello ont été exposées pendant 7 et 14 jours à deux conditions "extrêmes" choisies pour estimer les valeurs maximale et minimale du débit d'échantillonnage du benzène (étendue de variation du débit d'échantillonnage). Ces essais ont été réalisés dans la chambre d'exposition annulaire de l'Ecole des Mines de Douai (Pennequin-Cardinal, 2005). Le suivi des concentrations en BTEX à l'aide de prélèvements actifs sur cartouches de 24h ou 48h conformément à la norme CEN 16662-1 et couvrant l'ensemble de la période d'exposition. Ces conditions d'exposition couvrent des situations allant de 10 à 30 °C en température, 20 à 80 % en humidité relative et une large étendue des teneurs en BTEX (benzène: de 1 à 10 µg.m<sup>-3</sup>; toluène: de 3 à 33 µg.m<sup>-3</sup>; ethylbenzène: de 0,6 à 5,4 µg.m<sup>-3</sup>; m+p xylène: de 1,2 à 12 µg.m<sup>-3</sup>; o-xylène: de 0,7 à 6,5 µg.m<sup>-3</sup>). Le choix

des deux conditions “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. 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 (condition A). A l’inverse, la seconde condition de faible température (10°C), de bas niveau de concentration et de faible humidité relative (condition B) est choisi pour estimer la valeur la plus élevée du débit d’échantillonnage. Les résultats de ces essais en chambre d’exposition sont présentés dans le tableau 10.

**Tableau 10. Moyennes et écarts-types du débit d’échantillonnage du Radiello pour le benzène exposé sur des durées de 7 et 14 jours à des conditions extrêmes d’exposition.**

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

L'incertitude-type relative  $w_c$  due aux facteurs environnementaux (température, humidité et niveau de concentration) et à la répétabilité sur le débit d'échantillonnage est calculé par la formule suivante :

$$w_c = \frac{u(X_{\text{Environnement}})}{X_{\text{Environnement}}} = \sqrt{\left[ \frac{(x_{ij} - y_{ij})^2}{12} + \sigma_{\max}^2 \right]} \times \frac{100}{D} \quad [24]$$

Avec :

—  $x_{ij}$  : la moyenne des débits d'échantillonnage obtenus pour les essais dans les conditions A (ml/min),

—  $y_{ij}$  : la moyenne des débits d'échantillonnage obtenus pour les essais dans les conditions B (ml/min),

—  $\sigma_{\max}$  : 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 une durée d'exposition de 7 jours, la valeur de référence sera de 27,9 ml/min. Une valeur plus faible de 26,8 ml/min (valeur proposée par la Fondation Salvatore Maugeri) sera considérée comme référence pour les expositions de 14 jours.

Les résultats de ces calculs d'incertitude-type sur le débit d'échantillonnage sont donnés dans le tableau 11.

**Tableau 11 : Incertitude-type sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux et à la répétabilité**

Durée d'exposition (jour)	Débit d'échantillonnage moyen maximal $x_{ij}$ (ml/min)	Débit d'échantillonnage moyen minimal $y_{ij}$ (ml/min)	Ecart-type maximum des débits d'échantillonnage obtenus dans les deux conditions extrêmes $\sigma_{\max}$ (ml/min)	Incertitude-type relative sur le débit d'échantillonnage due aux facteurs environnementaux et à la répétabilité $w_c$ (%)
7	33,3	25,25	1,7	10,35
14	35,5	14,3	1,0	23,15

## Conclusion

Ce rapport contient des données relatives à des essais réalisés en laboratoire par l'EMD pour l'application du Guide d'Utilisation Technique (GUT) « Estimation des Incertitudes » concernant la mesure du benzène à l'aide du tube Radiello (code 145). L'ensemble des essais prévus dans la norme européenne et dans le GUT pour déterminer les différentes composantes de l'incertitude ont été effectués. Ces éléments sont utiles pour mener à bien un calcul d'incertitude sur la mesure du benzène à l'aide du tube Radiello selon la méthodologie proposée dans le GUT. Ils informent l'ensemble des champs du calcul d'incertitude.

## Références bibliographiques

Cocheo, V., C. Boaretto et L. Zaratini. BTX sampled at high and constant uptake rate by means of radiello and thermal desorbed. *Air quality in Europe : challenges for the 2000s, Venice, may 19-21 (1999)*.

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).

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.

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.

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)*.